



**Aditivos de procesamiento en el
conformado de estructuras porosas:
relevancia de la sinergia partícula-gel**

Memoria presentada por:

Esther Molero Romero

Para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dra. Begoña Ferrari Fernández

Dr. Antonio Javier Sánchez Herencia



Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC)

Madrid, 2016

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) y ha sido desarrollada en el marco de los objetivos de los siguientes proyectos:

MULTIMAT Challenge: Materiales Multifuncionales para retos de la Sociedad: S2013/MIT-2862



MITICO: Diseño de microestructuras y microarquitecturas metal-cerámica por técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas MAT2012-38650-C02-02.



La estancia de investigación realizada en el extranjero ha sido financiada por el programa JECS Trust de la Sociedad Europea de Cerámica (ECERS). El autor agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y a la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) por permitir la realización de esta memoria.

Esta memoria de tesis doctoral cumple con los requisitos necesarios para obtener la mención internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Autónoma de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (BOE nº 35 de 28 de enero de 2011, páginas 13909-13926). La presente memoria de tesis doctoral ha sido informada por dos doctores que pertenecen a Instituciones de Educación Superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dra. Isabel Gonzalo-Juan

Institución: Technische Universitat Darmstadt, Alemania

Dr. Jesús González Julián

Institución: Institute for Energy and Climate Research (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, Alemania

A mis padres y hermanas

A Javi

Agradecimientos / Acknowledgements

Esta tesis no hubiese sido posible sin la ayuda de todas las personas que han contribuido y ayudado a la realización de la misma. En primer lugar me gustaría agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Begoña Ferrari y el Dr. Javier Sánchez-Herencia, por su dedicación, ilusión y la confianza puesta en mí desde un primer momento. Muchas gracias por el tiempo que me habéis dedicado, por todo lo que he aprendido de vosotros. Por el buen ambiente que habéis creado en el grupo, por esas celebraciones con cañas y copas de princesa. En especial a Begoña por las conversaciones compartidas y por animarme siempre con los pompones sacando lo mejor de mí.

A la Prof. Carmen M^a Casado del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid por aceptar la tutela de esta tesis.

Thanks to Paolo Colombo for accepting my profitable stay at the department of Industrial Engineering at the University of Padova, and especially Lis and Hamada, for the help received and for making my stay enjoyable.

A la Prof. Elena Gordo de la Universidad Carlos III de Madrid por estar siempre dispuesta a ayudarme, y a todo el grupo de Tecnología de Polvos (GTP) por hacerme sentir como uno más los días que he pasado allí.

A la Prof. Antonia Pajares, al Prof. Pedro Miranda y al Dr. Hugo Perera de la Universidad de Extremadura, por toda la ayuda y el tiempo dedicado en enseñarme a utilizar el Robocasting, así como en la interpretación de los resultados obtenidos.

Gracias a la Dra. Berta Moreno y la Dra. Eva Chinarro, por sus enseñanzas durante mi primer contacto en el mundo de la investigación, así como su buena disponibilidad para la discusión y el análisis de resultados.

A la Dra. Carmen Gómez- Guillén y a la Dra. Pilar Montero del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos (ICTAN-CSIC) por todo el apoyo recibido para la realización de los ensayos oscilatorios.

A la Dra. Carmen Baudin, por la ayuda recibida para el análisis de los datos de propiedades mecánicas y su buena apreciación de los mismos.

Gracias a toda la gente de Noricum, en especial a la Dra. Viviana Ramos, la Dra. Ana Civantos y la Dra. Laura García por la realización de los ensayos biocelulares, su disponibilidad, así como la ayuda recibida para la discusión de los resultados obtenidos.

A la Dra. Nuria Vilaboa y la Dra Laura Saldaña del Hospital la Paz por la realización de las medidas de viabilidad celular y el análisis de los datos obtenidos.

Por su buena dedicación al trabajo durante su estancia en el ICV y por los buenos ratos compartidos agradecer a la Dra. Frantiska Frajkorova y Dña. Caterina Chirico.

A todo el personal del ICV, por lo que he me han enseñado y he aprendido trabajando aquí, además de por el buen ambiente de trabajo. Gracias en especial a Luque, Fernando, Sara, Carmen, Cristina, David... A Chelo (nuestro salvavidas administrativo) por ayudarme y solucionarme siempre todo el papeleo con la mejor de las sonrisas. A Paloma por estar siempre pendiente de que todo salga bien, y por supuesto, mis compañeros de despacho: Benito, Yhasmin, Monica, Nerea, Juli (cantante y animador oficial del ICV), y de otros que, aunque ya se fueron del instituto, conservo su recuerdo y amistad.

Gracias a nuestro grupo de investigación "Tailoring through Colloidal Processing", por estar siempre ahí cuando se les necesita, Sandra y Maria por vuestra buena disponibilidad a pesar del poco tiempo que coincidimos. A la Dra. Yolanda Castro, Juan, Ana, Zoilo, Miguel, Carlos, es un placer trabajar con vosotros. Pero que decir del eje del mal...nada hubiese sido igual sin vosotros chicos, sin aquel amago de abandono en la cuneta camino a las famosas cruces de Córdoba.

Quiero dar las gracias en especial a mis chicas, Laura y Sonia, por los grandes e inolvidables momentos compartidos. Agradeceros el estar siempre pendiente y ver lo positivo de todas las cosas, no os preocupéis chicas que tenemos pendiente una buena celebración para culminar todo este esfuerzo! Ya sabeis, a por nuestro objetivo!

Gracias a todos mis amigos del pueblo, de la Universidad, de Córdoba, por ser de esas personas que dan sentido a la vida. No hace falta decir nombres porque ellos saben quienes son! Gracias a mi compis del chupi-piso: Ali (esos bonitos toques en la presentaciones) y Ana, por su amistad y por hacerme sentir siempre como en casa.

Por supuesto muchas gracias a toda mi familia, en especial a mis padres, hermanas, por creer siempre en mí y por su apoyo incondicional durante toda mi vida. Y como no a la pequeña Delia, porque con solo verle su carita me hace sentir feliz. Por su puesto también a la memoria de mis abuelos, que tan orgullosos estarían de mi.

Por último, a Javi, por todo esos fines de semana en Madrid, por su paciencia, por estar siempre ahí cuando lo he necesitado y por sacarme una sonrisa y hacerme olvidar todo.

A todos, muchas gracias!

Índice

Resumen y Objetivos	1
Summary and objectives.....	4
1 Introducción.....	9
1.1 Procesamiento Pulvimetalúrgico.....	9
1.2 Conformado Coloidal	10
1.3 Dispersión y Estabilidad de Suspensiones	13
1.4 Potencial Zeta y Reología.....	20
1.4.1 Potencial Zeta.....	20
1.4.2 Reología	21
1.4.3 Estimación del Empaquetamiento Máximo	29
1.5 Procesos de Conformado Vía Húmeda.....	31
1.6 Conformado de Estructuras Macroporosas.....	34
1.7 Aditivos de procesamiento: Gelificación.....	46
1.7.1 Polisacáridos	48
2 Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización	69
2.1 Caracterización de los polvos de partida	69
2.1.1 Superficie específica.....	69
2.1.2 Densidad	70
2.1.3 Tamaño de partícula.....	70
2.1.4 Diámetro BET	71
2.1.5 Factor de aglomeración	71
2.1.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	71
2.1.7 Materiales de partida	72

2.2	Procesos de conformado y protocolos de preparación de las suspensiones	77
2.2.1	Capas por inmersión	77
2.2.2	Porosos por réplica de esponjas de poliuretano	80
2.2.3	Conformado por vertido y Gelificación térmica de suspensiones	81
2.2.4	Conformado por vertido de una emulsión	85
2.2.5	Conformado por moldeo robotizado	88
2.2.6	Conformado por EPD	93
2.3	Sinterización	98
2.4	Caracterización de suspensiones	98
2.4.1	Potencial zeta	98
2.4.2	Caracterización reológica	99
2.5	Caracterización Térmica	102
2.5.1	Análisis térmico diferencial con termogravimetría simultánea (ATD-TG)	102
2.5.2	Análisis Dilatómetro	103
2.6	Caracterización de los materiales	103
2.6.1	Densidad aparente de la pieza	103
2.6.2	Isotermas de Adsorción-Desorción de N ₂	104
2.6.3	Porosimetría por intrusión de Hg	104
2.6.4	Análisis microestructural y análisis de imagen	105
2.6.5	Propiedades mecánicas y tribológicas	105
2.6.6	Propiedades eléctricas	109
2.6.7	Ensayos de citocompatibilidad	110

3	Estabilizantes.....	119
3.1	Estabilizantes para HA	120
3.2	Estabilizantes para Ti / TiH ₂	130
3.2.1	Titanio.....	130
3.2.2	Hidruro de Titanio	135
3.3	Estabilizantes para Ni-YSZ.....	137
4	Aglomerantes para el conformado de materiales porosos.....	145
4.1	Conformado de una capa de Ti por Inmersión	145
4.2	Conformado de Esponjas de Ti como réplica de una exo-plantilla de poliuretano	151
4.3	Conformado de Espumas con estructuras reforzadas a partir de emulsiones... ..	157
4.3.1	Obtención de las fases MAX Ti ₃ SiC ₂	158
4.3.2	Resistencia al desgaste del material compuesto denso.....	167
4.3.3	Preparación de Emulsiones y Conformado de Espumas de Ti reforzadas.	169
5	Gelificantes sin interacción específica con la partícula para el conformado de materiales porosos.....	181
5.1	Preparación de suspensiones de alto contenido en sólidos.	185
5.2	Reología de las suspensiones con MC	186
5.3	Bioestructuras porosas de Ti: Diseño experimental	194
5.3.1	Diseño experimental.....	208
5.3.2	Estudio de la porosidad	215
5.4	Bioestructuras porosas de Hidroxiapatita.....	218
5.5	Electrocatalizadores de Ni-YSZ	237
5.5.1	Propiedades eléctricas	249

6	Gelificantes con interacción específica con la partícula	259
6.1	Adición de gelificantes con interacción específica con la partícula en tintas de Ti para Moldeo Robotizado	260
6.2	Adición de gelificantes con interacción específica con la partícula en suspensiones de HA para Deposición Electroforética	282
	Conclusiones	301
	Conclusions	306

RESUMEN Y OBJETIVOS

Resumen y Objetivos

La pulvimetalurgia (PM) es la técnica más empleada en el procesamiento de materiales metálicos, y consiste en la formación de un compacto con una forma y tamaño definido, mediante la compactación de polvos, y posterior consolidación mediante un proceso de alta temperatura (sinterización). Actualmente, la PM hace frente a diferentes desafíos, como son la mejora de las características físico-químicas de los polvos con objeto de fabricar microestructuras controladas con mejores propiedades, o el desarrollo de nuevas técnicas de conformado que permitan el procesamiento de piezas complejas mediante procesos de compactación simple.

En este sentido, las técnicas de compactación de polvos de naturaleza inorgánica, son objeto de desarrollo continuo dentro del procesamiento cerámico. De forma convencional, la cerámica técnica se procesa utilizando tecnologías de polvos, bien sea en seco o en húmedo. Son los métodos de procesamiento vía húmeda, o a partir de suspensiones, los que en las últimas décadas han permitido fabricar piezas con formas y microestructuras complejas, e incorporar nanoestructuras u otro tipo de materiales (polímeros y metales) a las piezas cerámicas. El auge del procesamiento coloidal en cerámica se debe al extraordinario avance experimentado por el conocimiento de la química coloidal, y en especial, la posibilidad que la nanotecnología ofrece al estudio in situ de las fuerzas de interacción partícula-partícula en un medio líquido, dentro del rango de los nNewtons.

Esta memoria recoge el trabajo de investigación desarrollado con objeto de proponer una alternativa en la fabricación de estructuras complejas de materiales metálicos, cerámicos y materiales compuestos metal-cerámica (o cermets), basada en el procesamiento coloidal de suspensiones monofásicas o compuestas por gelificación. Aunque el procesamiento coloidal se aplica raramente en metales, debido a su elevada densidad y alta reactividad superficial, la posibilidad de procesar partículas metálicas de menor tamaño ($< 20 \mu\text{m}$) para afinar la microestructura, hace que éstas técnicas sean interesantes en el ámbito de la PM.

Sea cual sea el diseño microestructural propuesto (materiales compuestos, porosos, laminados, etc.), existen diferentes métodos de procesamiento coloidal para abordar la fabricación de piezas con la menor cantidad de defectos posibles. La clasificación más utilizada actualmente está relacionada con la manera de dar forma a la pieza. Así tenemos las tecnologías en las que es necesario el uso de un molde para conformar la

pieza, y los métodos de manufactura aditiva, en los que las piezas se imprimen con una forma prediseñada digitalmente. Estas últimas técnicas se denominan en la bibliografía anglosajona técnicas de Prototipado Rápido o de Forma Libre (*Rapid Prototyping* o *Free Forming*). Sin embargo, todas estas tecnologías confluyen en la necesidad industrial de fabricar piezas de formas definidas, similares en forma al material final (*Near-Net-Shaping Technologies*), para evitar las costosas y caras etapas de mecanizado. Y en todas ellas se implementa el desarrollo ingenieril de impresoras y moldes, con la formulación de una suspensión de partículas químicamente estable, y físicamente diseñada para cumplir unos requisitos estrictos de flujo y/o estanqueidad.

El trabajo realizado ha tenido como objetivo el estudio y desarrollo de suspensiones de polvo comercial de Titanio (Ti), Hidruro de Titanio (TiH₂), Hidroxiapatita (HA) y la mezcla de Níquel (Ni) y Circona estabilizada con Itria (YSZ), en la fabricación de estructuras porosas de Ti, HA y Ni-YSZ, con tamaño de poro en el rango de las micras (>10 μm). Por una parte, la propuesta de investigación incide en la validación de los diferentes métodos de procesamiento, al utilizar cerámicas y metales ligeros (HA, TiH₂ y Ti) y pesados (Ni y YSZ). Por otra parte, la investigación se ha centrado en el uso de una familia de aditivos de procesamiento, como son los derivados hidrosolubles de la celulosa (Metilcelulosa, MC, y Carboximetilcelulosa, CMC), y en la descripción del rol que cumplen como espesantes y/o gelificantes térmicos en las diferentes suspensiones y técnicas utilizadas para fabricar estructuras porosas. A modo de comparación, se ha utilizado también como gelificante, una Gelatina (GN) de origen animal con menor fuerza de gel que la MC y la CMC.

Sobre la base de lo anterior, los objetivos parciales y los retos planteados en este trabajo de investigación, se pueden resumir de la siguiente manera:

1. La optimización de la densidad final de las piezas de Ti, HA y Ni-YSZ, a partir de la selección de un agente estabilizador que proporcione un grado de empaquetamiento máximo de las partículas, en los compactos obtenidos a partir de suspensiones de elevado contenido en sólidos. El reto propuesto es mantener un esqueleto denso en la estructura porosa final de estos materiales.

2. El estudio del rol de la MC como espesante en técnicas, como la inmersión y el espumado, para procesar estructuras macroporosas de Ti. Creemos que el reforzamiento mecánico de las estructuras porosas de Ti sigue siendo un reto, de cara a su aplicación en entornos abrasivos, ya sea en automoción o en biomedicina.

3. El estudio del rol de la MC como agente gelificante (térmico) sin interacción específica con las partículas en suspensión. Proponemos el desarrollo y validación de una nueva forma de procesar estructuras con macroporosidad aleatoria, basada en la estabilización de las burbujas de gas en la red de un gel formado a partir de una suspensión de alto contenido en sólidos. El reto consiste en generalizar la técnica de porcesamiento propuesta. En este sentido hemos fabricado bio-estructuras de Ti y HA, así como electro-catalizadores de Ni-YSZ.

4. El estudio del rol de la CMC y GN como agentes gelificantes (térmicos) con interacción específica con las partículas en suspensión. Las altas restricciones reológicas de las suspensiones y tintas en los procesos de manufactura aditiva (tales como robocasting y deposición electroforética), hace que el gelificante utilizado necesariamente tenga que interactuar con las partículas en suspensión. El aumento de la sinergia gel-partícula propicia la formación de un gel fuerte, que mantiene la forma de la pieza durante la impresión y / o la deposición de los materiales.

Summary and objectives

The Powder Metallurgy (PM) is the most commonly used technology in metal powder processing. It consists on the manufacture of bulk pieces tailored in shape and size through the compaction of powders followed by the consolidation through a thermal treatment (sintering). Nowadays, the PM is facing challenges mainly addressed to control the manufacture of microstructures with better properties or to build complex samples. All these issues are strongly based on the improvement of the physico-chemical features of the powders.

Conventionally, the technical ceramics are processed using powder technologies, whether dry or wet, being the colloidal processing techniques which allow the most reliable manufacturing of pieces in complex shapes or composites (i.e. nano/microstructures, ceramic/metal or ceramic/polymer microstructures). The success of colloidal techniques are based on the extraordinary progress experienced by colloidal chemistry knowledge, especially due to the *in situ* studies of particle-particle interaction forces in liquid media within the nanometric range.

This thesis is aimed to propose an alternative to the manufacture of porous structures of metallic, ceramic and metal-ceramic materials, based on the colloidal processing of multi-phase suspensions. Although, colloidal processing is rarely applied to metals, due to their high density and superficial reactivity, the capability to process by colloidal methods small metallic particles (under 20 microns) for the final microstructure refinement, makes these techniques interesting for the PM.

Independently on the microstructural design proposed (e.g. composite, porous or laminated materials), there are different methods of colloidal processing to carry out the fabrication of bulk parts reducing defects as possible. The most recent classification for these techniques is related to the shaping with or without a mould. The techniques for shaping without a mould are known as Additive Manufacturing methods (Rapid Prototyping or Free Forming), and through them the pieces are printed out with a predetermined shape digitally designed. Nevertheless, new technologies should satisfy the industrial needs, where well defined and final shapes are manufactured (Near-Net-Shaping-Technologies) in order to avoid the expensive steps of mechanizing. The engineering development of printers and moulds are implemented in all those techniques, with the formulation of chemically stable particle suspensions, physically designed to fit the strong requirements of flux and/or tightness.

The goal of this work is the study and development of commercial powder suspensions of titanium (Ti), titanium hydride (TiH₂), hydroxyapatite (HA) and the mixture of nickel (Ni) and zirconia full-stabilized with Itria (YSZ), in the manufacturing of porous structures of metal (Ti), ceramic (HA), and cermets (Ni-YSZ, Ti-TiC-Ti₃Si₂C), with a porous size within the range of microns (less than 10 μm). On one hand, we propose the validation of different processing methods using light (HA, TiH₂ and Ti) and heavy (Ni and YSZ) ceramics and metals. On the other hand, the research has been focused on the use of a family of processing additives, such as cellulose water-soluble derivatives (metilcellulose, MC and carboxymethylcellulose (CMC)), and on the description of the role played as thickening and/or thermal gelling agent in different suspensions and shaping techniques used for the manufacture of porous structures. To level the gel strength in the processing of pieces by thermal gelling, Gelatine (GN) has also been employed as gelling agent.

On basis of the above, partial objectives-challenges of this research work can be summarised as it follows:

1. The optimization of the final density of bulk pieces made of Ti, HA and Ni-YSZ through the selection of the stabilizer agent which provides the maximum packing degree of compacts, obtained from high solid loading suspensions. The challenge of this task is to maintain a dense skeleton in the final porous structure.

2. The study of the role of MC as a thickener in techniques such as dipping and foaming, to process Ti macroporous structures. We believe that the reinforcement of porous Ti structures for its application in abrasive environments is still challenging either in automotive or biomedical fields.

3. The study of the role of MC as a thermal gelling agent without specific interaction with the particles in suspension. We propose the development and validation of a new approach to process random macroporous structures based on the stabilization of gas bubbles by thermal gelling of a high solid content suspensions. The challenge is to generalize the proposed technique. In this sense we have manufactured Ti and HA biostructures as well as Ni-YSZ electro-catalysers.

4. The study of the role of CMC and GN as thermal gelling agents with specific interaction with the particles in suspension. The high rheological restrictions of the suspensions in additive manufacturing processes (such as robocasting and electrophoretic deposition), makes the gel necessarily have to interact with the

inorganic particles, increasing the synergy gel-particle to form a stronger gel, to hold the shape of the piece during printing and / or deposition of the materials.

CAPÍTULO 1

Introducción

1 Introducción

1.1 Procesamiento Pulvimetalúrgico

La pulvimetalurgia (PM) reúne gran parte de las técnicas más empleadas en el procesamiento de materiales metálicos. Consiste en la formación de un compacto metálico con una forma y tamaño definido, mediante la compactación de polvos (conformado), que posteriormente se consolida mediante un proceso de alta temperatura (sinterización) [1], [2].

Con respecto a otros métodos de procesado de metales convencionales, como son el colado o el fundido, la PM se caracteriza por la obtención de piezas con geometría similar a la final (tecnología “near-net-shape”), reduciendo así la necesidad de operaciones de mecanizado, y por tanto los costes en la producción a gran escala [3].

En PM existen diferentes técnicas de procesamiento, que en líneas generales pueden dividirse en función del tipo de polvo o materia prima utilizada: las técnicas utilizadas con mezclas de polvo elemental (BE, blended elemental powders) y las técnicas que parten de polvos prealeados (PA, prealloyed powders) [4], [5]. Si bien las aleaciones finales obtenidas mediante estos dos enfoques presentan la misma composición final después de la sinterización, ambas presentan un comportamiento diferente en las etapas previas (almacenamiento, compactaciones e incluso la misma etapa de sinterización). Normalmente, las técnicas que parten de mezclas de polvo elemental (BE) siguen una ruta convencional, es decir, prensado y sinterización. Esta técnica resulta ser la vía más económica, especialmente si pueden evitarse post-procesados, ya que permiten obtener materiales con forma casi final. ([6]–[9]. Por el contrario, muchos polvos prealeados presentan poca fluencia y baja compresibilidad, por lo que no pueden conformarse en una prensa uniaxial, debido en muchas ocasiones a su morfología esférica y a la dureza intrínseca del polvo, que dificulta la deformación plástica, y que incluso evidencia recuperaciones elásticas al retirar la presión. Por ello, se necesitan técnicas de procesamiento más sofisticadas, como son la compactación isostática en frío (CIP), el prensado isostático en caliente (HIP), el moldeo por inyección (MIM), etc.[10], [11].

A pesar de las ventajas que presenta la PM, los desafíos que aún tiene que superar van, desde la mejora de las características físico-químicas de los polvos de partida, para obtener una microestructura controlada, con miras a mejorar sus propiedades

mecánicas, hasta el desarrollo de nuevas técnicas de conformado para la obtención de piezas con forma compleja mediante procesos de compactación simples.

Además de las rutas de prensado y el conformado plástico (del tipo MIM), en el conformado de polvos existe una tercera alternativa, y es el conformado a partir de suspensiones [12]–[14]. Esta ruta está ampliamente desarrollada para materiales cerámicos, y muy poco explorada en metales. En este grupo de técnicas, los polvos se dispersan en un líquido, con el fin de obtener una mezcla homogénea y estable. Posteriormente el medio de suspensión es eliminado durante la etapa de compactación. Entre las ventajas que presenta el conformado a partir de suspensiones o conformado coloidal, frente a la tecnología en seco o plástica, está la elevada homogeneidad que alcanzan las mezclas de polvos en húmedo, que propicia la obtención de compactos con un reparto uniforme de los materiales de partida. Esta ruta vendría, por ejemplo, a mejorar las propiedades de aleaciones o materiales con fases dispersas, obtenidas por mezclado del polvo elemental [15]–[17]. Otra ventaja es los escasos o cuasi-nulos requerimientos morfológicos del polvo, para su procesamiento por técnicas coloidales. Actualmente, estas técnicas no precisan de polvos con un tamaño, forma o naturaleza concreta, es decir, pueden aplicarse con mayor o menor dificultad a prácticamente todo tipo de partícula. Y por último, las técnicas coloidales permiten la fabricación no solo de piezas con forma compleja, sino también de microestructura compleja, como laminados, materiales con función gradiente, estructuras porosas, porosos jerarquizados, etc. Dentro del procesamiento cerámico, el conformado coloidal ha experimentado un tremendo avance en las últimas décadas, y actualmente su elevadísimo grado de control, hace posible su transferencia a la PM.

1.2 Conformado Coloidal

La cerámica ha sido procesada por rutas coloidales desde hace milenios, pero es en el siglo XX cuando se establecieron los conceptos básicos del procesamiento cerámico, demostrándose las importantes relaciones que existen entre la estructura, las propiedades y las variables del proceso.

En los años 80 se consolidó la ciencia del procesamiento cerámico, cuyo objetivo es controlar la secuencia de etapas que rigen el proceso de cara a minimizar el número y tamaño de los defectos, ya que éstos provocan la disminución de propiedades del material.

El procesamiento cerámico se define como el conjunto de operaciones por medio del cual se obtiene una pieza con la forma y estructura deseada a partir de uno o varios polvos de partida. La secuencia típica es la siguiente: en primer lugar se procede al acondicionamiento de los polvos, como pueden ser un tratamiento de molienda, mezclado, filtración, lavado, etc. A continuación se sigue con el conformado de los mismos, el cual puede ser realizado de tres formas diferentes, por medio de prensado, por moldeo plástico o por suspensiones. Y por último, se procede a la sinterización del material por medio del cual se adquieren las propiedades finales.

En la figura 1.1 se muestra la secuencia típica de fabricación de un material cerámico.

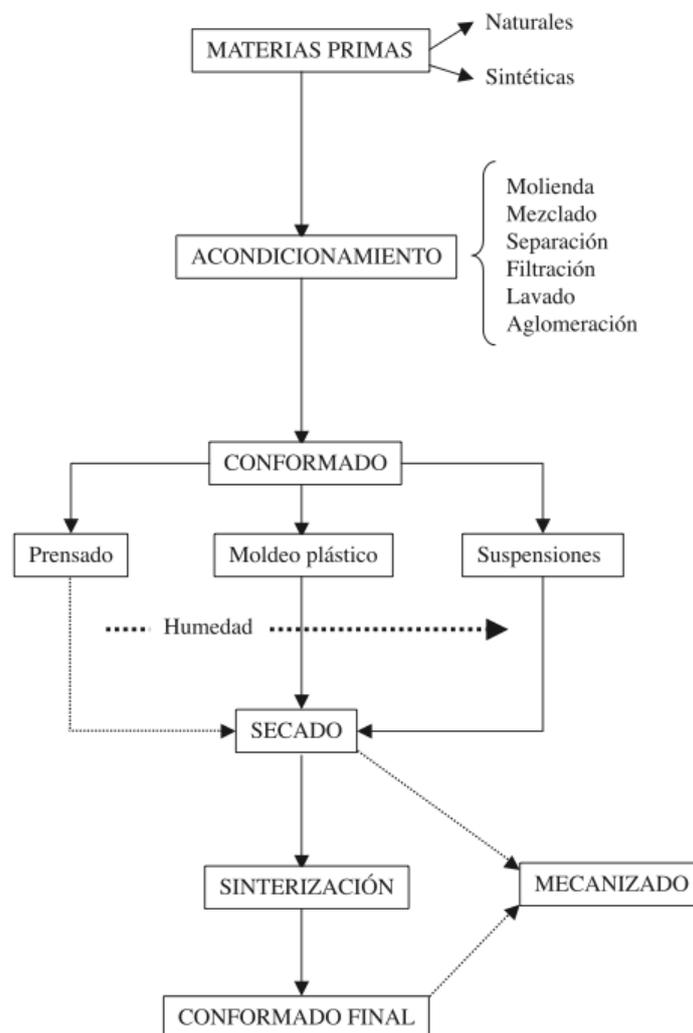


Figura 1.1 Esquema de las etapas típicas del procesamiento cerámico[18]

Durante cada una de estas etapas se pueden introducir heterogeneidades y defectos, los cuales durante la etapa de densificación y desarrollo microestructural darán lugar a

inhomogeneidades en la pieza final provocando una disminución de propiedades del material. Por ello, es necesario un estricto control de cada una de las etapas que rigen el proceso de cara a minimizar el número y tamaño de los mismos.

El procesamiento coloidal aplicado a materiales cerámicos se ha utilizado desde el inicio de la alfarería, pero no es hasta la década de los 80 cuando se produce un tremendo auge el cual está motivado por la perspectiva científica que se le dio al proceso, que hasta entonces presentaba conceptos más del tipo ingenieril [19], [20].

Es a partir de ahí, cuando varios autores establecieron diferentes conceptos y mejoras a dicho proceso. Por ejemplo, Bowen y col. propusieron trabajar con suspensiones monodispersas sin ningún aditivo para lograr una microestructura homogénea. Esta metodología presentaba algunas limitaciones ya que el comportamiento reológico de las suspensiones debía presentar cierta plasticidad y esto no ocurría con ciertos materiales, ni con algunas morfologías. [21]. Por ello, posteriormente F.F. Lange y col. ajustaron las condiciones de dispersión y señalaron la importancia del tamaño y morfología de los polvos, estableciendo el uso de aditivos y sus interacciones con las superficies cerámicas [22]. A finales de esta década, Cesarano y col. concluyeron que era necesario un valor de carga superficial en las partículas para asegurar la estabilidad de la suspensión, ya que no era suficiente con la estabilidad propiciada por efecto del electrolito [23]. Estos autores propusieron un modelo en el cual la carga de la superficie de una partícula se define como un balance de sitios positivos y negativos en su superficie.

A partir de todas estas teorías, se concluyó que mediante el control de las fuerzas de interacción desarrolladas entre las partículas en suspensión, se consigue una mejora de la uniformidad del material sinterizado, así como de sus propiedades.

El procesamiento coloidal parte de una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento de las distintas fuerzas de interacción que pueden ocurrir en el seno de la misma. Una suspensión no solo es un conjunto de partículas que interactúan entre sí, sino que además existen otras posibles interacciones como son las que ocurren entre la partícula y el disolvente y las de disolvente-disolvente.

El planteamiento científico del estudio de la química coloidal de las suspensiones, ha permitido que en el procesamiento coloidal se establezca el armazón teórico para comprender la naturaleza de las fuerzas de interacción entre partículas en suspensión, así como las técnicas adecuadas para medirlas y controlarlas, con el fin último de obtener piezas con el menor número posible de defectos.

1.3 Dispersión y Estabilidad de Suspensiones

La estabilidad de una suspensión viene definida por la energía neta de interacción entre las partículas y, entre las partículas y el medio [24], [25], y está constituida por dos términos opuestos. Por un lado, existe una energía potencial de atracción de tipo van der Waals (V_{vdw}), y por otro lado se encuentra la energía potencial derivada de diferentes fuerzas de repulsión. Estas últimas aúnan las fuerzas de interacción electrostática entre superficies cargadas con el mismo signo (V_{el}), las existentes entre las partículas con aditivos adsorbidos en la superficie (V_{es}) y las ocurridas entre las moléculas en el medio de dispersión (V_{els}). Así, el potencial de energía total de interacción interparticular se puede definir según las ecuaciones 1.1 y 1.2.

$$V_{total} = V_{atracción} + V_{repulsión} \quad (\text{ec 1.1})$$

$$V_{total} = V_{vdw} + V_{el} + V_{es} + V_{els} \quad (\text{ec 1.2})$$

A continuación se describen de forma breve las fuerzas coloidales descritas en la bibliografía, que afectan de forma relevante al flujo de la suspensión, y con ello al procesamiento/empaquetamiento de partículas cerámicas o metálicas.

Las fuerzas atractivas o **Fuerzas de van der Waals** se deben a dipolos instantáneos que se forman a partir de fluctuaciones en la distribución de la carga electrónica en las partículas. Son fuerzas débiles que adquieren especial relevancia en distancias cortas. Las **Fuerzas de Repulsión Electrostática (V_{el})** junto con las fuerzas de van der Waals, constituyen la teoría de la doble capa eléctrica o DVLO establecida por Derjaguin y Landau [26] en 1941 y Verwey y Overbeed [27] en 1948. Esta teoría establece que cuando una sustancia se introduce en un medio polar, se carga superficialmente mediante procesos de ionización y/o adsorción de iones. Para mantener la electroneutralidad del sistema, se forma una doble capa iónica que contrarresta la carga (capa rígida o de Stern). Esta capa puede no ser suficiente para balancear electroquímicamente la carga de la partícula, por lo que se genera una segunda capa denominada capa difusa, la cual se asemeja a una nube de contra- y coiones (iones de signo contrario o igual al de la carga superficial de la partícula) que compensan la carga de la partícula (figura 1.3). El espesor de la doble capa es proporcional a la estabilidad coloidal del sistema, ya que cuanto mayor sea la doble capa, las fuerzas de repulsión prevalecerán en mayor medida sobre las de atracción, y las partículas permanecerán lejos unas de otras.

Por lo general, los óxidos cerámicos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.) en agua, o en disolventes hidroxilados como los alcoholes, sufren reacciones ácido/base de las especies hidratadas que se generan en la superficie, como indican las siguientes ecuaciones 1.3 y 1.4. El predominio de la especie reducida (MO^-) o la especie oxidada (MOH^+), depende de la electronegatividad del catión que forma la estructura y de su entorno atómico, es decir, de la estructura cristalina del óxido y de su reconstrucción superficial [28], [29]. Las especies no-oxídicas, como metales no nobles (Ni, Ti, Fe, Mo, etc.), nitratos o carburos (SiC , Si_3N_4 , TiCN , TiN , etc.) forman capas de pasivación en determinados rangos de pH. Al oxidarse superficialmente, el mecanismo de carga de estas partículas se asemeja al de los óxidos [30]–[33]. Por eso en este tipo de partículas, la electroneutralidad del sistema depende además de la forma en que preservan su estabilidad química. Por último, es importante mencionar el caso de los óxidos binarios y/o ternarios (la hidroxiapatita, HA, la circonita estabilizada con itria, YSZ, o los superconductores, i.e. YBCO, etc.), en los que la neutralización de la carga superficial de las partículas depende en gran medida de la potencial lixiviación de los cationes de su estructura [34]. Por lo general, los cationes de este tipo de materiales suelen ser multivalentes, y su permanencia en la estructura cristalina depende del pH del medio. La lixiviación de este tipo de cationes compromete el espesor de la doble capa iónica (la constricción) [35], y por tanto la estabilidad de la suspensión. De esta forma en estos sistemas también toma especial relevancia la estabilidad química de la partícula. Por todo ello, las fuerzas electrostáticas de interacción entre partículas, están condicionadas a su propia estabilidad química en el medio de suspensión. Y es dicha estabilidad química la que define la reactividad superficial entre partículas o con otras especies del medio, y con ello el desarrollo de las siguientes fuerzas de interacción repulsiva.



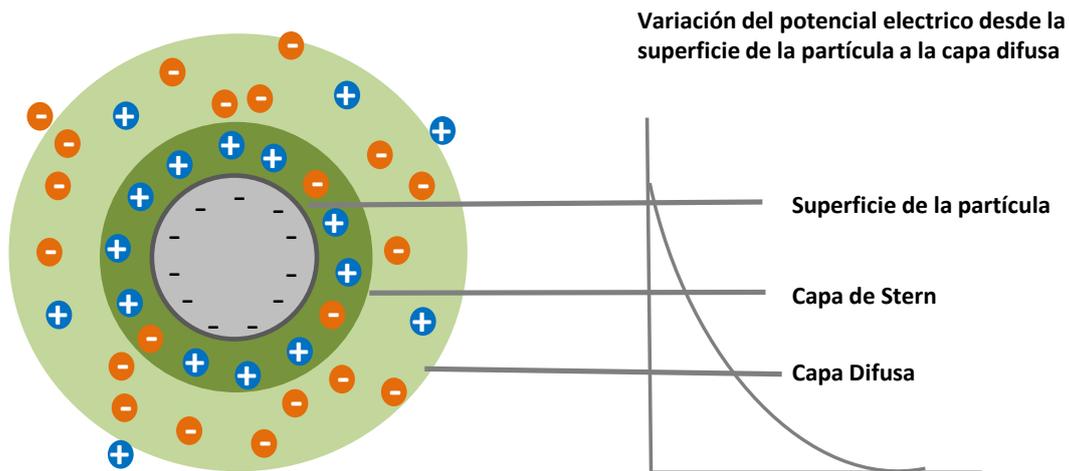


Figura 1.2 . Esquema de la doble capa eléctrica

La modificación superficial de las partículas en suspensión, mediante la adsorción de moléculas orgánicas y/o polímeros, genera otros dos tipos de fuerzas repulsivas. Atendiendo fundamentalmente al carácter de la especie orgánica adsorbida tenemos las Fuerzas Estéricas o Electro-estéricas. Las **Fuerzas Estéricas (V_{es})** están provocadas por la adsorción de polímeros sin carga, que impiden el contacto entre partículas. Estos polímeros pueden unirse a la superficie de los coloides de formas diferentes, i.e. adsorción puntual y/o multipunto (adsorción múltiple), adoptando además distintas conformaciones dependiendo de la naturaleza y estereoquímica de la cadena orgánica. Las **Fuerzas Electroestéricas (V_{els})** se deben a la adsorción de moléculas orgánicas o polímeros (polielectrolitos) capaces de ionizarse en función del pH del medio. Estas cadenas proporcionan fuerzas tanto estéricas como electrostáticas de repulsión. La conformación superficial de estas especies también depende de su naturaleza y estereoquímica, pero además de su estado de ionización o carga. Así, básicamente, pueden adquirir dos tipos de conformación, conformación estirada o *tail*, en la cual el polímero se encuentra altamente ionizado y por tanto las cargas de sus cadenas se repelen entre sí provocando una elevada repulsión electrostática, y conformación plegada o *train*, en la cual el polielectrolito está débilmente ionizado, sus cadenas sufren poca repulsión entre sí, y se encuentran replegadas sobre la superficie.

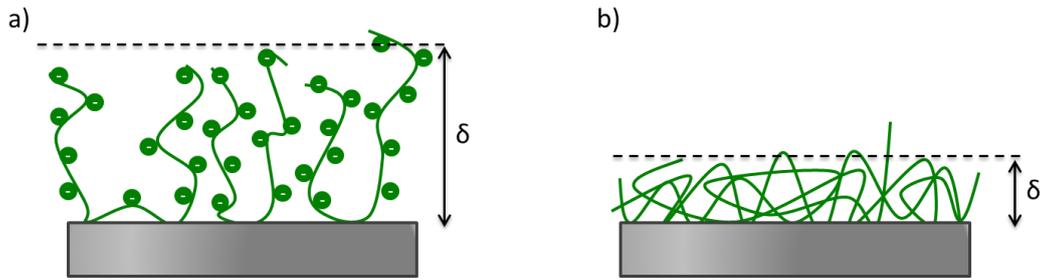


Figura 1.3 Esquema de las posibles conformaciones de polielectrolitos adsorbidos sobre superficies coloidales a) conformación tail b) conformación train [36]

El efecto de la modificación superficial de las partículas en el procesamiento de materiales cerámicos fue descrito en 1988 y 1989 por J. Cesarano y col. y F.F. Lange, [22] [23] respectivamente. Desde entonces la química coloidal fundamenta y soporta científicamente el desarrollo de las técnicas de procesamiento de materiales cerámicos mediante suspensiones, y ha sido objeto de un intensísimo estudio.

Controlando las condiciones de pH y fuerza iónica del medio líquido de suspensión (en definitiva las condiciones de estabilidad química del sistema), no solo podemos establecer la ionización del polímero y el estado electroquímico de la superficie del sólido inorgánico, sino que además podemos dirigir la interacción entre ambas especies (i.e. la adsorción superficial de la cadena orgánica sobre la superficie inorgánica), y articular de diferentes formas la conformación de un mismo polímero sobre la superficie de la partícula.

El control de la proporción entre las fuerzas electrostáticas y estéricas del sistema tiene una implicación significativa en la compactación de partículas [12][14][36]. El desarrollo de fuerzas de interacción con una fuerte componente electroestérica propicia la formación de un anillo espacial de exclusión de agua alrededor de las partículas, tanto mayor, cuanto más ionizada esté la cadena polimérica. Este anillo espacial se denomina volumen de exclusión de agua, y δ (en la figura 1.3) es el espesor estérico que lo determina. Como consecuencia la partícula aumenta su radio hidrodinámico. En el caso de partículas nanométricas, el incremento del radio hidrodinámico puede suponer hasta un 50% del radio de la partícula (dependiendo de la longitud de cadena del polielectrolito y su estado de ionización), por lo que un elevado efecto electroestérico de repulsión se convierte en un impedimento al flujo de la suspensión y en la compactación del material. En la última década se ha demostrado que, sea cual sea el tamaño de las partículas (del rango nano al micrométrico), reducir

el volumen de exclusión de agua, lejos de empeorar el empaquetamiento, lo mejora. En contra de las teorías clásicas que relacionan la estabilidad electrostática de la suspensión (elevada carga superficial y mínima viscosidad) con un elevado grado de empaquetamiento, los nuevos desarrollos coloidales muestran que no necesariamente un sistema con una elevada estabilidad electrostática (partículas con elevada carga superficial) propician las mejores condiciones de flujo en la suspensión, y menos aún optimizan la densidad en verde del material.

El predominio de unas u otras fuerzas repulsivas (interacción partícula-medio líquido) en los sistemas coloidales determinan el balance de los potenciales energéticos (Figura 1.4) de interacción entre partículas. Si se controlan estas fuerzas de interacción se pueden preparar suspensiones dispersas y/o estables que den lugar a elevadas densidades en verde. La figura 1.4 muestra un esquema de la evolución de la energía potencial en función de la distancia entre partículas en una suspensión. La figura ilustra el estado de las partículas en un sistema estable, un sistema coagulado y un sistema floculado. Estos son puntos singulares del estado de la suspensión que define este tipo de diagramas.

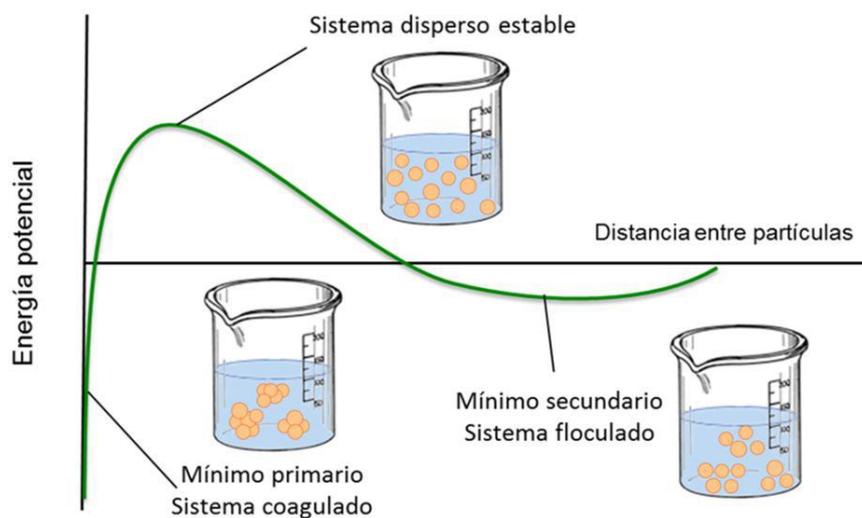


Figura 1.4 Estado de la suspensión en relación con la energía potencial [37]

La energía potencial de interacción partícula-partícula, y por tanto la estabilidad del sistema y su reología, está íntimamente relacionada con los mecanismos de estabilización utilizados. La Figura 1.5 muestra las curvas de energía potencial de las

partículas y un dibujo que pretende ilustrar el estado superficial de las mismas [38]. Los mecanismos de estabilización son:

1. **Mecanismo electrostático** (Figura 1.5 a) en el que predominan las fuerzas repulsivas electrostáticas generadas por el sistema doble capa. Esta estabilización presenta un mínimo primario, donde se produce la unión irreversible de partículas y las partículas **coagulan**, y un mínimo secundario, donde las partículas **floculan**, y se encuentran débilmente unidas. En este último punto la suspensión fluye con un hábito plástico, y puede llegar a dispersarse de nuevo.
2. **Mecanismo estérico** (Figura 1.5 b) en el que predominan las fuerzas repulsivas generadas por los polímeros sin carga adsorbidos en la superficie de la partícula. La aparición de un impedimento físico o estérico impide el contacto directo entre partículas, por lo que desaparece el mínimo primario o la zona de coagulación irreversible de la suspensión (ver diagrama de energía potencial en la figura 1.5b). Por tanto este mecanismo estabiliza la suspensión aun cuando la cantidad de partículas en suspensión sea elevada, y la distancia entre ellas muy corta.
3. **Mecanismo electroestérico** (Figura 1.5 c) debido a la fuerzas repulsivas generadas por la adsorción de moléculas orgánicas y polielectrolitos. Estos polímeros son capaces de ionizarse en el medio generando a la vez un impedimento físico y una repulsión electrostática, por lo que este mecanismo es una combinación de los dos mecanismos anteriores. Este es el mecanismo que más se ha utilizado en el conformado de materiales, ya que además de recubrir la superficie de las partículas evitando que se produzca el contacto físico entre ellas, y por tanto la coagulación del sistema, la presencia de moléculas orgánicas y/o polímeros cargados puede proporcionar elevada estabilidad electrostática, pero a consta de incrementar el radio hidrodinámico de la partícula al considerar el volumen de exclusión de agua.

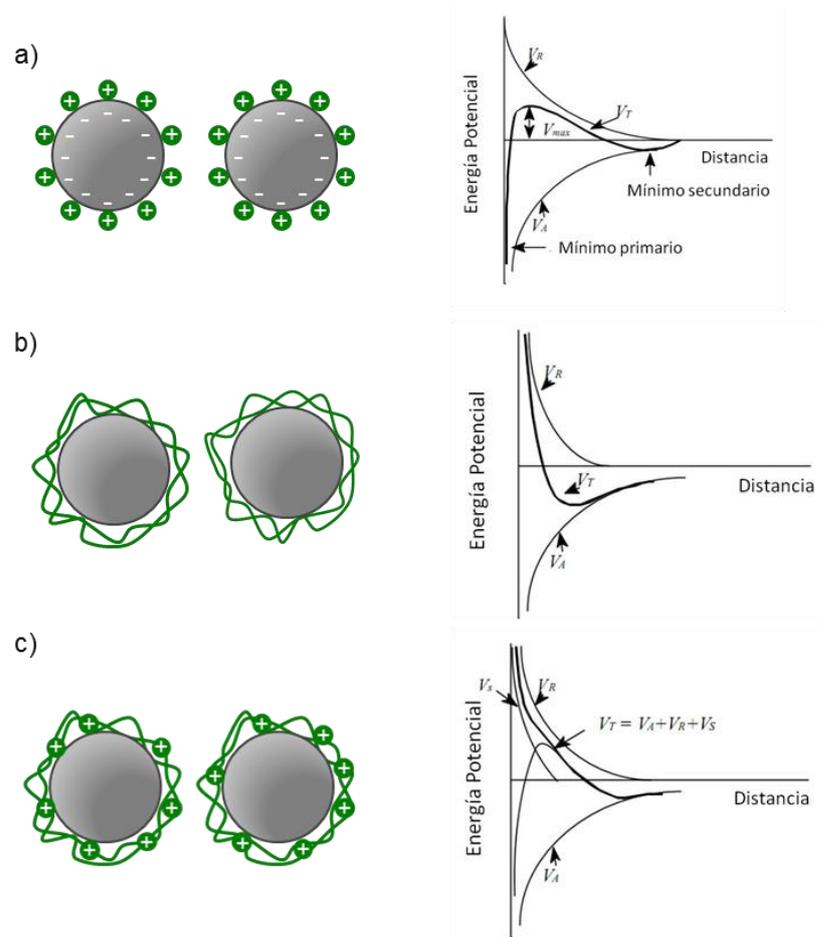


Figura 1.5 Mecanismos de estabilización de suspensiones [36]

En definitiva, queda de manifiesto la importancia del estudio y control de las fuerzas de interacción de las partículas con el medio de dispersión, a través de la manipulación de la carga superficial y/o la modificación de superficies por adsorción de polímeros o moléculas orgánicas. Como se desprende de comentarios anteriores, la interacción partícula-líquido juega un papel relevante en el desarrollo de las interacciones partícula-partícula, y en definitiva determinará la microestructura de la suspensión y su comportamiento reológico, así como el empaquetamiento durante la compactación del material.

Por ello, aunque el procesamiento coloidal se aplica raramente en metales debido a la elevada densidad y alta reactividad superficial que poseen, la posibilidad de procesar partículas finas para fabricar microestructuras a medida hacen que estas técnicas sean interesantes en el ámbito de la pulvimetalurgia. Además mediante estas técnicas, se asegura un alto grado de dispersión y homogeneización de los polvos, que sustituye los métodos clásicos de mezclas (turibula, molienda mecánica....). Por

ello, en esta memoria se ha propuesto el uso de las técnicas coloidales para el procesamiento tanto de materiales cerámicos como metálicos.

1.4 Potencial Zeta y Reología

1.4.1 Potencial Zeta

Un punto de especial interés en el modelo de la doble capa (DVLO), es el potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern, denominado potencial zeta, el cual se define como el valor del potencial eléctrico existente en el plano de cizalla de separación entre la capa de Stern y la capa difusa, y por lo tanto es una medida indirecta de la carga superficial. El potencial zeta se determina a partir de medidas de la movilidad electrocinética mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta \mu_e}{\epsilon \epsilon_0 \epsilon_s} f(a) \quad (\text{ec 1.5})$$

El potencial zeta representa una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide o partícula, ya que indica cambios en el potencial superficial y las fuerzas de repulsión. Un mayor valor de potencial zeta implica un mayor espesor de la doble capa, y por tanto mayor repulsión y estabilidad en la dispersión.

Existen dos puntos característicos en estas curvas ya que definen el estado superficial de la partícula en el medio líquido, y son el punto isoeléctrico y el punto de carga cero [25]. El punto isoeléctrico (PIE) es el valor de pH para el cual se hace cero el valor del potencial zeta, y se identifica con el mínimo secundario. El valor del PIE depende de la naturaleza de la superficie de las partículas y de las condiciones del medio, y puede ser modificado mediante la adsorción de aditivos estabilizantes o dispersantes (polielectrolitos y/o moléculas orgánicas). Por el contrario, cuando las cargas positivas son iguales a las negativas en la superficie, nos encontramos con el punto de carga cero, el cual se identifica con el mínimo primario, y por tanto con la máxima inestabilidad del sistema.

En general, se puede considerar que una suspensión está dispersa y es estable cuando el potencial zeta es del orden de 20 mV en valor absoluto [25]. Sin embargo, las suspensiones estabilizadas mediante mecanismos puramente electrostáticos, pueden desestabilizarse por algún cambio en el medio (i.e. la lixiviación de un catión multivalente de la red cristalina del propio polvo o el incremento de la concentración

iónica del medio por adición de una sal), y por ello es muy común el uso de aditivos dispersantes para asegurar una estabilización adicional.

1.4.2 Reología

El desarrollo y control de las fuerzas de interacción entre partículas, y su implicación en el hábito de flujo de las suspensiones, se estudia mediante la incorporación de otra ciencia llamada reología. La reología permite conocer la microestructura de la suspensión, y con ello estabilizar y optimizar suspensiones. Además, permite estudiar el uso de otro tipo de aditivos, los aditivos de procesamiento: plastificantes, aglomerantes o gelificantes, cuyo rol se ciñe a modificar la reología de una suspensión ya estabilizada, para adecuarla a los requerimientos de la técnica de conformado [39].

La reología se define como la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza externa [40], [41], el tipo de deformación que ocurra depende de la naturaleza de la materia.

Existen dos comportamientos límite, el primero de ellos es el que presentan los sólidos rígidos, los cuales se comportan de forma elástica siguiendo la ley de Hooke (ec xxx):

$$\tau = G\gamma \quad (\text{ec 1.6})$$

donde τ es el esfuerzo de cizalla (N), G el módulo de Young o módulo elástico (Pa) y γ la deformación (m). Según esta ecuación, la deformación sufrida por el sólido puede invertirse espontáneamente cuando se deja de aplicar esfuerzo. Este comportamiento es el denominado comportamiento elástico. Sin embargo, todo sólido tiene una componente viscoelástica, ya que la deformación y la fluencia en función de la fuerza aplicada es solo una cuestión de tiempo (véase por ejemplo el caso de los movimientos tectónicos).

El segundo comportamiento es el que presentan los fluidos, los cuales fluyen al ser sometidos a una deformación por fuerzas externas. Este comportamiento se denomina viscoso, y está descrito según la ley de Newton (ec 1.7):

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (\text{ec 1.7})$$

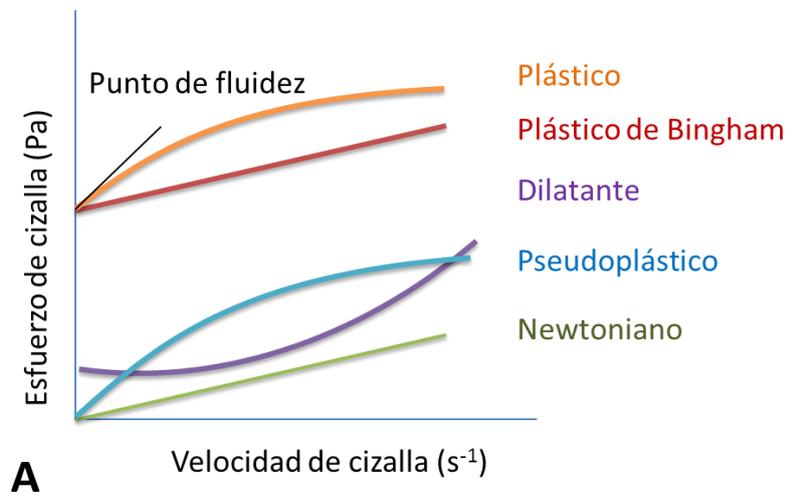
donde η es el coeficiente de viscosidad (Pa·s) y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla (s^{-1}), la cual está definida como la derivada de la variación de la velocidad con respecto a la longitud.

En función de su comportamiento, los fluidos se clasifican en dos grupos:

- Fluidos newtonianos, los que presentan una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de cizalla, es decir, siguen la ley de Newton.
- Fluidos no newtonianos, en los que el esfuerzo no varía de forma lineal con la velocidad de cizalla. Dentro de los fluidos no newtonianos se distinguen varios tipos (figura 1.6):
 1. Fluidos pseudoplásticos: se caracterización por una disminución de su viscosidad y de su esfuerzo cortante con la velocidad de deformación.
 2. Fluidos dilatantes; aquellos fluidos en los que la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla.
 3. Fluidos plásticos ideales o plásticos de Bingham: los cuales necesitan superar un esfuerzo de cizalla τ_0 (tensión de fluencia o punto de fluidez) para empezar a fluir, y a partir de este punto se comportan como fluidos newtonianos.
 4. Fluidos plásticos reales, los cuales también necesitan superar ese esfuerzo umbral (τ_0), pero posteriormente se comportan como fluidos no newtonianos.

La caracterización del comportamiento reológico se realiza a través de la representación de la deformación frente a la velocidad de la cizalla, con las denominadas curvas de flujo. En la siguiente figura se muestran los tipos de comportamientos más representativos.

CURVAS DE FLUJO



CURVAS DE VISCOSIDAD

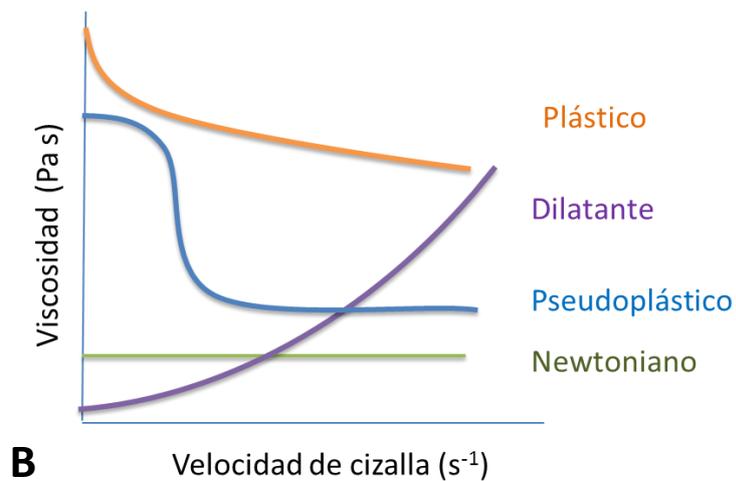
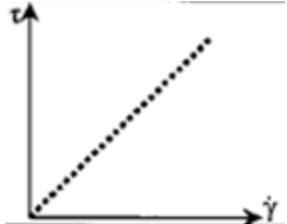
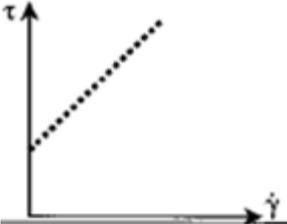
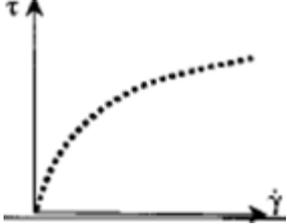
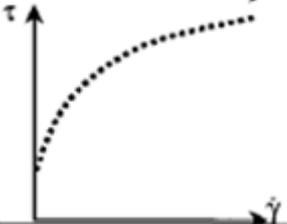
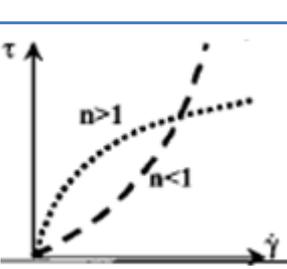
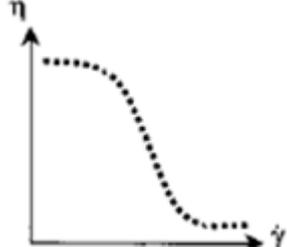


Figura 1.6 Tipos de comportamiento reológicos de fluidos

Existen diferentes modelos matemáticos o ecuaciones que describen cada uno de los comportamientos anteriormente señalados. En la tabla 1.1 se muestran las características de cada uno de ellos ajustados a un modelo específico.

Tabla 1.1 Modelos matemáticos para los diferentes comportamientos reológicos

	Fluidos	Modelo	Ecuación	Comportamiento
L I N E A L E S	Newtonianos	Newton	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	
	Plástico ideal	Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$	
N O - L I N E A L E S	Plástico real	Casson	$\tau = \left[\tau_0 + (\eta_p \cdot \dot{\gamma})^{1/2} \right]^2$	
	Plástico real	Herschel-Bulkey	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$	
	Dilatante	Ostwald de Waele	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	
	Pseudo-plásticos	Cross	$\tau = \dot{\gamma} \left\{ \eta_\infty + \left[\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_b} \right)^n} \right] \right\}$	

El modelo propuesto por Cross es uno de los más utilizados debido a que permite estudiar la diferencia de comportamiento en las zonas de baja y alta cizalla. Este modelo incluye los valores extrapolados de viscosidad en reposo (η_0) y viscosidad límite (η_∞). El término η_0 da información sobre la estabilidad de la suspensión frente a fenómenos de segregación de fases y sedimentación de partículas pesadas. Cuanto mayor sea este valor, menor será la movilidad de las partículas y por tanto más estable la suspensión en reposo. Por otro lado η_∞ , da información sobre la efectividad de los procesos de homogeneización y dispersión de la suspensión. A menor valor de η_∞ mayor será la capacidad de homogeneización de las suspensiones en procesos de alta cizalla (como es el caso de la molienda). Además de estos términos, el modelo de Cross depende de una constante K dependiente del tiempo y del parámetro n el cual indica el grado de pseudoplasticidad de la suspensión, siendo 0 para fluidos newtonianos y 1 para pseudoplásticos.

- **Ensayos Oscilatorios**

Como se ha descrito anteriormente, según el comportamiento de flujo que presenten los materiales, estos se pueden clasificar como los que siguen la ley de Hooke (material elástico), o los que siguen la de Newton (flujo viscoso), pero existe un tercer comportamiento de materiales, que presentan una combinación intermedia entre ambos (material viscoelástico). Este comportamiento es bastante común en suspensiones con alto contenido en sólidos por lo que es de gran relevancia medirlo. En el caso de suspensiones con adiciones de gelificantes, esta medida nos permite conocer la fortaleza de la estructura del gel (fuerza de gel), y su respuesta a variaciones del esfuerzo aplicado, en función de la frecuencia y la temperatura de aplicación.

Así, para determinar las propiedades viscosas y elásticas del material se han llevado a cabo medidas dinámicas u oscilatorias en las que la deformación o el esfuerzo aplicado varían sinusoidalmente con el tiempo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{ec 1.8})$$

siendo γ_0 la amplitud (m) y ω la frecuencia de oscilación (s^{-1}). Es necesario conocer cuál es el esfuerzo necesario para mantener esa deformación y como varía ésta con la frecuencia de aplicación.

Para ello, en el caso de un sólido elástico, el esfuerzo cortante será máximo cuando la deformación sea máxima, es decir, cuando $\text{sen}(\omega t)$ sea igual a 1. Por tanto, la

respuesta del material está en fase con la perturbación aplicada, quedando la siguiente ecuación:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{ec 1.9})$$

Por otro lado, para materiales viscosos puros, el esfuerzo cortante es máximo cuando la velocidad de deformación también lo es, puesto que esta es la derivada de la deformación respecto al tiempo, nos queda:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{ec 1.10})$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) = \sigma_0 \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{ec 1.11})$$

En estas ecuaciones se observa como en el caso de un líquido viscoso existe un desfase de $\pi/2$ entre el esfuerzo cortante y la deformación, mientras que para sólidos elásticos, estas magnitudes están en fase. Por lo tanto, un fluido viscoelástico exhibirá un desfase entre cero y $\pi/2$ (figura 1.7).

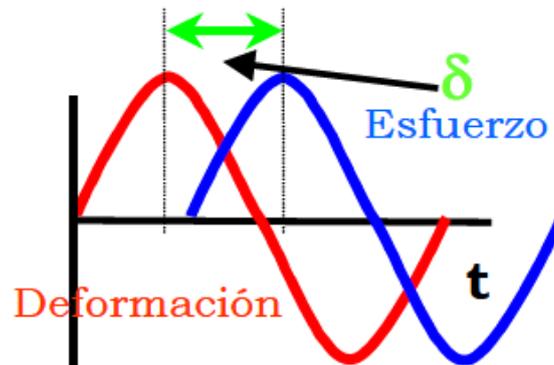


Figura 1.7 Material Viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos

Definiendo G como ángulo de desfase y teniendo en cuenta que σ_0 es proporcional a γ_0 , y ambas dependientes de la frecuencia, se puede describir σ según la siguiente ecuación:

$$\sigma = G^* \gamma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{ec 1.12})$$

siendo G^* una constante de proporcionalidad entre las amplitudes del esfuerzo y la deformación. Esta constante se puede definir como un número complejo entre la señal

en fase, G' , denominada módulo de almacenamiento (elástico) y la señal fuera de fase, G'' , o módulo de pérdida (viscoso) quedando lo siguiente:

$$G^* = G' + G'' \quad (\text{ec 1.13})$$

$$G' = G^* \cos \delta \quad (\text{ec 1.14})$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (\text{ec 1.15})$$

Estos módulos se relacionan con el esfuerzo cortante mediante la ecuación 1.16:

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{ec 1.16})$$

El esfuerzo cortante también se puede expresar en función de la velocidad de deformación utilizando magnitudes complejas, quedando por tanto la viscosidad como:

$$\eta^* = \frac{\sigma(\omega t)}{\dot{\gamma}(\omega t)} = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (\text{ec 1.17})$$

siendo η' la viscosidad dinámica y η'' la componente elástica.

Los ensayos viscoelásticos sirven para comparar dos materiales y decidir cuál es más elástico o viscoso. Sin embargo, la relación entre las diferentes funciones no es inmediata. Por ello, es importante la postulación de modelos mecánicos que representen el comportamiento del material y permitan relacionar las diferentes funciones viscoelásticas [42], [43].

Así, cuando un material presente un comportamiento ideal al ser sometido a un ensayo oscilatorio, éste puede representarse según el modelo de Maxwell. Con la condición $\tau_0 = \tau$, se puede escribir el módulo de elasticidad según las ecuaciones anteriores. En la figura 1.8 se muestra su respuesta.

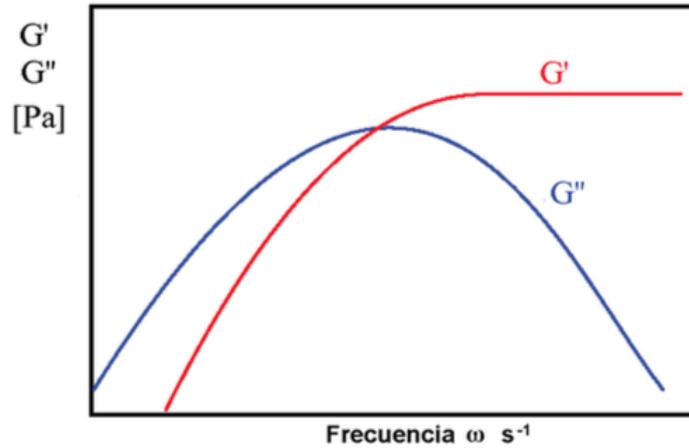


Figura 1.8 Respuesta de un material real a un ensayo oscilatorio

Como se puede observar, a bajas frecuencias G'' es mayor que G' lo que implica que el material se comporta como un líquido. Al aumentar la frecuencia, la tendencia se invierte y es cuando G' es mayor que G'' y por tanto el material se comportará como un sólido. La frecuencia en la cual G' y G'' se intersectan, da lugar al tiempo característico o tiempo de respuesta del material. En el caso de formación de un gel a partir de una suspensión, a partir de este punto se puede decir que el gel ya está formado.

Otro comportamiento sería el que presentara un material real, no idealizado al comportamiento de Maxwell, ante el mismo ensayo oscilatorio. Este comportamiento se muestra en la figura 1.9.

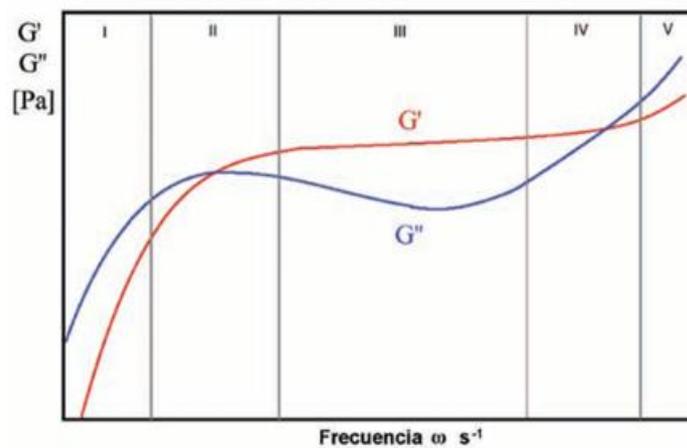


Figura 1.9 Respuesta de un material real a un ensayo oscilatorio

En este caso, se observa como el material pasa por diferentes transiciones. Inicialmente en la zona I, G'' predomina por lo que presenta un comportamiento viscoso en la cual el material fluye. Esta zona la presentan todos los materiales incluso los sólidos, el inconveniente es que en algunos casos, la frecuencia necesaria para ponerla de manifiesto es muy pequeña y la mayoría de los instrumentos de medida no pueden determinarla. En esta zona, G'' aumenta linealmente con la frecuencia mientras que G' lo hace exponencialmente.

La zona II es la zona de transición al flujo, en la cual, ocurre la intersección entre los módulos marcando el comienzo del flujo viscoso. La zona III denominada zona gomosa, indica la meseta exhibida por G' , la cual puede considerarse constante en ese rango de frecuencia. La cizalla a la que está sometido el gel hace que este se forme y se destruya constantemente, dependiendo de factores como la fuerza de gelificación del aditivo, la frecuencia elegida, así como la temperatura y la tensión aplicada. En esta zona, el comportamiento elástico predomina y el material se comporta como un sólido pese a que parte del gel se destruya durante el ensayo. En algunos casos, la pendiente según la cual disminuye G'' es tan pequeña como para considerar que en esta zona tenemos un comportamiento viscoelástico lineal.

La zona IV corresponde a la zona de transición vítrea, en esta zona G'' aumenta rápidamente produciendo otro corte entre los módulos, representando un segundo tiempo característico del material. Por último, la zona V corresponde con la región cristalina donde G'' vuelve a predominar lo que significa que el gel es totalmente estable.

En una experiencia típica usualmente no se identifican todas las zonas, pudiéndose observar dos zonas de las mencionadas anteriormente. Por lo que una manera de visualizar todas las zonas de comportamiento de un material complejo es aprovechar de la dependencia de los módulos G' y G'' con la temperatura. Estas medidas son muy típicas en el caso de suspensiones que contiene gelificantes térmicos ya que el cambio de estado líquido (sol) a sólido (gel) se determinara cuando G' sobrepasa la G'' .

1.4.3 Estimación del Empaquetamiento Máximo

El efecto del contenido en sólidos es un factor muy relevante en la viscosidad del fluido debido a las interacciones que pueden sufrir las partículas en una suspensión.

En el caso que no exista interacción entre las partículas y éstas sean esféricas, existe una relación entre la viscosidad y el contenido en sólidos, definida por la ecuación de Einstein (ec 1.18):

$$\eta = \eta_s (1 + 2.5\phi) \quad (\text{ec 1.18})$$

Donde η_s es la viscosidad del medio de dispersión (Pa·s) y ϕ la fracción volumétrica de partículas. Esta ecuación es válida para partículas esféricas aisladas y en un intervalo de concentraciones de la fase sólida inferior al 5% en volumen. En el caso de sistemas donde el contenido en sólidos sea muy elevado, el comportamiento anterior no tiene validez ya que ocurren una serie de interacciones entre las partículas, desencadenando un rápido aumento de la viscosidad al aproximarse a un valor límite denominado fracción máxima de empaquetamiento. El modelo de Kreiger-Dougherty (ec xxx) es un modelo matemático muy preciso para ajustar el comportamiento de sistemas con un elevado contenido en sólidos y se define según la ecuación 1.19:

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[n]\phi_m} \quad (\text{ec 1.19})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca (Pa·s) y ϕ_m la fracción máxima de empaquetamiento. Este último, da idea del contenido en sólidos máximo que puede albergar la suspensión sin que se produzcan fenómenos de agregación o dispersión de fases. Para simplificar este modelo, se suele sustituir el exponente $(-[n]\phi_m)$ por n , un parámetro que depende de la forma de la partícula. A medida que aumenta el contenido en sólidos de una suspensión se produce un aumento de los fenómenos de interacción entre las partículas debido a que la distancia entre ellas disminuye.

En el caso de estabilizar suspensiones concentradas por medio de aditivos estabilizantes o dispersantes (polielectrolitos y/o moléculas orgánicas), hay que tener en cuenta el incremento de volumen que sufren las partículas debido a la adsorción de los mismos, pues determina la fracción máxima de empaquetamiento [12][38]. Como mencionamos anteriormente, el estado de ionización de las cadenas poliméricas y el carácter hidrófobo/hidrófilo de las mismas, determinan un volumen de exclusión de agua que hace aumentar el radio hidrodinámico de las partículas, y que también tiene repercusión en el empaquetamiento final del material. Por ello, un mismo polvo de naturaleza cerámica o metálica, puede compactar de forma diferente en función de las condiciones de estabilización de la suspensión. La suspensión óptima desde el punto de vista de estabilidad, será aquella que permita alcanzar la mayor fracción máxima de

empaquetamiento, en definitiva el sistema de estabilización que permita alcanzar mayores contenidos en sólidos con relativamente bajas viscosidades.

1.5 Procesos de Conformado Vía Húmeda

En los métodos de procesamiento en los que se utilizan suspensiones o masas plásticas, el conformado de la pieza tiene lugar a la vez que la compactación de las partículas. Así, las clasificaciones que recoge la bibliografía se basan en uno u otro proceso (conformado o compactación).

Una primera clasificación de las rutas coloidales, propuesta por Moreno y col. en el 2000 [18][44], se basa en el mecanismo de separación sólido-líquido, que en definitiva define la forma de compactación. De esta forma tenemos diferentes mecanismos de compactación: (a) la filtración, (b) la evaporación/deposición, (c) la floculación/coagulación, (d) la gelificación y (e) la congelación.

- a) Mecanismos de Filtración. En estos procesos la compactación tiene lugar mediante la filtración de una suspensión estable, con alto contenido en sólidos y baja viscosidad, a través de un molde permeable que por capilaridad absorbe gran parte del líquido, dando lugar a una capa de partículas cohesionadas, que tras un secado parcial, contrae y se despegas del molde. Los mayores problemas derivan de una cinética lenta que impide alcanzar espesores de pared superiores a los milímetros, además de las limitaciones de fabricación de los moldes, secado y su almacenamiento. Por ello, tecnológicamente se ha recurrido a ciertas modificaciones que aceleran el drenaje como son la aplicación de vacío, microondas, centrifugación y presión [45], [46], siendo esta última el método más desarrollado industrialmente, ya que presenta ciertas ventajas como son: una cinética de un orden de magnitud superior, una fácil automatización, y una obtención de piezas uniformes de gran tamaño y espesor [47], [48].
- b) Mecanismo de Deposición/Evaporación. En este caso, la consolidación tiene lugar tras la deposición de las partículas sobre un sustrato y la posterior evaporación del disolvente, como ocurre en procesos tales como el colaje en cinta o la deposición electroforética (EPD)

- c) Mecanismo de Floculación/Coagulación: Se basa en la manipulación de la doble capa eléctrica de las partículas de una suspensión estable y con alto contenido en sólidos, para transformarla en un gel rígido en el menor tiempo posible, manteniendo la homogeneidad de la suspensión durante la formación de la pieza en verde. Para formar este gel físico, hay que manipular las fuerzas entre las partículas en el sentido de forzar su atracción para que formen enlaces físicos entre ellas, cambiando por ejemplo el pH, el contenido en sales, etc. Las técnicas más empleadas son el colado por coagulación directa (DCC) [49], el conformado inducido por temperatura (TIF), la gelificación inducida por temperatura (TIG) y el colado mediante coagulación inducida por temperatura (TICC). En todas ellas, se forma un gel físico debido a una desestabilización de la suspensión y su consiguiente aumento de la viscosidad, pero estos enlaces no son permanentes por lo que las partículas pueden reagruparse debido a fluctuaciones térmicas o por efecto de la gravedad.

- d) Mecanismo de Gelificación. La compactación en este caso, se lleva a cabo por la formación de un gel químico irreversible en el medio de suspensión, tras la adición de sustancias que polimerizan en condiciones controladas, que mantiene unidas a las partículas. Como veremos más adelante, este mecanismo puede dividirse en dos variantes, la gelificación química o térmica.

- e) Mecanismo de Congelación: en este grupo, la consolidación se produce por la congelación y sublimación del disolvente. La técnica más empleada es el *freeze-casting*.

La clasificación propuesta por Sigmund y col. en el 2004 [12][14] considera dos grandes grupos, según sea la necesidad de utilizar moldes o no para el método de conformado. El primero incluye los métodos de colado o colaje directo, inmersión, deposición electroforética, en los cuales la consolidación se produce mediante un molde el cual guía la forma final del material. En cuanto al segundo caso, la consolidación se realiza sin moldes, (solid free form (SFF) o prototipado rápido (RP)) [50] y consiste en la manufactura aditiva capa a capa normalmente asistida por ordenador. En estas técnicas se utilizan aditivos de procesamiento para ajustar la reología de las suspensiones al tipo de conformado. El colaje en cinta, la impresión 3D y el robocasting son algunas de las técnicas pertenecientes a este grupo.

Todas estas técnicas de conformado a partir de suspensiones han sido desarrolladas y estudiadas para el conformado casi final (near-net-shaping") de polvos micrónicos y submicrónicos y se caracterizan por la reducción tanto del número de etapas de procesamiento como por la rápida consolidación de la partículas en una pieza con geometría y dimensiones muy similares a las del producto final, consiguiendo por tanto, minimizar e incluso omitir la etapa de mecanizado [51]. La etapa básica y única para todos los procesos coloidales, es la preparación de una suspensión estable y homogénea, por lo general con un alto contenido en sólidos, que propicie un elevado grado de empaquetamiento y por tanto una elevada densidad en verde del material. Sin embargo, el grado de empaquetamiento no solo depende de la cantidad de sólidos que seamos capaces de estabilizar en una suspensión, sino también de la manera en que se reduce o elimina el líquido o vehículo de suspensión. De esta forma, la compactación del polvo puede estar dirigida (por ejemplo mediante fuerzas de filtración, en las técnicas de colaje en molde poroso, o por fuerzas centrifugas o eléctricas, como en el centrifugado o la deposición electroforética, etc.), o simplemente la pieza puede compactar por evaporación, sublimación o desaparición del disolvente, como ocurre en el colaje en cinta o la inmersión, en la congelación a vacío o durante la coagulación o gelificación de la suspensión, respectivamente.

Pero además, estos procesos podrían agruparse en función del tipo y cantidad de aditivo de procesamiento, que es necesario utilizar para adecuar la reología de la suspensión a su conformado. Así, por ejemplo procesos como el colaje en molde poroso, la deposición electroforética, la coagulación o la congelación, no precisan de aditivos de procesamiento, por lo que en general son las técnicas que generan piezas/capas con mayores densidades en verde. Sin embargo, en procesos como el colaje en cinta, la inmersión, el centrifugado, se utilizan espesantes y plastificantes para adecuar la reología a las restricciones de flujo que la suspensión tiene durante el proceso. En un tercer grupo de tecnologías coloidales, es el propio aditivo de procesamiento el que genera la compactación, es el caso de las ceras y parafinas en el moldeo por inyección, o los geles en la gelificación. Finalmente, las técnicas de forma libre o manufactura aditiva, se situarían en el segundo grupo de procesos, ya que por lo general el rol de los aditivos de procesamiento en técnicas como el ink-jet o robocasting, es el de modificadores de propiedades como la reología o la mojabilidad de las suspensiones o pastas.

En esta memoria se recogen los resultados del conformado de materiales cerámicos, en el caso de la hidroxiapatita (HA), metálicos como el titanio (Ti) y metalo-cerámicos, en los cermets Ni/YSZ (níquel y circonita estabilizada con itria). Estos materiales se han

conformado en forma de estructuras porosas, utilizando procesos como la inmersión, el colado por gelificación en molde no poroso, el robocasting y la EPD. En todos ellos se ha utilizado la metilcelulosa como espesante o plastificante, y junto a la gelatina y la carboximetilcelulosa, se ha utilizado también como gelificante, explorando su potencial en la estabilización gases durante el conformado de poros celulares, y la sinergia de la gelificación con procesos como el robocasting y la EPD.

1.6 Conformado de Estructuras Macroporosas

La mayoría de las técnicas tradicionales de conformado tienen por objeto la preparación de piezas densas. Pero las rutas coloidales también se utilizan para el conformado de piezas porosas, en las que la porosidad se puede ajustar, diseñar y optimizar mediante la adición de formadores de poros (bicarbonatos...), la incorporación de endo-plantillas o la estabilización de gases, a la suspensión. Tras el conformado de estas suspensiones, su secado y el tratamiento térmico se obtienen las estructuras porosas.

Los materiales porosos, tanto metálicos, poliméricos como cerámicos, son de especial interés ya que presentan un amplio rango de aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo: filtros para metal fundido, soporte para catalizadores, biomateriales, aislantes térmicos, así como para aplicaciones aeroespaciales y materiales ligeros para la construcción. [52], [53]. La gran variedad en aplicaciones se debe a la combinación de propiedades intrínsecas que presentan los materiales porosos como son un alto punto de fusión, buenas propiedades eléctricas, así como una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste, en combinación con las características obtenidas de la sustitución del material por espacios vacíos, lo que conlleva baja densidad y baja conductividad térmica, una elevada superficie específica así como una mejora en las propiedades piezoeléctricas [54], [55].

Es interesante comentar que en el procesamiento y las características de materiales porosos no solo influye la cantidad de poros (desde una porosidad mínima hasta un 95% de porosidad), sino también la distribución de los poros dentro del sólido, la forma, la interconectividad entre ellos así como la población de defectos (cantidad, tamaño, y la morfología de defectos), el tamaño y el coste por componente [56]. Durante las últimas décadas se ha intensificado el estudio sobre las tecnologías de procesamiento de materiales porosos, y como resultado se ha mejorado el control

sobre su composición y microestructura, de forma que se ha logrado adaptar las propiedades de estos materiales a cada aplicación específica.

De acuerdo con la IUPAC, los materiales porosos se clasifican en tres grados, dependiendo del diámetro de poro, macroporos ($>50\text{nm}$), mesoporos ($50 > x > 2 \text{ nm}$) y microporos ($<2\text{nm}$). La figura 1.10 muestra esta clasificación junto con aplicaciones específicas de estos materiales y los procesos de fabricación para cada diámetro de poro [57].

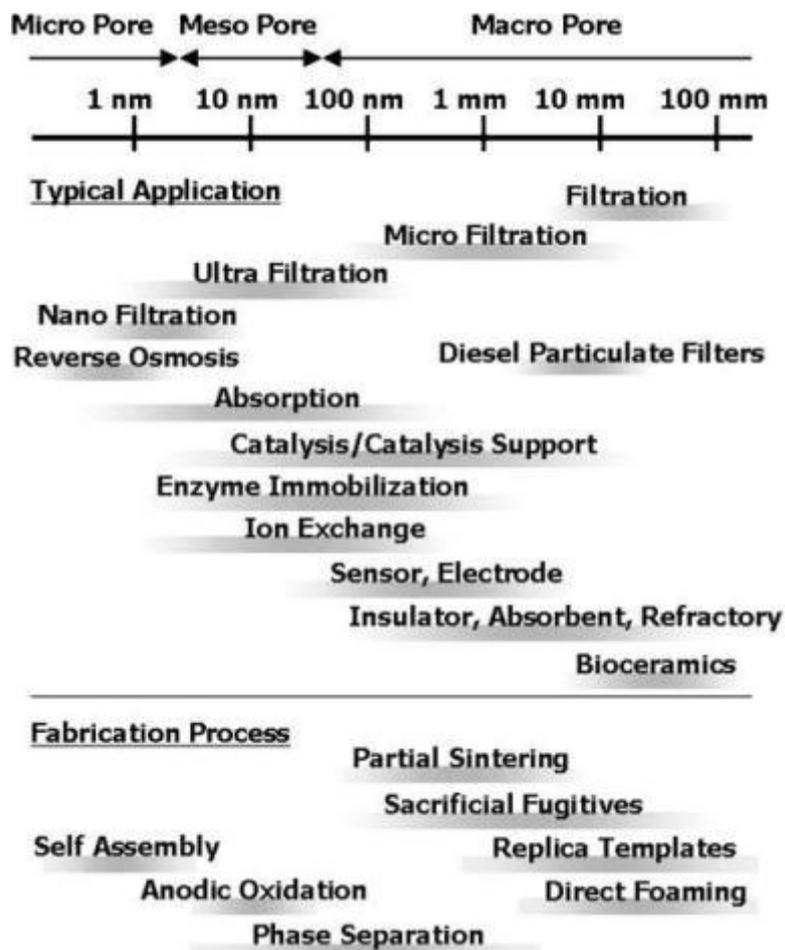
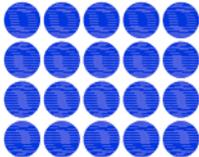
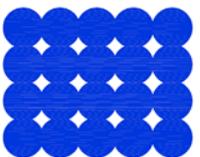
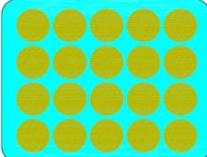
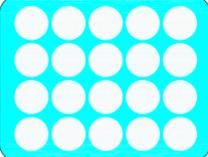
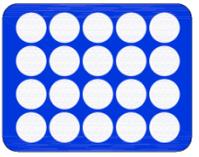
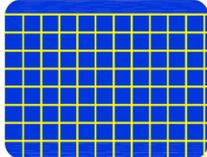
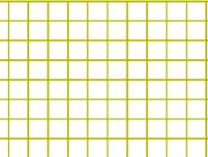
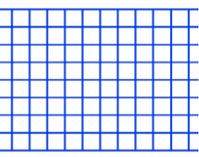
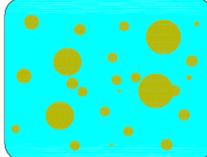
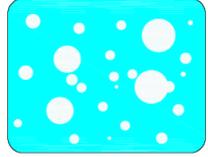
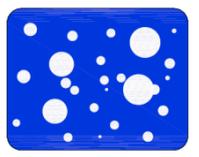


Figura 1.10 Clasificación de los materiales porosos por tamaño de poro, aplicación y procesos de fabricación [57]

Debido a la gran cantidad de trabajos de investigación reportados en los últimos años para la fabricación de porosos, nos ceñiremos a la descripción de las técnicas que se utilizan para fabricar estructuras con poros de más de 50 nm, que son los materiales objeto de estudio en esta memoria. Dentro de este grupo, destacan procesos para la

fabricación de porosos por sinterización parcial, mediante el uso de espaciadores de sacrificio, réplicas, mediante el espumado directo o la fabricación aditiva [58]–[60]:

Tabla 1.2 Procesos de fabricación de materiales porosos [58], [61]

Fabricación de estructuras porosas			
a. Sinterización parcial			
b. Espaciadores de sacrificio			
c. Réplicas			
d. Espumado directo			
e. Manufactura aditiva			

- **Sinterización Parcial.**

La sinterización parcial de un compacto es el método más convencional empleado en la fabricación de materiales cerámicos porosos. Las partículas se unen mediante procesos de difusión a alta temperatura, dando lugar a una estructura porosa homogénea después de la sinterización, al no llegar a la densificación total. (tabla 1.2 a)). El tamaño de poro y la porosidad son controlados por el tamaño de los polvos de partida así como de su grado de sinterización parcial. Según Ohji y col. [57] generalmente con el fin de obtener el tamaño de poro deseado, el tamaño del polvo debe ser de dos a cinco veces más grande geométricamente que el del poro. Esta porosidad puede verse afectada con el aumento de presión y de temperatura, así

como del tiempo de sinterización, aunque también existen otros factores de procesamiento que afectan enormemente a la microestructura de la pieza porosa como son el tipo y la cantidad de aditivos [62].

Otro aspecto a tener en cuenta son las propiedades mecánicas, ya dependen en gran medida del grado del crecimiento por difusión de los cuellos entre las partículas, así como de la porosidad y del tamaño de la misma. Green y col. [63], [64] encontraron que antes de cualquier sinterización, la formación de los cuellos entre partículas puede incrementar el módulo elástico en un 10% el valor para el material completamente denso. Con esta técnica, se consiguen materiales con porosidades por lo general menores al 50%, e industrialmente se usa para la fabricación de filtros metálicos, filtros de aireación y membranas de purificación de agua [65]–[67].

- **Espaciadores de Sacrificio o endo-plantillas**

Otra técnica para la fabricación de materiales porosos es la de espaciadores de sacrificio, la cual se basa en la preparación de un material compuesto que comprende una matriz continua de partículas y una fase dispersa de materiales de sacrificio, distribuidos homogéneamente por toda la matriz, que al extraerse generan poros dentro de la microestructura (tabla 1.2 b). Este método conduce a la fabricación de materiales porosos mostrando una réplica negativa de la endo-plantilla original de sacrificio. El material compuesto bifásico se puede preparar de varias maneras: (a) prensando una mezcla de polvos de los dos componentes [68], (b) formando una suspensión bifásica que posteriormente es procesada por rutas coloidales, como colaje en cinta, colaje en molde de escayola [69], etc., o (c) impregnando la preforma del material de sacrificio con un polímero pre-cerámico o una suspensión antes de su consolidación [70]. La forma de extraer el material de sacrificio depende del tipo de formador de poro empleado. Existe una amplia variedad de materiales de sacrificio como son materiales orgánicos naturales (algodón, celulosa, etc), sintéticos (perlas de polímero, fibras orgánicas), sales (NaCl , K_2SO_4), líquidos (agua, gel, aceites), metales (níquel, carbón) así como componentes cerámicos.

Los productos orgánicos tanto sintéticos como naturales se eliminan a través de la pirolisis aplicando largos tratamientos térmicos a temperaturas que oscilan entre 200° y 600°C [71], [72]. Estos largos periodos de tiempo junto con la cantidad de subproductos gaseosos generados durante el proceso son las principales desventajas de este proceso. La mayoría de estos inconvenientes pueden ser solucionados con la aplicación de formadores de poros líquidos como el agua, aceites, o fases sólidas las

cuales pueden ser fácilmente sublimadas o evaporadas en procesos más cortos y sin generar gases tóxicos ni esfuerzos excesivos durante su extracción (por ejemplo, el naftaleno). [73]–[78]. Los materiales de sacrificio tales como sales, partículas cerámicas y metálicas son normalmente extraídos a partir de medios químicos. La eliminación de las sales se produce de una forma muy sencilla y fácil ya que solo es necesario el lavado en agua de forma repetitiva [70], [79]. Por otro lado, en el caso de partículas cerámicas y metálicas su eliminación requiere agentes más agresivos y la mayoría son extraídos por lixiviación acida [112], [113] y [82].

En todos los casos, la matriz continua tiene que estar parcialmente consolidada antes de la extracción del material de sacrificio para evitar el colapso de la estructura porosa. Cuando la fase continua es una suspensión coloidal de partículas cerámicas, la consolidación se alcanza con la ayuda de agentes de ajuste y aglomerantes o a través de la formación de una red atractiva a lo largo de la matriz [69], [83]. En el caso de polímeros precerámicos, esta se consigue a través de la reticulación de las macromoléculas a través de un proceso de curado a temperaturas más bajas que las utilizadas para el proceso de pirolisis.

La técnica de materiales de sacrificio es bastante flexible con respecto a otras técnicas. Una de las principales ventajas es la posibilidad para adaptar deliberadamente la porosidad, la distribución del tamaño de poro y la morfología de los mismos a través de la elección del material de sacrificio adecuada. Con esta técnica es posible obtener una amplia gama de porosidades desde un 20 hasta un 90% con un tamaño de poros de 1 a 700 μm debido a que solo depende de la fracción en volumen y del tamaño del material de sacrificio utilizado [69], [84].

- **Réplicas o exo-plantillas**

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la formación de macro estructuras con elevadas porosidades interconectadas y se basa en la impregnación de una estructura celular con una suspensión de partículas cerámicas o metálicas o una solución de precursores. Varias estructuras celulares tanto sintéticas como naturales pueden ser utilizadas como plantillas (tabla 1.3 c)).

La técnica de réplica está considerada como el primer método utilizado para la producción de cerámica macroporosa. El invento original se remonta a la década de 1960, cuando Schwartzwalder y col [85] comenzaron a usar esponjas poliméricas como plantillas para preparar estructuras cerámicas celulares de varios tamaños de poros, porosidades, y composiciones químicas. Desde entonces ha sido el método

más empleado y hoy en día se utiliza en la industria para preparar filtros cerámicos de metal fundido y otras aplicaciones [86].

La plantilla sintética usada con más frecuencia es una esponja polimérica de poliuretano, la cual se remoja en la suspensión cerámica, metálica o solución de precursores hasta que los poros internos se rellenan con el material. Posteriormente, estas plantillas se pueden hacer pasar a través de rodillos para escurrir el excedente y permitir la formación de un recubrimiento de material sobre los puntales de la estructura celular original. En esta etapa, la suspensión tiene que ser lo suficientemente fluida para que el excedente sea fácilmente eliminado por la cizalla de los rodillos, pero a su vez, el recubrimiento húmedo debe ser lo suficientemente viscoso para evitar el goteo. Las suspensiones deben presentar comportamiento pseudoplástico y para ello se hace uso de aditivos tixotrópicos y espesantes tales como arcillas, sílice, metilcelulosa y carboximetilcelulosa en combinación con dispersantes convencionales. [87]–[91].

Estas plantillas impregnadas se secan y posteriormente son pirolizadas con tratamientos térmicos a una temperatura entre 300° y 800°C. La velocidad de calentamiento debe ser baja, aproximadamente de 1°C/min para permitir la descomposición gradual del material polimérico y evitar la acumulación de presión dentro del mismo. A menudo es necesaria la incorporación de aglutinantes y plastificantes los cuales proporcionan recubrimientos fuertes y por lo tanto pueden prevenir el agrietamiento de los puntales durante la pirolisis [87], [88], [90] y [92].

Después de la eliminación de la plantilla polimérica, el recubrimiento es finalmente densificado por sinterización en una atmosfera adecuada y en un rango de temperaturas entre 1000° y 1700°C dependiendo del material.

La gran flexibilidad del método se debe a que es aplicable a cualquier material que pueda ser dispersado en una suspensión. Porosidades en un rango del 40 % hasta el 95% pueden ser obtenidas por esta técnica con un tamaño de celda desde unos poros cientos de micrómetros (200 μm) a varios milímetros (2-3 mm). Los poros obtenidos son abiertos e interconectados lo que permite que el fluido pase a través de la esponjas, sin embargo, debido al agrietamiento de los puntales durante la pirolisis, las propiedades mecánicas de estas espumas son generalmente bajas. Con el fin de evitar la formación de la grieta, se han desarrollado alternativas como por ejemplo la mejora de la humectación de la suspensión por medio de aditivos [88], [93], la realización de una segunda impregnación para rellenar las grietas que se puedan

formar [87], [89] y [94], la introducción de fibras [95], [96] o compuestos reactivos [93] que mejoren la integridad del material, etc.

Además de las esponjas de poliuretano, existen estructuras celulares naturales interesantes debido a sus morfologías de poro así como a sus microestructuras intrincadas que hacen que sea difícil su producción de manera artificial. Aparecen así los corales como plantillas naturales para la producción de estructuras porosas muy útiles en ingeniería tisular y para el reemplazo de huesos [97] [111]. En esta técnica, el coral se impregna con cera bajo atmósfera de vacío obteniendo la forma negativa de la estructura celular. Después del endurecimiento de la cera, el carbonato de calcio del esqueleto del coral es lixiviado usando una fuerte solución ácida. La estructura macroporosa se obtiene por la impregnación de la estructura negativa de la cera con la suspensión y posteriormente es eliminada por pirolisis.

Siguiendo esta misma línea, muchos investigadores han estudiado la transformación de estructuras celulares de madera en materiales macroporosos cerámicos. Para ello, se prepara una preforma celular de carbono por tratamiento térmico de la estructura de madera bajo una atmósfera inerte a temperaturas entre 600° y 1800°C. La preforma de carbono posteriormente se infiltra con gases o líquidos a altas temperaturas obteniendo el material macroporoso cerámico o a temperatura ambiente con su posterior oxidación [58].

La distribución del tamaño de poro en este caso viene determinada por la microestructura de la plantilla original de madera utilizada, llegando a alcanzar unos tamaños de poros de 10 a 300 μm (valores menores que en el caso anterior) y con una porosidad predominantemente abierta desde un 25 hasta un 95% dependiendo de la cantidad de material impregnado de la plantilla. Estas plantillas naturales de madera resultan muy ventajosas en aplicaciones de catálisis o en la filtración de líquidos o gases calientes [98] debido a la naturaleza anisotrópica que presenta la cerámica lo que da lugar a la formación de estructuras porosas abiertas y altamente orientadas. El inconveniente de estas réplicas es el mismo que en el caso anterior, ya que las paredes de las estructuras pueden contener defectos o poros generados a partir de la pirolisis del carbono en ambientes oxidantes, lo que conlleva una disminución o empeora de las propiedades mecánicas. Sólo cuando toda la preforma de carbono es totalmente convertida en fase cerámica es cuando se logran unas buenas propiedades mecánicas.

- **Espumado Directo**

En esta técnica, los materiales porosos se producen por la incorporación de burbujas en una suspensión o un medio líquido, las cuales tienen que fijarse para mantener la estructura porosa después de la sinterización (tabla 1.4 d)). El agente de soplado puede ser un líquido volátil (un disolvente con un punto de ebullición bajo), un sólido (tales como un bicarbonato o un carbonato el cual descomponga al calentar produciendo burbujas de CO₂) o un gas el cual puede ser desarrollado in situ por reacciones químicas o puede ser añadido a la mezcla por agitación mecánica.[99]

La cantidad de porosidad total obtenida es directamente proporcional a la cantidad de gas incorporado durante el proceso de formación de la estructura porosa [58]. Por otro lado, el tamaño de poro está determinado por la estabilidad de la espuma, sin embargo, debido a la inestabilidad termodinámica, las burbujas de gas son propensas a unirse con el fin de reducir la energía libre de Gibbs, lo que resulta en la formación de grandes porosidades. Es por lo tanto necesario, estabilizar las burbujas de aire o gas en la suspensión, siendo uno de los más frecuentes el uso de agentes tensioactivos, los cuales reducen la energía interfacial en los límites de gas-liquido [57]. Existen diferentes tensioactivos usados para la estabilización y se pueden clasificar en varios tipos, incluyendo no iónicos, aniónicos y catiónicos [100]. Todos ellos, son moléculas de cadena larga o biomoléculas tales como lípidos o proteínas que se utilizan como agentes de superficie activa para estabilizar las espumas de modo que ralentizan la coalescencia y la desproporción de burbujas mediante la adsorción en la superficie de la burbuja de aire [58]. La elección del tensioactivo o aditivo adecuado, el control de la tensión superficial y la estabilidad de la interfaz liquido-gas, proporcionará un grado adicional de control de la estructura de la espuma [57].

Pero también existen otros aditivos para evitar el colapso de la espuma y para retener la morfología de los poros, los cuales añadidos a las suspensiones provocan la congelación de la estructura espumada una vez estabilizada. Un ejemplo de este enfoque es la técnica de gelcasting [100] en la cual se utiliza la polimerización de un monómero orgánico para estabilizar las espumas aunque también existen otros como es el uso de enzimas, almidón [69], derivados de la celulosa, o alginatos que conducen a la misma [101] (ver punto 1.7 de la introducción).

Una vez estabilizada la espuma, se seca y se sinteriza por métodos convencionales siendo necesaria una etapa de pirolisis lenta para la eliminación de los agentes

orgánicos que se hayan adicionado. De manera diferente a lo que ocurría con el método de réplica, esta técnica de espumado directo permite la formación de porosidades tanto abiertas como cerradas en un amplio rango de porosidades desde un 45% hasta un 95%, sin embargo, existe una limitación para la obtención de porosidades muy grandes debido a los problemas de estabilidad comentados anteriormente. Estos materiales poseen paredes celulares con interconexión de poros permitiendo un ajuste más fino dentro de la estructura, dando lugar a puntales densos con una cantidad menor de defecto y una mejora en los valores de resistencia mecánica. Otra ventaja del espumado directo es que es posible producir espumas con una porosidad graduada a lo largo de una dirección permitiendo una buena versatilidad en términos de material con forma final sin necesidad de un mecanizado adicional [99].

- **Manufactura Aditiva o Prototipado Rápido**

Las principales limitaciones de las técnicas de fabricación de porosos descritas hasta el momento, están ligadas a la dificultad de controlar el tamaño con precisión, la geometría y la distribución de poros, así como la construcción de canales dentro de la estructura. Esto hace que la porosidad de los materiales fabricados por estas técnicas tenga una reproducibilidad cuanto menos aleatoria, y por tanto un comportamiento mecánico y funcional bastante poco predecible. Otra importante limitación de este conjunto de técnicas reside en la fabricación de piezas complejas, ya que en la mayoría de los casos se precisan moldes para el conformado.

La necesidad de superar estas limitaciones ha motivado el desarrollo de nuevas tecnologías para la fabricación de estructuras porosas tridimensionales denominadas técnicas de Prototipado Rápido (*Rapid Prototyping*), Manufactura Aditiva (AM - Additive Manufacturing) o de Conformado Libre (*SFF- Solid Freeform Fabrication*).

El término Prototipado Rápido se emplea para describir tecnologías que crean prototipos físicos directamente de datos digitales. En el procesamiento de materiales, éstas tecnologías rápidas aúnan ventajas, ya que son tecnologías de conformado de piezas a forma final (*Near Net Shaping Technologies*) que no necesitan moldes sacrificables (*Free Shaping Technologies*) o retirada del material sobrante. En estas técnicas, la construcción de la estructura se realiza capa a capa mediante la deposición de aglutinantes sobre capas de polvo, deposición de suspensiones coloidales o mediante una sinterización local del polvo, dependiendo de la técnica empleada. Industrialmente, el uso de este tipo de técnicas reduce extraordinariamente

los plazos de fabricación y entrega de nuevos productos, al permitir que los cambios en el diseño de piezas puedan implementarse de forma inmediata en el proceso productivo, reduciendo a la vez los costes de mecanizado y de materia prima y/o recortes: Esto implica un menor impacto ambiental y un buen equilibrio económico.

Una primera clasificación de las tecnologías de manufactura aditiva o prototipado rápido puede hacerse en base al sistema de impresión. De esta forma tenemos la impresión aditiva de fundidos o fusión selectiva de polvos, bien usando tecnología láser o un haz de electrones, y la impresión de fundidos o líquidos particulados. En la manufactura aditiva de metales y cerámicas, la impresión de fundidos/líquidos particulados precisa de un tratamiento térmico posterior al prototipado para consolidar el material, mientras que en el prototipado por fusión se obtienen directamente materiales consolidados.

En el conformado y consolidación de polvos cerámicos y metales, existe una diferencia cualitativa entre ambos tipos de prototipado en lo que se refiere a la microestructura final del material. En el prototipado por fusión de polvo, la microestructura final está compuesta por fases metaestables consolidadas por choque térmico, muy útil en la investigación de nuevos materiales y estructuras, pero que dificulta enormemente la reproducibilidad y el control del proceso. La consolidación de fases estables obtenidas tras tratamientos térmicos en equilibrio, precisaría de tratamientos de recocido posteriores al proceso de impresión.

En cambio, en la impresión de fundidos/líquidos particulados se asume un tratamiento térmico posterior al conformado de la pieza, que además dependiendo de la carga orgánica del material en verde, irá acompañado de una etapa de eliminación del vehículo o aditivo orgánico. En función del contenido en orgánico, hay sistemas de impresión basados en la mezcla de polvos (metálicos y/o cerámicos) con polímeros termoplásticos o fotocurables, en los que el orgánico es un componente mayoritario. Pero hay otros sistemas basados en la impresión de suspensiones de partículas en agua u otros disolventes en las que el contenido en orgánico es inferior al 5% en peso en base al contenido en metal/cerámica. En general, la materia orgánica que contienen estas suspensiones son aditivos modificadores de su reología, y se añaden en pequeñas cantidades si lo comparamos con la cantidad de material termoplástico o fotocurable utilizado en otras técnicas. En estos últimos sistemas, la formulación de la suspensión proporciona a la tecnología de manufactura aditiva un amplio abanico de posibilidades en cuanto al diseño de composiciones y microestructuras (tamaños de grano, porosidades macro-meso y micro, jerarquía y ordenación, etc.).

Los métodos de procesamiento más empleados, especialmente en metales, en la manufactura aditiva de fusión de polvo son:

- Estero-Litografía (Stereo-lithography (SL)). Es la técnica precursora del concepto de manufactura aditiva y ha sido ampliamente desarrollada para la miniaturización de sistemas electrónicos. Esta tecnología se basa en la realización de prototipos en resina aunque es posible fabricar andamiajes cerámicos embebiendo polvo cerámico en la matriz polimérica. Normalmente se utiliza una resina fotosensible que se polimeriza en exposición a la luz (ultravioleta, haz láser, etc). Los materiales obtenidos por esta tecnología presentan limitaciones debido al sobrecurado de la luz solar y la baja resistencia térmica de las resinas.

- Sinterización selectiva por Laser (Selective laser sintering (SLS)). En este proceso el material en polvo se calienta a temperaturas cercanas al punto de fusión mediante un haz laser que dibuja la forma deseada logrando la fusión o sinterización del material. El láser sinteriza cada capa con gran precisión siguiendo un diseño computerizado. Una vez terminada una capa, ésta se cubre con una fina capa de polvo y se reanuda la sinterización de forma que se creen enlaces con la capa inferior. Una vez finalizada la pieza, se retira el polvo sobrante no procesado en el cual la estructura está embebida [102]. Este material presenta el problema de tensiones por un rápido enfriamiento y falta de precisión debida a la nube de material ablacionado que genera el haz laser.

- Revestimiento laser (Laser cladding (LC)). Esta categoría cubre un grupo de técnicas en las que el polvo se proyecta a través de una boquilla en el centro de un haz laser. El haz funde el polvo y la solidificación durante el enfriamiento generando la forma. Estas técnicas se emplean para obtener piezas metálicas densas y homogéneas.

Mientras que los métodos de procesamiento más empleados en la impresión de líquidos particulados o fundidos son:

- Moldeo por deposición de fundidos (Fused deposition modeling (FDM)). Esta tecnología fue desarrollada por Stratasy en 1991 [103], y se basa en la extrusión de un hilo del material fundido o semifundido, normalmente un termoplástico (ABS, PA, etc), que forma la pieza. La extrusión se realiza a través de una boquilla caliente que reblandece el material. Tras la deposición, la consolidación se produce por enfriamiento. Es posible intercalar capas de material sacrificable en el interior para conseguir estructuras más complejas [104].

- Impresión por inyección de tintas (Inkjet printing (IJP)). Esta tecnología presenta algunas variantes, pero todas se basan en la deposición de gotas de un material fluido proyectado desde una boquilla que contiene el material que conforma la pieza. La consolidación de las capas proyectadas se realiza por evaporación del disolvente. Esta técnica se emplea masivamente en la industria, especialmente electrónica, por su versatilidad y bajo coste de implantación.

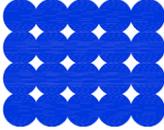
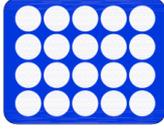
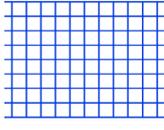
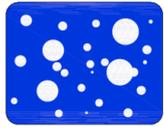
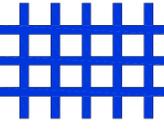
- Impresión en 3D (3D printing (3D-P)). Este sistema se desarrolló en el MIT en 1995. En él un lecho de polvo se esparce sobre un pistón sobre el que posteriormente un cabezal de inyección proyecta gotas de aglomerante donde se requiere la solidificación de la capa. Cuando se ha conformado una de las capas, el pistón baja y un nuevo lecho de polvo se esparce sobre el cual, el aglomerante es proyectado por la cabeza de impresión, creando de ese modo la estructura en 3D. La estructura aglutinada que queda es tratada térmicamente para crear uniones entre las partículas de polvo y dar consistencia a la estructura fabricada. El principal inconveniente de este proceso es la baja resolución vertical que presenta el compacto.

- Moldeo Robotizado (Robocasting). La técnica fue desarrollada por primera vez en los Estados Unidos en 1996, y consiste en la extrusión de un fluido o tinta a través de una boquilla pequeña. La posición de la boquilla se controla, dibujando cada capa del modelo CAD. Esta técnica es distinta al modelado por deposición fundida, ya que no se basa en la solidificación o el secado para que la pieza retenega su forma después de la extrusión [105], sino a un cambio de la reología de la tinta.

El Moldeo Robotizado es en este momento la técnica más versátil en cuanto las variables que pueden introducirse en la composición y formulación del material o en la estructura porosa final. El Moldeo Robotizado permite imprimir, no solo suspensiones mezcla de polvos, sino también de partículas fabricadas ad hoc. Esta técnica de manufactura aditiva de suspensiones permitiría implementar en el conformado prototipado con, entre otras, las tecnologías de diseño de gránulos obtenidos por atomización y/o congelación (freezing), de estructuras core-shell, e incluso de la mezcla de partículas inorgánicos con espaciadores (azúcar, almidón, poliestireno, etc.) y micelas. En definitiva, permitiría diseñar una estructura jerarquizada en el material poroso, y siempre desde la formulación de la suspensión.

Finalmente, en la tabla 1.3 se resumen brevemente los diferentes tipos de porosidades que se pueden obtener en cada uno de los procesos detallados anteriormente.

Tabla 1.3 Tipos de porosidad obtenidas para cada una de las técnicas de fabricación de materiales poroso [61]

Técnica	Forma	Porosidad cerrada	Porosidad parcialmente abierta	Porosidad parcialmente cerrada	Porosidad mixta
Sinterizac. parcial					
Espaciadores de Sacrificio					
Replicas					
Espumado Directo					
Manufactura aditiva					

Como se observa en la figura, el método de espumado directo es el único con el que es posible obtener todos los tipos porosidades, células abiertas, cerradas, parcialmente abiertas y mixtas. Con el método de réplica solo es posible obtener porosidad abierta, mientras que con los espaciadores de sacrificio se pueden obtener porosidad parcialmente abiertas o mixtas. Por último, con la técnica de manufactura aditiva o prototipado rápido se obtiene porosidad totalmente o parcialmente abiertas.

Por ello, dependiendo las condiciones requeridas para cada tipo de aplicación se seleccionara un proceso de espumado u otro.

1.7 Aditivos de procesamiento: Gelificación

Entre todas las técnicas de conformado a forma final o NNS (*Near Net Shaping*), la gelificación (o *gelcasting*) ha destacado como una de las rutas más atractivas para la

fabricación de materiales con formas complejas a partir de suspensiones estables, tanto de polvos cerámicos como metálicos [106], [107]. De alguna forma puede decirse que las técnicas de inyección a alta y baja presión (*HPIM - High Pressure Injection Moulding and - LPIM - Low Pressure Injection Moulding*), tanto de metales como de cerámicas, son la tecnología precursora de la gelificación [108]. Estos procesos se basan en la inyección de mezclas termoplásticas de polvos y aglomerantes fundidos (parafinas o ceras). Los procesos de gelificación surgen en el ámbito de la cerámica como respuesta al principal problema que plantea el conformado por moldeo por inyección de suspensiones. El elevado contenido en aditivos orgánicos que precisa la preparación de una pasta plástica tipo (en muchos casos superior al 40% en volumen), obliga a diseñar ciclos de sinterización específicos para eliminarlos, y que en muchos casos impide alcanzar los valores de densidad requeridos en el material final. Por ello, a partir de la década de los 90, se desarrollaron los procesos de gelificación para suspensiones cerámicas [109][110]. Las primeras formulaciones de suspensiones para gelificación contemplaban el uso de disolventes no acuosos y aditivos tóxicos. Sin embargo, la tendencia generalizada en la investigación sobre el procesamiento de materiales es utilizar sistemas inocuos, i.e. suspensiones en medio acuoso y aditivos no contaminantes, evitando por un lado la alta toxicidad del proceso primigenio, y por otro los largos ciclos térmicos necesarios para la eliminación de la materia orgánica.

La diferencia más relevante de la gelificación con el proceso convencional de colaje en molde de poroso (o *slip casting*) es la fuerza conductora de la compactación. En el colaje en molde poroso, la fuerza inductora de la compactación es la filtración del líquido a través del molde poroso, que propicia la formación de una pared compacta de partículas. En el colaje por gelificación, la compactación se debe a la retención o “congelación” de la suspensión dentro de la estructura de un gel. Este gel se forma a expensas del vehículo líquido de suspensión, a partir del entrecruzamiento o reticulación de monómeros o polímeros disueltos previamente. Además del bajo contenido en orgánicos de la suspensión (< 5% en peso), la principal ventaja del proceso de gelificación es la simplicidad y el bajo coste, tanto de moldes como de equipos, así como la posibilidad de obtener mayores resistencias en verde favoreciendo un potencial mecanizado antes de la etapa de sinterización [111]. Sin embargo, durante la gelificación el líquido no se drena como en el colaje, sino que es un componente básico de la estructura del gel. Por ello los periodos de secado son mayores, y también lo es la contracción de la pieza.

La formación del gel en la suspensión puede activarse química o térmicamente [112]. En la ruta de activación química, monómeros/polímeros y agentes de

entrecruzamiento se disuelven en el vehículo de suspensión antes de adicionar el polvo. Entonces se añaden los iniciadores y catalizadores de la reacción de entrecruzamiento o gelificación, de forma que la reacción de polimerización tiene lugar durante el colado de la suspensión en un molde no poroso. Los aditivos comúnmente utilizados en esta ruta son derivados de la acrilamida, debido a su menor toxicidad, ya que la propia acrilamida se ha identificado como un agente neurotóxico.

En la ruta alternativa de gelificación, la ruta de activación térmica, se utilizan por lo general polisacáridos y proteínas como agentes gelificantes. La mayoría de estas sustancias se extraen de plantas o animales, y son por tanto polímeros biocompatibles e incluso biodegradables. Estos geles termorreversibles gelifican térmicamente, y en muchos casos no precisan de ningún agente formador de enlaces, ya que básicamente un polisacárido pasa de ser un fluido a ser una sustancia vítrea de elevada rigidez, cuando cambia la temperatura, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas [113].

1.7.1 Polisacáridos

Los polisacáridos se usan como aditivos en el conformado de materiales de distinta naturaleza y aplicación, debido principalmente a sus propiedades: su solubilidad, la viscosidad de la disolución respecto a la concentración, y la capacidad de formar o no geles con la temperatura, tanto calentando como enfriando. Esta gran variedad de propiedades lo hacen imprescindible, por ejemplo en la industria alimenticia y farmacéutica, así como en el desarrollo de la tecnología de procesamiento cerámico, en la que se vienen utilizando como espesantes o modificadores de la reología de las suspensiones, y como gelificantes para la consolidación directa de piezas.

La utilización de estos polisacáridos en el conformado cerámico supone importantes ventajas, ya que propicia el uso de suspensiones acuosas concentradas, debido a su reducida concentración en disolución (<2% en peso respecto del peso en polvo). Y por otra parte, apunta a la alta densidad del material final por partida doble, ya que no es preciso el diseño de un ciclo específico para su eliminación durante la sinterización. La compactación de una pieza en verde con elevada resistencia mecánica se produce de forma inmediata, y no es un material tóxico, a diferencia de los monómeros utilizados en el proceso de polimerización original de Janney y Omalette [114].

Debido a todas estas ventajas, en general la gelificación de polisacáridos resulta ser un mecanismo de compactación que puede utilizarse en combinación con una gran variedad de procesos de conformado, como el colaje en molde no porosos o la inyección bajo presión, para materiales en pieza. Pero también puede utilizarse en el conformado de láminas o capas conformadas por colaje en cinta (tape casting), inmersión, EPD o pulverización.

Existe una gran variedad de polímeros naturales no tóxicos que se han utilizado para conformar cerámicas por gelificación, y que han sido objeto de revisión en dos publicaciones muy recientes [111][115]. Así se encuentran los gelificantes que gelifican al enfriar, como es el caso de los agaroides [116]–[118], el carragenato [119], el alginato, la gelatina [120]–[122], y el quitosano, y los que gelifican al calentar, como es el caso del almidón [62] y los derivados de las celulosas [123][124].

- **Polisacáridos que gelifican al enfriar:**

Estos polisacáridos son solubles en agua caliente, y gelifican al enfriarse, solidificando la suspensión in situ durante su colado, y por tanto conformando el material en verde. Cuando las moléculas de las diferentes cadenas se unen entre sí, se produce un bloqueo del acceso del agua y el polisacárido se hace insoluble. En este caso, se produce una reagrupación cristalina formando una red tridimensional con moléculas de agua atrapadas, es decir un gel. La formación de este gel es reversible y sus propiedades dependen del tipo de polisacárido utilizado así como de su concentración [111].

Sin embargo, estos polímeros necesitan una temperatura elevada para su reticulación (entre 40 y 80°C), y por ello la suspensión ha de calentarse, antes del mezclado y el colaje, unos 10°C por encima de su temperatura de disolución, lo que inevitablemente provoca un aumento de la viscosidad debido a la vaporización del agua durante el proceso de calentamiento. Por ello, se han propuesto otros polímeros, como la gelatina, una proteína compuesta de varios aminoácidos que se disuelve a 10-15°C, y por tanto evita el problema anterior. Otra forma de evitar este problema es utilizar polisacáridos que gelifiquen al aumentar la temperatura, tal y como se explica a continuación con más detalle.

- **Polisacáridos que gelifican al calentar:**

Entre los diferentes polisacáridos que gelifican al aumentar la temperatura, los más utilizados han sido el almidón y la celulosa y sus derivados. La gelificación del almidón

se produce al calentar una suspensión de partículas de almidón en agua, ya que estas absorben el agua y se hinchan formando un cuerpo rígido. Esta propiedad se ha utilizado para la consolidación de piezas [69], [125], [126], pero su escasa fuerza de gel ha impulsado la aplicación de otros polisacáridos que tengan mejores propiedades como gelificantes. Tal es el caso de la celulosa y sus derivados.

La celulosa es un polímero lineal, rígido, sin ramificaciones y está formado por unidades β -(1,4)-D-glucopiranosas. Se trata del biopolímero más abundante y de uso más extendido en la naturaleza. La celulosa es un material higroscópico, insoluble en agua debido a su alto peso molecular, así como en la mayoría de disolventes. Debido a su elevada capacidad de espesar, estabilizar, dispersar y gelificar presenta un gran número de aplicaciones en la industria cerámica [127]–[129], tanto en el prensado como en la extrusión o el moldeo por inyección.

Esta celulosa insoluble puede derivar en un éter de celulosa, no iónico, soluble en agua, a través de un proceso químico llamado eterificación (figura 1.11)

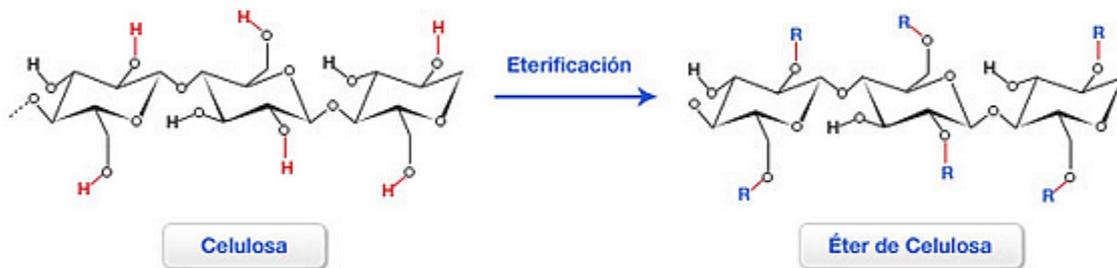


Figura 1.11 Proceso de eterificación de la celulosa

Los éteres de celulosa más importantes utilizados en la industria cerámica son la hidroxietilcelulosa (HEC), la metilcelulosa (MC), la hidroxipropil metil celulosa (HPMC) y la carboximetilcelulosa (CMC) [130], [131]. Para obtenerlos se trata la celulosa con NaOH concentrada y caliente; y con los cloruros de alquilo correspondientes produciéndose la ruptura de la cadena. La figura 1.12 muestra los diferentes derivados de la celulosa, solubles en agua, y utilizados como gelificantes.

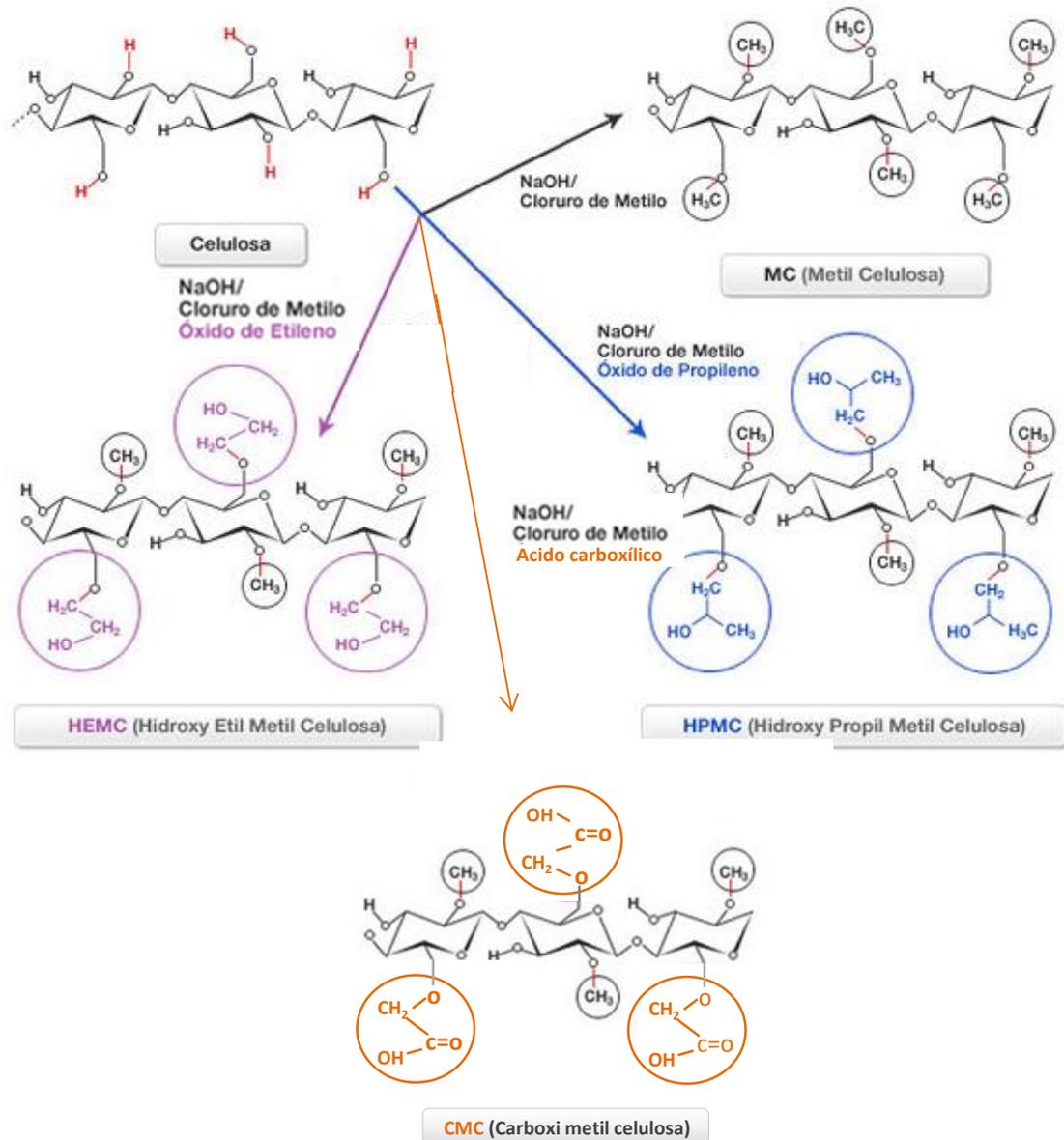


Figura 1.12 Procesos de obtención de éteres de celulosa

La gelificación de las disoluciones de estos polímeros se debe a la interacción hidrofóbica entre las moléculas que contienen la sustitución metoxi. A bajas temperaturas, las moléculas se hidratan produciendo una pequeña interacción polímero-polímero, pero cuando la temperatura aumenta, estas moléculas pierden el agua de hidratación, y polimerizan produciendo una estructura de red con un fuerte aumento de la viscosidad. Dependiendo del grado de sustitución y el tipo de sustituyentes (metil, hidroxipropil, carboximetil, etc) la solubilidad puede variar en el rango de temperaturas 30-60°C, y con ella la temperatura de gelificación y la resistencia del gel [124].

Las dos propiedades básicas que presentan los éteres de celulosa son la viscosidad y la termogelificación. La viscosidad de los éteres de celulosa disueltos en agua, varía desde unos pocos mPa·s hasta viscosidades muy elevadas, de varias decenas de millares de mPa·s. Esta variación es función de la concentración y de la longitud de la cadena. Las disoluciones de los éteres de celulosa no son fluidos newtonianos, su viscosidad depende de la velocidad de cizalla, por lo que las mismas soluciones pueden presentar resultados diferentes de viscosidad bajo diferentes esfuerzos de deformación. En cuanto a la termogelificación, los diferentes éteres de celulosa muestran distintos comportamientos térmicos. Por ejemplo, el comportamiento térmico de una solución de MC o CMC difiere de una HPMC o HEMC, mientras que la MC y la CMC forman un gel estable con la temperatura, los otros éteres (HPMC y HEMC) precipitan en primer lugar para formar geles débiles posteriormente [132].

La gelificación térmica de soluciones de MC con el aumento de la temperatura fue descrita por primera vez por Heymann en 1935 [133], y es a partir de ese momento cuando las disoluciones acuosas de MC han sido estudiadas en profundidad. Haque y col. [134] describieron la presencia de estructuras cristalinas a bajas temperaturas, que se funden durante el calentamiento, permitiendo la formación de una nueva estructura a temperaturas más elevadas. Kobayashi y col. [135] encontraron evidencia de una asociación de moléculas de carácter débil a 20°C fortaleciéndose con un aumento de la temperatura basada en asociaciones hidrofóbicas. Más tarde, Hirrien y col. [136] descubrieron que las heterogeneidades en las disoluciones aparecen con el incremento de la temperatura, y que la gelificación está principalmente impulsada por interacciones hidrófobas entre las zonas de la cadena altamente sustituidas. Por último, Li y col. [137]–[139] reportaron el concepto de unidades efectivas hidrofóbicas, basado en la dispersión del grado de sustitución a lo largo de la cadena de celulosa.

Con el fin de caracterizar las propiedades dependientes de la temperatura tanto de la precipitación como de la gelificación de estos éteres de celulosa, se han realizado ensayos oscilatorios, obteniendo el módulo de viscosidad complejo (η^*). En la región de baja temperatura, tanto para la MC como para la HPMC (en la figura 1.12), la viscosidad disminuye ligeramente al aumentar la temperatura (comportamiento típico de los líquidos). La diferencia en el comportamiento viscoelástico de estas disoluciones se encuentra a elevadas temperaturas, ya que en el caso del proceso de la HPMC, un aumento de temperaturas conlleva la precipitación del gel y una primera disminución de la viscosidad, asociada a una posterior subida que da lugar a la formación de un gel débil, tal y como muestra la gráfica de la figura 1.12. Por el

contrario, durante el proceso de gelificación de la MC, se produce un claro aumento de la viscosidad que evidencia la formación de un gel fuerte [124].

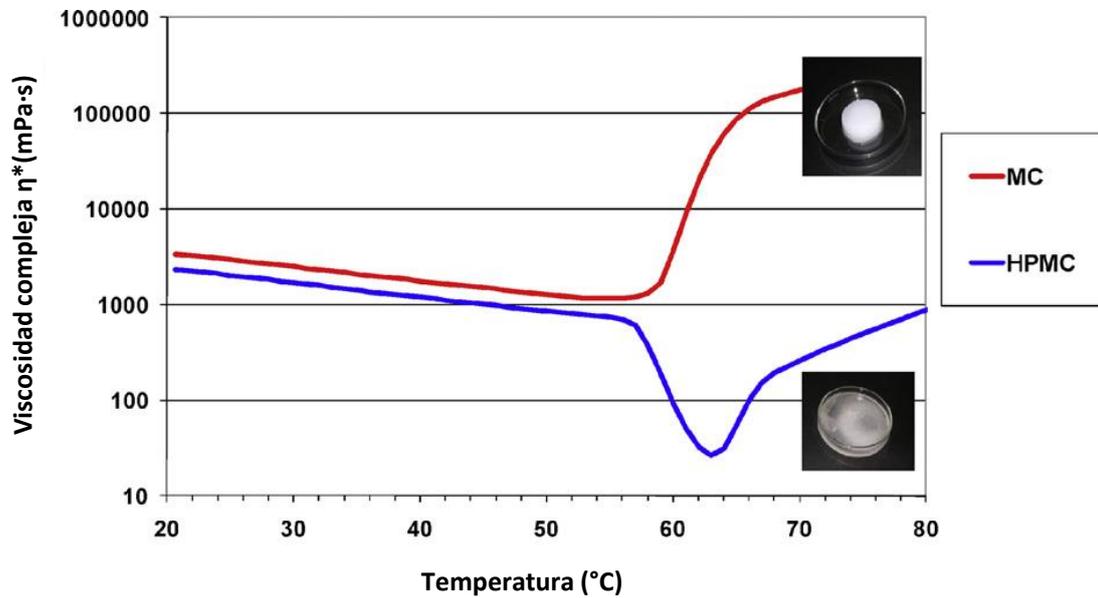


Figura 1.13 Determinación de la gelificación o precipitación de un 2% de una solución de MC y HPMC [124]

El objetivo del presente trabajo es el conformado de estructuras porosas tanto de polvos metálicos como cerámicos, y a lo largo del mismo se ha realizado un estudio en profundidad de las diferentes interacciones y sinergias que la metilcelulosa (MC) y la carboximetilcelulosa (CMC) pueden originar con otros ingredientes de la formulación de una suspensión. Ambos derivados de la celulosa son productos comerciales, cuya utilidad en el conformado por vía húmeda de materiales ha sido suficientemente probada [123], [130], [140], y junto a la gelatina, se han utilizado en esta memoria como aditivos de procesamiento, con el fin de determinar la implicación de la interacción aditivo-partícula en el conformado y las propiedades del material fabricado.

Referencias

- [1] R. Randall, *Powder metallurgy Science*. PrinceTown, New jersey (EEUU), 1994.
- [2] F. Trummler, *An Introduction to Powder metallurgy*. London (UK): IOM communications, 1993.
- [3] M. Qian, "Cold compactation and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or perform fabrication," *Int. J. powder Metall.*, vol. 46, pp. 29–44, 2010.
- [4] F. H. Sam Froes, "Titanium powder metallurgy: A review - Part 1," *Adv. Mater. Process.*, vol. 170, no. 9, pp. 16–22, 2012.
- [5] L. Parsons, J. Bruce, J. Lane, and F. Froes, "Titanium P/M Comes of Age," *Met. Prog.*, vol. 126, pp. 83–94, 1984.
- [6] H. Pang, C. Haase, R. Lapovok, and Y. Estrin, "Improving sinterability of Ti–6Al–4V from blended elemental powders through equal channel angular pressing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 565, pp. 396–404, 2013.
- [7] M. A. Iman and F. H. Froes, "TMS 2010 Symposium: cost-affordable titanium III," vol. 62, pp. 15–16, 2010.
- [8] B. E. Hurless and F. F. H-, "Lowering the Cost of Titanium," *The AMPTIAC Quaterly*, vol. 6, pp. 3–10.
- [9] V. A. Druz, "Blending an Elemental Approach to Volume Titanium Manufacture," *Met. Powder Rep.*, vol. 61, pp. 16–21, 2006.
- [10] F. H. Froes, "Developments in Titanium P/M." [Online]. Available: <http://www.webs1.uidaho.edu/imap/MPR Paper.pdf>.
- [11] J. I. Li, "New Cost Effective Titanium Powders," *Mater. Technol.*, vol. 17, pp. 143–147, 2002.
- [12] J. A. Lewis, "Colloidal processing of ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 83, no. 10, pp. 2341–2359, 200AD.
- [13] R. J. Pugh and L. Bergstrom, "Surface and Colloid Chemistry," *Adv. Process.*, 1994.

-
- [14] W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergström, "Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 7, pp. 1557–1574, 2004.
- [15] R. G. Neves, B. Ferrari, and E. Gordo, "Design of Ti Microstructure by Addition of Ceramic Particles by Colloidal Techniques," no. Ti 10, pp. 1–6.
- [16] E. G. P. Alvaredo, J. a. Escribano, and B. Ferrari, "Combination of Colloidal Techniques and Powder Metallurgy for Processing Fe-Ti (C , N) Cermets," vol. 2, pp. 1–5.
- [17] R. G. Neves, J. a. Escribano, B. Ferrari, E. Gordo, and A. J. Sánchez-Herencia, "Improvement of Ti Processing through Colloidal Techniques," *Key Eng. Mater.*, vol. 520, pp. 335–340, 2012.
- [18] R. Moreno, "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, pp. 601–608, 2000.
- [19] J. A. Pask, "Ceramic Processing. A Ceramic Science," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, p. 1163, 1979.
- [20] P. F. Messer, "Ceramic Processing. A Systematic Approach," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 190–192, 1983.
- [21] H. K. Bowen, "Basic research needs on high temperature ceramics for energy applications," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–56, 1980.
- [22] F. F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability," *J. Am. Ceram. Soc. J2 - J Am Ceram Soc*, vol. 72, no. 1, pp. 3–15, 1989.
- [23] J. Cesarano and I. A. Aksay, "Processing of highly concentrated aqueous alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 12, pp. 1062–1067, 1988.
- [24] J. S. Moya, S. Lopez-Esteban, and C. Pecharrómán, "The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 1017–1090, 2007.
- [25] R. Moreno, *Reología de suspensiones cerámicas*. Madrid, 2005.

- [26] B. V. Derjaguin and L. Landau, "Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes," *Acta Physicochim*, vol. 14, no. URSS, pp. 633–652, 1941.
- [27] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1948.
- [28] G. V. Franks and Y. Gan, "Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 11, pp. 3373–3388, 2007.
- [29] U. Diebold, S.-C. Li, and M. Schmid, "Oxide Surface Science," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 1, pp. 129–148, 2010.
- [30] N. Hernández, R. Moreno, a. J. Sánchez-Herencia, and J. L. G. Fierro, "Surface behavior of nickel powders in aqueous suspensions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 10, pp. 4470–4474, 2005.
- [31] N. Hernández, a. J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, "Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 919–925, 2005.
- [32] J. A. Escribano, J. L. García, P. Alvaredo, B. Ferrari, E. Gordo, and A. J. Sanchez-herencia, "Int . Journal of Refractory Metals and Hard Materials FGM stainless steel-Ti (C , N) cermets through colloidal processing ☆," vol. 49, pp. 143–152, 2015.
- [33] R. G. Neves, B. Ferrari, a. J. Sanchez-Herencia, and E. Gordo, "Colloidal approach for the design of Ti powders sinterable at low temperature," *Mater. Lett.*, vol. 107, pp. 75–78, 2013.
- [34] L. Dusoulier, R. Cloots, B. Vertruyen, R. Moreno, O. Burgos-Montes, and B. Ferrari, "YBa₂Cu₃O_{7-x} dispersion in iodine acetone for electrophoretic deposition: Surface charging mechanism in a halogenated organic media," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 6, pp. 1075–1086, 2011.
- [35] C. M. Lewandowski, "No Title No Title," *Eff. Br. mindfulness Interv. acute pain Exp. An Exam. Individ. Differ.*, vol. 1, pp. 1521–1530, 2015.

- [36] J. A. Escribano Quintana, "Diseño de microestructuras complejas metal-cerámica en base hierro por procesamiento coloidal en agua," Universidad Autónoma de Madrid, 2014.
- [37] R. García Das Neves, "Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas," Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [38] A. R. Studart, E. Amstad, and L. J. Gauckler, "Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions," *Langmuir*, vol. 23, no. 18, pp. 1081–1090, 2007.
- [39] H. . Barnes, *Handbook of elementary rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [40] G. Schramm, *Approach to Rheology and Rheometry*. Karlsruhe (Germany): Haake GmbH, 1994.
- [41] K. Barnes, H.A., Hutton, J.F. and Walters, *An Introduction to Rheology*. Amsterdam (Netherlands): Elsevier, 1989.
- [42] A. M. Garriga, "Reología de espesante celulósicos para pinturas al agua: Modelización y mecanismo de espesamiento asociativo," Universidad de Barcelona, 2002.
- [43] O. Rojas, M. I. Briceño, and J. Avendaño, "Fundamentos de la Reología," Universidad de los Andes, 2012.
- [44] R. Moreno, "Conformado coloidal de materiales cerámicos: métodos avanzados para materiales tradicionales," *Ziegelind. Int.*, pp. 1–2, 8–13, 2003.
- [45] A. M. Murfin and J. G. P. Binner, "Thermally enhanced slip casting of alumina ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 24, no. 97, pp. 597–603, 1998.
- [46] Y. Zhang and J. Binner, "Enhanced casting rate by dynamic heating during slip casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, pp. 135–142, 2002.
- [47] M. I. Nieto, R. Moreno, A. Salomoni, and I. Stamenkovic, "Aqueous pressure casting improves manufacturing of SiC parts," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 77, no. 11, pp. 62–66, 1998.
- [48] E. G. Blanchard, "Pressure casting improves productivity," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 67, no. 10, pp. 1680–1683, 1966.

- [49] T. J. Graule, F. H. Baader, and L. J. Gauckler, "Shaping of Ceramic Green Compacts Direct from Suspensions by Enzyme Catalyzed Reactions," *DKG*, vol. 71, pp. 317–323, 1994.
- [50] J. D. Cawley, "Solid freeform fabrication of ceramics," *Solid State Mater. Sci.*, vol. 4, no. 1999, pp. 483–489, 1999.
- [51] J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York (EEUU), 1995.
- [52] A. J. Messing, G.L, Stevenson, "Towards Pore-Free Ceramics," *Science (80-.)*, vol. 322, pp. 383–384, 2008.
- [53] P. Colombo, "In Praise of Pores," *Am. Assoc, Adv. Sci.*, vol. 322, pp. 381–383, 2008.
- [54] M. Scheffler and P. Colombo, *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005.
- [55] D. J. Green and P. Colombo, "Cellular Ceramics: Intriguing Structures , Novel Properties , and Innovative Applications," *Mater. Res. Soc.*, no. April, pp. 296–300, 2003.
- [56] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, and S. Costacurta, "Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 5425–5455, 2010.
- [57] T. Ohji and M. Fukushima, "Macro-porous ceramics: processing and properties," *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 2, pp. 115–131, 2012.
- [58] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 1771–1789, 2006.
- [59] M. Takahashi, R. L. Menchavez, M. Fuji, and H. Takegami, "Opportunities of porous ceramics fabricated by gelcasting in mitigating environmental issues," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 823–828, 2009.
- [60] K. B. V Manoj and Y.-W. Kim, "Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, p. 069801, 2010.

- [61] L. Salvo, G. Martin, M. Suard, A. Marmottant, R. Dendievel, and J.-J. Blandin, "Processing and structures of solids foams," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 15, no. 8–9, pp. 662–673, 2014.
- [62] M. Fukushima, Y. Zhou, H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Iwamoto, S. Yamazaki, and T. Nagano, "Microstructural Characterization of Porous Silicon Carbide Membrane Support With and Without Alumina Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 1523–1529, 2006.
- [63] S. C. Najangud, R. Brenzy, and D. J. Green, "Strength and young modulus behavior of a partially sintered porous alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 1, pp. 266–268, 1995.
- [64] D. Hardy and D. J. Green, "Mechanical Properties of a Partially Sintered," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 769–775, 1995.
- [65] J. Adler, "Ceramic Diesel Particulate Filters," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 439, no. 2005, pp. 429–439, 2008.
- [66] A. Shyam, E. Lara-Curzio, T. R. Watkins, and R. J. Parten, "Mechanical Characterization of Diesel Particulate Filter Substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, pp. 1995–2001, 2008.
- [67] A. J. Pyzik and C. G. Li, "New Design of a Ceramic Filter for Diesel Emission Control Applications," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, pp. 440–451, 2005.
- [68] P. Colombo, E. Bernardo, and L. Biasetto, "Novel microcellular ceramics from a silicone resin," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 1, pp. 152–154, 2004.
- [69] J. Lyckfeldt, O. Ferreira, "Processing of porous ceramics by 'starch consolidation,'" *J. Eur. Cera. Soc.*, vol. 18, no. 2, pp. 131–140, 1998.
- [70] T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud, and A. Mortensen, "Processing of microcellular SiC foams - Part II Ceramic foam production," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 1037–1045, 1995.
- [71] Y. Hotta, P. C. Alberius, and L. Bergström, "Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structures with controlled wall thickness," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 496–501, 2003.
- [72] J. M. Bouler, M. Trécant, J. Delécrin, J. Royer, N. Passuti, and G. Daculsi, "Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of five synthesis

- parameters on compressive strength,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 603–9, 1996.
- [73] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, and S. Kanzaki, “Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 230–232, 2001.
- [74] T. Fukasawa, Z. Deng, and M. Ando, “Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned,” vol. 55, pp. 2151–2155, 2002.
- [75] A. Imhof and D. J. Pine, “Ordered macroporous materials by emulsion templating,” *Nature*, vol. 389, no. October, pp. 948–951, 1997.
- [76] D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, and G. Grathwohl, “Evolution of porosity by freeze casting and sintering of sol-gel derived ceramics,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 149–152, 2003.
- [77] T. Fukasawa, Z. Y. Deng, M. Ando, T. Ohji, and Y. Goto, “Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 2523–2527, 2001.
- [78] S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, “Formation of monolithic silica gel microhoneycombs (SMHs) using pseudosteady state growth of microstructural ice crystals,” *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 7, pp. 874–5, 2004.
- [79] D. M. Roy and S. K. Linnehan, “Hydroxiapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange,” *Nature*, vol. 247, no. 5438, pp. 220–222, 1974.
- [80] H. Wang, I. Sung, X. Li, and D. Kim, “Fabrication of Porous SiC Ceramics with Special Morphologies by Sacrificing Template Method,” *J. Porous Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 265–271, 2004.
- [81] H. Kim, C. da Rosa, M. Boaro, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, “Fabrication of highly porous yttria-stabilized zirconia by acid leaching nickel from a nickel-yttria-stabilized zirconia cermet,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, pp. 1473–1476, 2002.
- [82] N. Miyawaga and N. Shinohara, “Fabrication of porous alumina ceramics with uni-directionally arranged continuous pores using a magnetic field,” *J. Cera. Soc. Jpn.*, vol. 107, no. 7, pp. 673–677, 1999.

- [83] N. Androff, L. F. Francis, and B. V. Velamakanni, "Methods, Macroporous ceramics from ceramic-polymer dispersion," *A.I.Ch.E. J.*, vol. 43, no. 11, pp. 2878–2888, 1997.
- [84] L. M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regi, and J. M. F. Ferreira, "Fabrication of porous hydroxyapatite bodies by a new direct consolidation method: Starch consolidation," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 60, no. 2, pp. 232–240, 2002.
- [85] K. Schwartzwalder and A. V. Somers, "Method of making porous ceramic articles," 1963.
- [86] L. J. Gauckler, M. W. Waeber, C. Conti, and M. Jacobduliere, "Ceramic foam for molten-metal filtration," *J. Met.*, vol. 37, no. 9, pp. 47–50, 1985.
- [87] X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, and Z. Zhang, "Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 7, pp. 1654–1656, 2001.
- [88] J. Saggio-Woyanski, C. E. Scott, and W. P. Minnear, "Processing of porous ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull*, vol. 71, no. 11, pp. 1674–1682, 1992.
- [89] F. F. Lange and K. T. Miller, "Open-cell, low-density ceramics fabricated from reticulated polymers substrates," *Adv. Ceram. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 827–831, 1987.
- [90] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, and a. Negro, "Ceramic foams by powder processing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 1339–1350, 1998.
- [91] J. Tulliani, L. Montanaro, T. J. Bell, and M. V. Swain, "Semiclosed-Cell Mullite Foams: Preparation and Macro- and Micromechanical Characterization," vol. 68, no. 1999, pp. 11–14, 2007.
- [92] H. R. Ramay and M. Zhang, "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods," *Biomaterials*, vol. 24, no. 19, pp. 3293–3302, 2003.
- [93] J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaeyts, and R. Mortelmans, "Strong ceramic foams from polyurethane templates," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 104, no. 1, pp. 4–8, 2005.
- [94] X. Pu, X. Liu, F. Qiu, and L. Huang, "Novel method to optimize the structure of," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 1394, pp. 1392–1394, 2004.

- [95] M. X. Wu and G. . . Messing, "SiC whiskers reinforced cellular SiO₂ composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 11, pp. 3497–3499, 1990.
- [96] E. M. Paiva, P. Sepulveda, and V. C. Pandolfelli, "Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 2641 – 2649, 1999.
- [97] P. Prosthetic, J. N. Weber, E. W. White, and N. Series, "American Association for the Advancement of Science Replamineform : A New Process for Preparing Porous Ceramics Metal , and Polymer Prosthetic Materials," vol. 176, no. 4037, pp. 922–924, 2015.
- [98] P. Greil, "Biomorphous ceramics from lignocellulosics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 105–118, 2001.
- [99] P. Colombo, "Conventional and novel processing methods for cellular ceramics," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1838, pp. 109–124, 2006.
- [100] P. Sepulveda and J. G. . Binner, "Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 12, pp. 2059–2066, 1999.
- [101] H. Katsuki, A. Kawahara, and H. Ichinose, "Preparation and some properties of porous alumina ceramics obtained by the gelatination of ammonium alginate," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 22, pp. 6067–6070, 1992.
- [102] G. H. Lee and J. W. Barlow, "Selective laser sintering of calcium phosphate powders," *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.*, pp. 191–197, 1994.
- [103] J.-P. Kruth, M. C. Leu, and T. Nakagawa, "Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 47, no. 2, pp. 525–540, 1998.
- [104] I. Zein, D. W. Hutmacher, K. C. Tan, and S. H. Teoh, "Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 1169–1185, 2002.
- [105] F. H. P. Martínez, "Desarrollo y optimización microestructural y mecánica de andamiajes biocerámicos para ingeniería de tejido óseo fabricados mediante moldeo robotizado," Universidad de Badajoz, 2012.

- [106] Y. Huang and J. L. Yang, *Novel Colloidal Forming of Ceramics*. Heidelberg, Germany, 2010.
- [107] K. T. Faber and N. O. Shanti, *Ceramics and Composites, Processing Methods*, (Eds: N. P. Hoboken, NJ, USA: The American Ceramic Society, John Wiley & Sons, 2013.
- [108] R. D. Rivers, "Method of injection molding powder metal parts," 1978.
- [109] O. O. Omatete, M. a. Janney, and S. D. Nunn, "Gelcasting: From laboratory development toward industrial production," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 96, pp. 407–413, 1997.
- [110] O. O. Omatete, M. A. Janney, and R. A. Strehlow, "Gelcasting - A New Ceramic Forming Process," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 70, no. 10, pp. 1641–1649, 1991.
- [111] M. I. Nieto, I. Santacruz, and R. Moreno, "Shaping of Dense Advanced Ceramics and Coatings by Gelation of Polysaccharides," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, pp. 637–654, 2014.
- [112] C. Tallón and G. V Franks, "Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review," *J. Cera. Soc. Jpn.*, vol. 119, no. 3, pp. 147–160, 2011.
- [113] E. E. Braudo, I. R. Muratalieva, I. G. Plashchina, and V. B. Toltozov, "Correlation between the temperatures of formation/breakdown of the gel network and conformation temperature," 1972.
- [114] J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*. New York: Wiley Interscience, 1995.
- [115] S. Leo, C. Tallon, N. Stone, and G. V. Franks, "Near-Net-Shaping Methods for Ceramic Elements of (Body) Armor Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, pp. 3013–3033, 2014.
- [116] M. Potoczek, "Hydroxyapatite foams produced by gelcasting using agarose," *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 1055–1057, 2008.
- [117] M. Potoczek, A. Zima, Z. Paszkiewicz, and A. Ślósarczyk, "Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose," *Ceram. Int.*, vol. 35, pp. 2249–2254, 2009.

- [118] I. Santacruz, M. I. Nieto, and R. Moreno, "Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions," *Ceram. Int.*, vol. 31, pp. 439–445, 2005.
- [119] I. Santacruz, M. I. Nieto, and R. Moreno, "Rheological characterization of synergistic mixtures of carrageenan and locust bean gum for aqueous gelcasting of alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, pp. 2432–2436, 2002.
- [120] J.-M. Tulliani, C. Bartuli, E. Bemporad, V. Naglieri, and M. Sebastiani, "Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent," *Ceram. Int.*, vol. 35, pp. 2481–2491, 2009.
- [121] A. G. Ward and A. Courts, *The science and technology of gelatine*. London: Academic Press, 1977.
- [122] J. Yang, J. Yu, and Y. Huang, "Recent developments in gelcasting of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, pp. 2569–2591, 2011.
- [123] X. Xu, Z. Wen, J. Lin, N. Li, and X. Wu, "An aqueous gel-casting process for γ -LiAlO₂ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 36, pp. 187–191, 2010.
- [124] R. Bayer and M. Knarr, "Thermal precipitation or gelling behaviour of dissolved methylcellulose (MC) derivatives—Behaviour in water and influence on the extrusion of ceramic pastes. Part 1: Fundamentals of MC-derivatives," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 5, pp. 1007–1018, 2012.
- [125] O. Lyckfeldt, "Novel water-based shaping of ceramic components," *Br. Ceram. Proc.*, vol. 60, pp. 219–220, 1999.
- [126] E. Tynova, W. Pabst, E. Gregorova, and J. Havrda, "Zirconia and alumina-zirconia composite ceramics prepared by starch consolidation," *Proc. Shap. II*, pp. 77–82, 2002.
- [127] A. G. Pincus and L. E. Shipley, "The role of organic binders in ceramic processing," *Ceram. Ind. Mag*, pp. 106–109, 1969.
- [128] S. Levine, *Organic (temporary binders for ceramic systems. Part I*. Ceram Age, 1960.

- [129] C. C. Treischel and E. W. Emrich, "Study of several groups of organic binders under low-pressure extrusion," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 5, pp. 129–132, 1946.
- [130] J. E. Schuetz, "Methylcellulose polymers as binders for extrusion of ceramics," *Ceram. Bull.*, vol. 65, pp. 1556–1559, 1986.
- [131] N. Sarkar, "Thermal Gelation Properties of Methyl and Hydroxypropyl Methylcellulose.," *J Appl Polym Sci*, vol. 24, pp. 1073–1087, 1979.
- [132] "Methocel cellulose ethers technical handbook," 2011. [Online]. Available: <http://www.dow.com/>.
- [133] E. Heymann, "Studies on sol–gel transformations. I. The inverse sol–gel transformation of methylcellulose in water," *Trans Faraday Soc*, vol. 31, pp. 846–864, 1935.
- [134] A. Haque and E. R. Morris, "Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structures and processes," *Carbohydr Polym*, vol. 22, no. 3, pp. 161–173, 1993.
- [135] K. Kobayashi, C. I. Huang, and T. P. Lodge, "Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions," *Macromolecules*, vol. 32, no. 21, pp. 7070–7077, 1999.
- [136] M. Hirrien, C. Chevillard, J. Desbrières, M. A. V Axelos, and M. Rinaudo, "Thermogelation of methylcelluloses: new evidence for understanding the gelation mechanism," *Polymer (Guildf)*, vol. 39, no. 25, pp. 6251–6259, 1998.
- [137] L. Li, P. M. Thangamathesvaran, C. Y. Yue, K. C. Tam, X. Hu, and Y. C. Lam, "Gel network structure of methylcellulose in water," *Langmuir*, vol. 17, no. 26, pp. 8062–8068, 2001.
- [138] L. Li, H. Shan, C. Y. Yue, Y. C. Lam, K. C. Tam, and X. Hu, "Thermally induced association and dissociation of methylcellulose in aqueous solutions," *Langmuir*, vol. 18, no. 20, pp. 7291–7298, 2002.
- [139] L. Li, "Thermal gelation of methylcellulose in water: scaling and thermoreversibility," *Macromolecules*, vol. 35, no. 15, pp. 5990–5998, 2002.
- [140] H. Itagaki, I. Takahashi, M. Natsume, and T. Kondo, "Gelation of cellulose whose hydroxyl groups are specifically substituted by the fluorescent groups," *Polym. Bull.*, vol. 32, pp. 77–81, 1994.

CAPÍTULO 2

Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización

2 Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización

En este capítulo se describe la caracterización de todos los materiales utilizados en esta tesis, los procedimientos experimentales empleados, así como las técnicas de conformado utilizadas.

2.1 Caracterización de los polvos de partida

A continuación se explican en detalle tanto las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales de partida, como las principales propiedades y caracterización de los polvos utilizados, los estabilizantes y los aditivos de procesamiento utilizados.

2.1.1 Superficie específica

Conocer la superficie específica de los polvos de partida es un factor crítico que nos permitirá comprender mejor el comportamiento físico-químico de los polvos al ser suspendidos en un medio acuoso. A menor tamaño de partícula, el polvo presentara mayor superficie específica. Esto implica que se produzcan más fácilmente reacciones superficiales tales como, fenómenos de adsorción de cationes o aniones y moléculas en medio acuoso, variación de la carga eléctrica y de las fuerzas de atracción-repulsión entre partículas en función del pH, salinidad y temperatura del medio.

La superficie específica de polvos se ha medido empleado el equipo Monosorb Surface Area de la firma Quantachrome Corporation (EEUU), modelo MS-13. Este equipo permite calcular la cantidad de nitrógeno adsorbida/desorbida sobre la superficie del sólido en cuestión, mediante la variación de la conductividad térmica del gas durante dicho proceso. La superficie específica se calcula mediante la siguiente ecuación (ec. 2.1):

$$S_e = \frac{V_m \cdot S_0}{P} \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde V_m es el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido en cm^3 , que se calcula aplicando el modelo de isoterma desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET), S_0 es la superficie ocupada por 1 cm^3 de adsorbato, en m^2 , y P el peso de la muestra expresado en g.

2.1.2 Densidad

La densidad de los polvos se ha determinado mediante picnometría de gas (He/aire) utilizando un picnómetro MVP-1 Monosorb Multipycnometer de la compañía Quantachrome Corporation (EEUU). Conociendo la masa de polvo introducida en el picnómetro, el volumen del mismo se determina mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de helio en una célula de referencia (P_1) de volumen conocido (V_R), y la presión ejercida por la misma cantidad de gas en una célula de la muestra problema (P_2) de volumen (V_C) que contienen el polvo cuyo volumen se desea determinar. El cálculo se realiza aplicando la ley de los gases ideales (ec. 2.2.):

$$V_P = (V_C - V_R) \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (\text{ec. 2.2})$$

2.1.3 Tamaño de partícula

La determinación de tamaño de partícula y su distribución se llevó a cabo mediante dispersión de luz láser de bajo ángulo (*low angle laser light scattering*, LALLS) empleando un equipo Mastersizer S de Malvern Instruments Ltd (Reino Unido). Esta técnica se basa en la relación entre el tamaño de las partículas y el ángulo de difracción que produce un flujo de partículas al atravesar un haz láser. La difracción del láser produce una serie de ondas que interactúan entre sí generando un patrón de luz-oscuridad. Debido al movimiento browniano de las partículas estos patrones sufren fluctuaciones que pueden relacionarse con el tamaño de las partículas a través de la ecuación de Stokes-Einstein (ec. 2.3)

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde $d(H)$ es el radio hidrodinámico de las partículas, k la constante de Boltzman, T la temperatura en kelvin, η la viscosidad del medio y D el coeficiente de difusión traslacional. Este equipo cuenta con un haz láser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) y detectores de ángulos de dispersión de $0.01 - 15^\circ$. Este equipo emplea la teoría de Fraunhofer, que constituye el modelo más simple para la determinación de partícula superior a $1 \mu\text{m}$ sin considerar las propiedades ópticas de la muestra. Los polvos de estudio, previamente dispersados, se introducen en una unidad de dispersión en la que se encuentra un disolvente que actúa como medio para llevar las partículas hacia la unidad óptica de medida.

El resultado de esta medida es una distribución de tamaño de partículas que puede ser representada tanto en número de partículas (D_n) como en volumen (D_v). La

distribución en número, como su nombre indica, corresponde al número de partículas que presenta cierto valor de tamaño, mientras que la distribución en volumen indica el volumen que ocupan las partículas de cierto tamaño. La distribución de tamaños en volumen suele describir de forma más eficiente las características del polvo, ya que la cuantificación de éste se realiza a través de su volumen.

2.1.4 Diámetro BET

El diámetro BET es una medida indirecta del tamaño de partículas calculada a partir de sus propiedades morfológicas: superficie específica (S_e) y densidad (ρ), siguiendo la ecuación 2.4 [107, 108]:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_e \rho} \quad (\text{ec. 2.4})$$

Este método de determinación del tamaño de partícula presenta varias fuentes de error, entre las que destacan el factor de forma de los polvos, ya que utiliza un algoritmo matemático que considera partículas de morfología esférica.

2.1.5 Factor de aglomeración

Medida indirecta que relaciona el diámetro BET con el tamaño medio de partícula. El factor de aglomeración se calcula a través de la ecuación 2.5 (ref 111 tesis Juan).

$$F_{ag} = \frac{d_{v50}}{d_{BET}} \quad (\text{ec. 2.5})$$

En el caso de partículas esféricas completamente dispersas el factor de aglomeración es 1.

2.1.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la microscopía MEB se utilizó un microscopio de emisión de campo (MEB-EC), Hitachi S-4700 (Japón), equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X (EDX), que tiene una resolución de 1.5 nm a 15 kV.

2.1.7 Materiales de partida

A continuación se caracterización los materiales de partida utilizados mediante las técnicas anteriormente explicadas y, los estabilizantes y aditivos de procesamiento utilizados.

2.1.7.1 Inorgánicos

Durante esta tesis, se han empleado diferentes polvos metálicos y cerámicos comerciales cuyas características se indican en la tabla 2.1.

El titanio (Ti) utilizado en el presente trabajo es un polvo comercial fabricado por atomización por plasma en medio inerte (argón) y suministrado por la compañía AP&C Inc (Canadá). La hidroxiapatita (HA) utilizada es un polvo comercial (Ca:P = 1,67) fabricado por Plasma Biotal Limited, (Reino Unido), el níquel (Ni) y la zircona estabilizada con 8%mol de Itria (YSZ) son polvos comerciales 210H de INCO (Canada) y 9YSZ de TOSOH (Japón), respectivamente. Y por último el hidruro de titanio (TiH₂) empleado es Sigma-Aldrich (España).

Tabla 2.1 Características de los polvos de partida

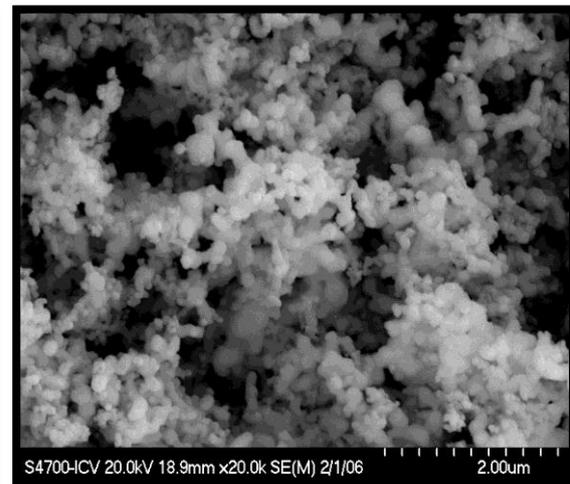
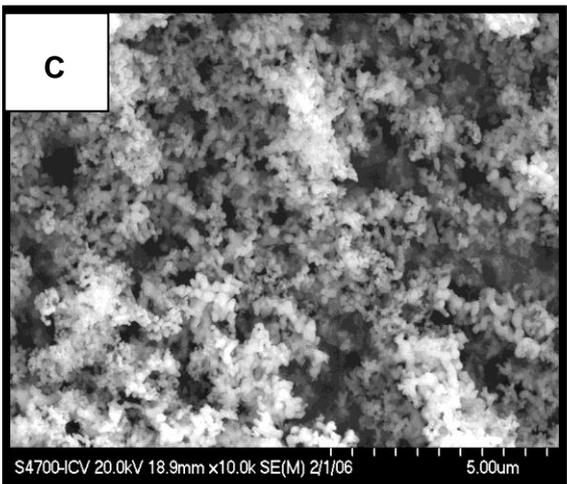
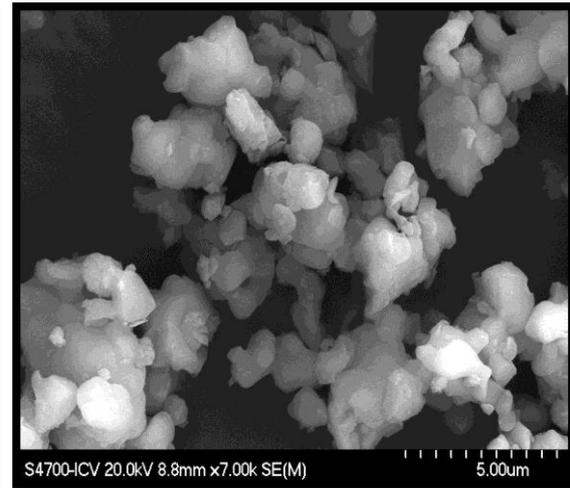
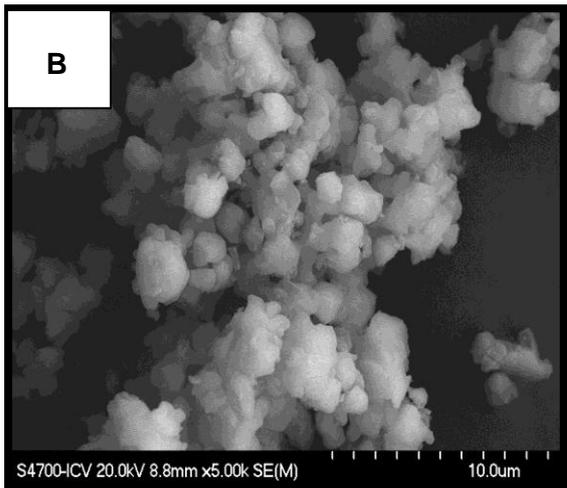
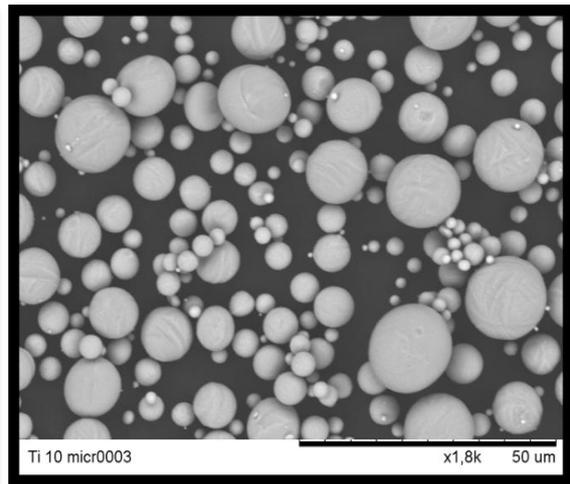
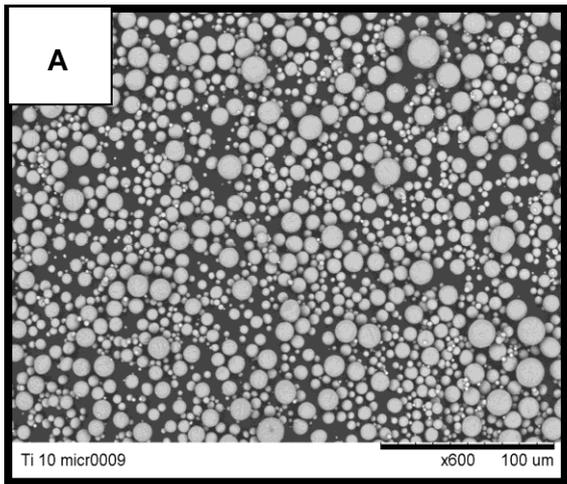
Polvo	Pureza	Superficie específica (m ² /g)		Densidad teórica (g/cm ³)		Tamaño comercial (Dv ₅₀ , μm)		d _{BET} (μm)	F _{ag}
		Comercial	Medida	Comercial	Medida	Comercial	Medida		
Ti	99,5-99,8	---	0,18	---	4,51	0-10	9,93	7,47	1
HA	99,5-99,8	1,5	1,4	3,1	3,16	3.62	2,76	1,36	2
Ni	99,5-99,8	3,9	4,0	8,3	8,30	2.2	1,75	0,19	9
YSZ	99,5-99,8	9,5	4,7	6,1	6,00	0.4	0,35	0,22	2
TiH₂	99,5-99,8	--	0,53	3,91	3,75	15	14,55	2,99	5

En la figura 2.1 se muestran las micrografías MEB de los distintos polvos donde se observa una morfología esférica tanto para el polvo de Ti (a y b) como para la YSZ (g y

h) con un tamaño medio de 10 y 0.4 μm , respectivamente. Por el contrario el Ni presenta una morfología filiforme de aproximadamente 2 μm (e y f), mientras que los polvos de HA (c y d) y TiH_2 (j y k) tienen morfología irregular, con un tamaño medio de aproximadamente 3 y 15 μm , respectivamente. El tamaño medio de partículas observado en el microscopio, coincide con los determinados por Dispersión de Luz (tabla D_{v50} en tabla 2.1). Se han recogido en la tabla anterior, los valores de D_{BET} , calculados a partir de las características morfológicas del polvo, densidad y superficie específica. La comparación entre el D_{BET} y el D_{v50} permite determinar el grado de aglomeración de los polvos que van a ser objeto de estudio en esta memoria. Más concretamente, existe una diferencia palmaria entre los tamaños de partícula determinados para el Ni por ambos métodos. Esta diferencia se debe al elevado factor de forma del polvo y su morfología filiforme. También son muy diferentes los tamaños determinados para el TiH_2 . Con un factor de aglomeración de 5, puede decirse que este polvo de morfología irregular, sin embargo con una forma bastante redondeada, está muy aglomerado. Por último, los polvos de YSZ, HA y Ti, con factores de aglomeración 1-2, pueden llegar a dispersarse de forma eficaz en agua.

Además de la morfología y el estado de aglomeración de los polvos objeto de estudio, es interesante resaltar que todos los polvos utilizados son submicrónicos y micrónicos, y sus tamaños se encuentran en el rango 0.4-15 μm . Las superficies específicas están en consonancia con el tamaño y forma de las partículas, así la YSZ y el Ni tienen las mayores superficies específicas ($\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$), como corresponde a su tamaño submicrónico (ver microscopías en la figura 2.1), mientras que la HA tienen una superficie específica próxima a la unidad, correspondiente a su tamaño de unidades de micra, y el Ti y TiH_2 presentan los menores valores de superficie ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) como corresponde a su tamaño de 10-15 μm .

Sin embargo la densidad de las partículas utilizadas no está en consonancia con sus tamaños y superficies, sino con su naturaleza química. Así los materiales más pesados son el Ni y la YSZ, con densidades de 8.3 y 6.0 g/cm^3 , respectivamente, seguido del Ti con una densidad de 4.51 g/cm^3 , y el TiH_2 y la HA con densidades de 3.75 y 3.16 g/cm^3 , respectivamente. Si consideramos reactividad, como capacidad de interacción de las partículas con el medio y consigo mismas, podemos concluir que, los polvos de Ni e YSZ son las partículas más densas, pero también las más pequeñas y reactivas. El Ti y el TiH_2 son partículas grandes pero más ligeras, con escasa reactividad, y la HA es una partícula ligera, de tamaño y reactividad media.



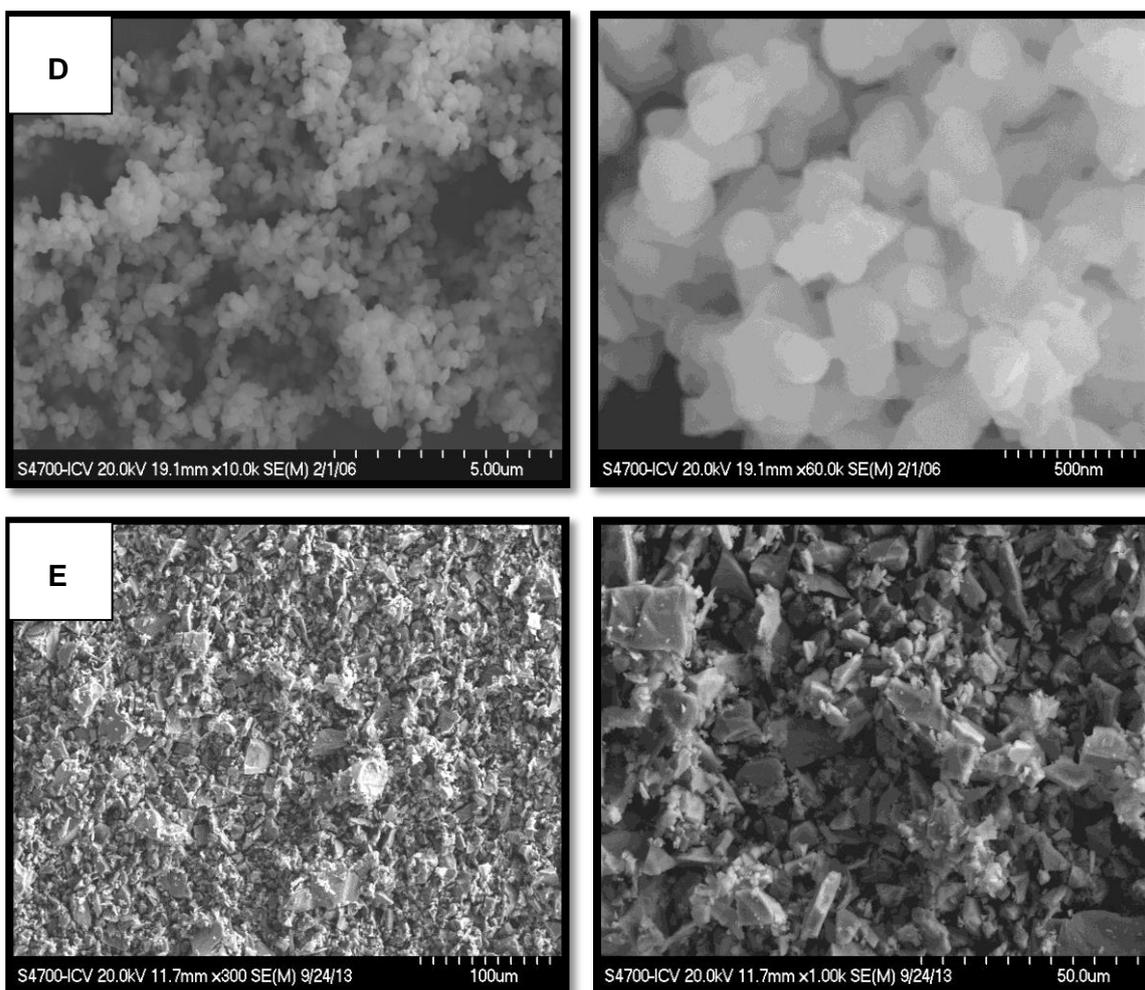
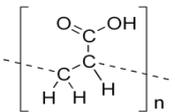
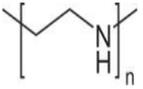
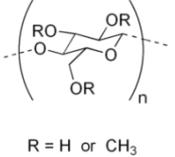
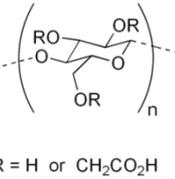
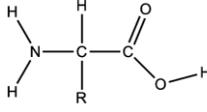


Figura 2.1 Micrografías MEB de los polvos de partida: a) Ti, b) Hap, c) Ni, d) Zr y e) TiH_2

2.1.7.2 Estabilizantes y aditivos de proceso

Las características de los polímeros y/o moléculas orgánicas utilizadas, así como sus propiedades reológicas se encuentran resumidas en la tabla 2.2. Están divididos en dos grupos. Por un lado, se encuentran los dispersantes o estabilizantes: el ácido poliacrílico (PAA), la polietilenimina (PEI) y el D-3005. Por otro lado, están los aditivos de procesamiento, modificadores de la reología de la suspensión y/o los estructuradores del conformado, como son la metilcelulosa, la carboximetilcelulosa, y la gelatina, que en este trabajo se han utilizado como dispersantes, espesantes y gelificantes.

Tabla 2.2 Aditivos para la estabilización de suspensiones concentrada

Aditivo	Acrónimo	Mw (g/mol) ó Viscosidad (mPa·s)	Fórmula
Duramax	D-3005	----	----
Acido Poliácricolico	PAA	2000 g/mol	
Polietilenimina	PEI	2000 g/mol	
Metilcelulosa	MC	4000 mPa·s 40000 mPa·s	
Carboximetilcelulosa	CMC	4000 mPa·s 40000 mPa·s	
Gelatina	GEL	-----	

El Duramax D-3005, el PAA, la PEI y la GN se han utilizado como dispersantes, y han sido elegidos debido a su capacidad de dispersar partículas, proporcionando una elevada estabilidad y una considerable mejora en las propiedades reológicas de la suspensión, imprescindible para conseguir un buen procesamiento. La diferencia entre ellos es que, tanto el D-3005 como el PAA son polielectrolitos aniónicos, es decir, cadenas ramificadas constituidas por grupos carboxilo (COO⁻), como grupos funcionales, cuya adsorción en la superficie de la partícula desplaza el punto isoeléctrico a pH ácidos. La PEI es un polielectrolito catiónico de cadena ramificada, con grupos funcionales tipo amino (NH_x⁺), utilizada para desplazar el punto isoeléctrico a zonas de pH básicas. Y por último, la GN utilizada en este trabajo es una mezcla de péptidos y proteínas producidas por hidrólisis parcial del colágeno extraído del pescado y está constituida por aminoácidos que son moléculas orgánicas anfóteras las cuales pueden proporcionar tanto carga positiva como negativa a la superficie de la partícula, en función de su grado/modo de adsorción superficial y su ionización.

Tanto la metilcelulosa (MC) como la carboximetilcelulosa (CMC) utilizadas en este trabajo, son compuestos químicos derivados de la celulosa. Estos dos aditivos de procesamiento se han incorporado a la suspensión como espesantes y/o gelificantes. Estos aditivos modifican la reología de la suspensión. La MC es un polímero sin carga, y por tanto desarrolla un mecanismo puramente físico de espesamiento plástico de la suspensión. Sin embargo es también un emulsionante y puede estabilizar fases gaseosas en el seno de la suspensión, evitando la separación de fases o, por ejemplo, de dos líquidos mezclados. Por otro lado, la CMC es un polímero con grupos carboxilos que en el rango de pH neutro-básico ($\text{pH} > 7$) está ionizado, y por tanto cargado negativamente, por lo que se espera que tenga una mayor interacción con las partículas de la suspensión, lo que resultaría en una suspensión con una estructura mucho más rígida y estable. En este trabajo se han utilizado metilcelulosa y carboximetilcelulosa de baja viscosidad (~ 4000 mPa s; MC4M y CMC4M) y alta viscosidad ($\sim 40,000$ mPa s; MC40M y CMC40M), y se han estudiado las diferencias en su comportamiento.

La gelatina (GN) se ha utilizado también como aditivo de procesamiento. La GN utilizada es una mezcla de péptidos y proteínas producidas por hidrólisis parcial del colágeno extraído del pescado. La GN es una proteína compleja, un polímero compuesto de aminoácidos que presenta grupos amino ($-\text{NH}_2$) y grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), pudiendo por tanto interactuar con la partícula de diferentes formas. La GN puede actuar a su vez como dispersante estabilizando partículas, y como gelificante dando consistencia a la suspensión dependiendo de la temperatura que se utilice.

2.2 Procesos de conformado y protocolos de preparación de las suspensiones

La preparación de suspensiones concentradas de los polvos empleados se ha realizado siguiendo diferentes protocolos de preparación, según el aditivo de procesamiento y el proceso de conformado seleccionado.

2.2.1 Capas por inmersión

En el proceso de inmersión (dip-coating) el sustrato a recubrir se introduce en la suspensión y se extrae a velocidad constante. Durante la extracción, una parte de la

suspensión queda adherida al sustrato en forma de película. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico.

El método transcurre en cuatro etapas [1]:

1. Inmersión del sustrato
2. Extracción a velocidad constante y controlada
3. Drenaje con evaporación de disolventes
4. Consolidación de la capa (implica secado y tratamiento térmico)

En la figura 2.2 se muestra un esquema de cada una de las etapas de las que consta el proceso.

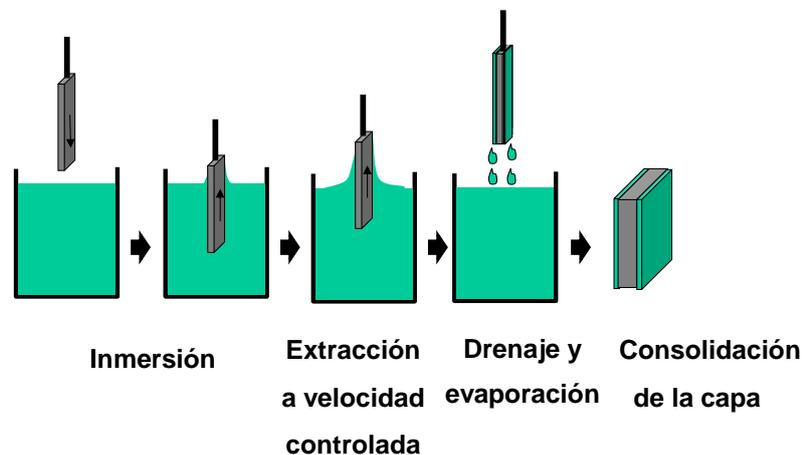


Figura 2.2 Esquema de las etapas del proceso de inmersión

La etapa de extracción es la más importante y sus fundamentos teóricos han sido extensamente estudiados [1]–[3]. El sustrato se extrae a velocidad constante, estableciéndose un régimen estacionario donde interviene la suspensión, el sustrato y la atmósfera que rodea el equipo. Como resultado se forman dos capas, una exterior que retorna al baño y otra interior que queda adherida al sustrato. En estado estacionario están presentes seis tipos de fuerzas : una fuerza de arrastre, la fuerza de la gravedad (g), la fuerza ligada a la tensión superficial del líquido (σ_{LV}), la inercia o momento de flujo de la capa de líquido, las interacciones entre el sustrato y la fase líquida y el gradiente de tensión superficial [4].

Cuando la viscosidad de la suspensión y la velocidad de extracción son suficientemente altas, el espesor de la capa sólo depende de la fuerza de arrastre de

la suspensión, ($\eta v/e$), y de la fuerza de la gravedad, ($\rho g e$), donde e es el espesor de la capa. En estas condiciones la expresión que describe el espesor viene dado por la ecuación:

$$e = c_1 \cdot \left(\frac{\eta \cdot v}{\rho \cdot g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{ec 2.6})$$

donde c_1 es una constante a la que para líquidos newtonianos, se asigna un valor de 0.8 [5].

Landau y Levich [3] analizaron la situación más habitual en el caso de la obtención de capas, es decir, en la que la viscosidad y la velocidad de extracción del sustrato son pequeñas. Para ello, estudiaron el caso de un plano infinito extraído verticalmente de una solución contenida en un recipiente suficientemente grande como para ignorar los efectos de borde. Encontraron que el espesor de la capa varía con la viscosidad y la velocidad de extracción según la siguiente ecuación:

$$e = 0.94 \cdot \left(\frac{\eta \cdot v}{\rho \cdot g} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (N_{ca})^{\frac{1}{6}} \quad (\text{ec 2.7})$$

donde N_{ca} es el número de capilaridad ($N_{ca} = \eta v / \sigma_{LV}$)

El protocolo de preparación de la suspensión para la técnica de inmersión o dip-coating se muestra en la figura 2.3. En primer lugar, se adecua el agua desionizada al pH de trabajo, bien con la adición de HNO_3 o HTMA, dependiendo si la estabilidad del polvo se encuentra a pH ácidos o básicos. Sobre el agua se añade el dispersante y los aditivos necesarios para ajustar la viscosidad al proceso de conformado seleccionado, en este caso para inmersión, y se reajusta de nuevo el pH. Esta solución se deja en agitación mecánica de palas aproximadamente durante 5 minutos a unas 200-300 rpm, y pasado este tiempo, se va introduciendo el polvo en pequeñas cantidades manteniendo constante la agitación para evitar que se produzcan aglomeraciones de polvo. Posteriormente, es necesario un proceso de molienda para optimizar el mezclado de las suspensiones. El molino de bolas consiste en un recipiente de plástico en el que se introducen las bolas y la suspensión. La relación volumétrica entre la cantidad de bolas utilizada, la suspensión y el aire ha de ser de 1/3. El molino, al girar en un rodillo motorizado, provoca que las bolas golpeen la suspensión rompiendo los aglomerados, y logrando así una mayor homogeneidad de la mezcla.

El aditivo de procesamiento utilizado en la inmersión ha sido la metilcelulosa de 4000 mPa s (MC4M). Este aditivo se disuelve previamente, y se añade a la suspensión antes que el polvo, tal y como se indica en el esquema de la figura 2.3.

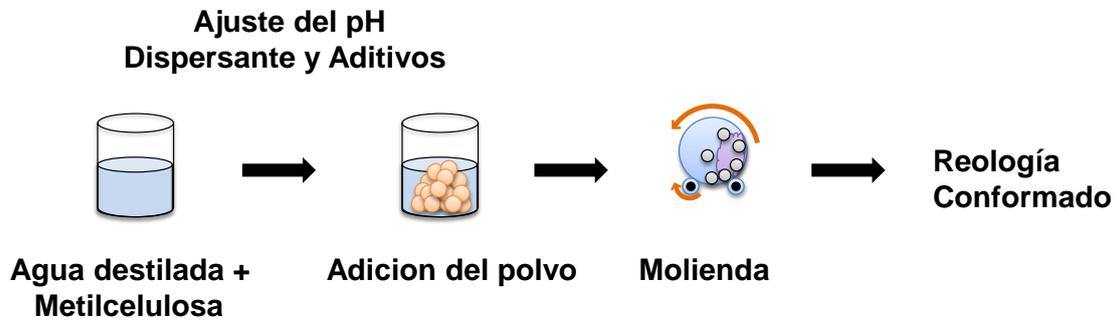


Figura 2.3 Protocolo de preparación de suspensiones concentradas con MC como aditivo de procesamiento

2.2.2 Porosos por réplica de esponjas de poliuretano

El método de réplica ha consistido en la impregnación de una estructura celular de poliuretano en una suspensión cerámica, con objeto de fabricar un material cerámico que exhiba la misma morfología que el material poroso original, tal y como muestra el esquema del proceso en la figura 2.4.

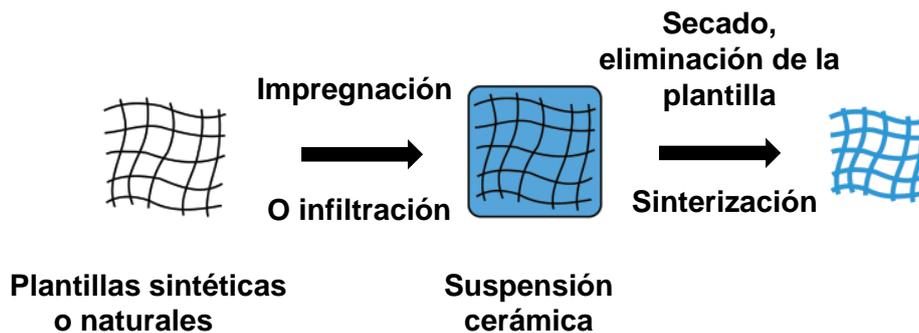


Figura 2.4 Esquema del método de réplica para la fabricación de cerámica macroporosa [6]

La técnica de réplica está considerada como el primer método utilizado deliberadamente para la producción de cerámicas macroporosas. El invento original se remonta a la década de 1960, cuando Schwartzwalder y Somers comenzaron a usar esponjas poliméricas como plantillas para preparar estructuras celulares de diferentes

tamaños de poro, porosidades, y composiciones químicas. Desde entonces, la técnica de réplica se ha convertido en el método más popular para producir cerámica macroporosa, y hoy en día se utiliza ampliamente en la industria. El éxito se atribuye principalmente a la sencillez y la flexibilidad del método.

El protocolo de preparación de las suspensiones es el mismo que en el caso anterior, figura 2.3, la única diferencia es la cantidad y tipo de aditivo de procesamiento añadido, que será función de los requisitos de cada proceso de conformado. Una vez optimizada la suspensión, el procedimiento a seguir es el siguiente: la esponja polimérica altamente porosa (típicamente poliuretano) se remoja en la suspensión hasta que los poros internos se rellenan con material. La esponja impregnada se deja en reposo para eliminar el exceso de material permitiendo la formación de un recubrimiento alrededor de la estructura celular original. En esta etapa, la suspensión tiene que ser suficientemente fluida para que lo sobrante sea eliminado parcialmente, pero el revestimiento húmedo restante debe ser lo suficientemente viscoso para quedarse adherido al poliuretano y evitar el goteo.

La plantilla polimérica recubierta se seca y se piroliza a 300°C-800°C, siendo necesarias velocidades de calentamiento inferiores a 5°C / min para permitir la descomposición gradual y difusión del material polimérico, y evitar la acumulación de presión dentro del horno. Después de la eliminación de la plantilla polimérica, el recubrimiento de cerámica consolida y densifica durante su sinterización a la temperatura y atmósfera adecuada.

Con este método se pueden alcanzar niveles totales de porosidad abierta en el rango de 40%-95%, con tamaños de poros entre 200 nm y 3 mm. Sin embargo, la porosidad en estos materiales es aleatoria, y en algunos casos, los canales de paso de un macroporo a otro pueden "estrangular" la porosidad. La proporción de poros abiertos y cerrados en la espuma final puede ajustarse mediante el control de la viscosidad y el comportamiento reológico de la suspensión.

2.2.3 Conformado por vertido y Gelificación térmica de suspensiones

La compactación por gelificación térmica de suspensiones se considera una técnica de procesamiento de materiales con forma final [7] (Near-Net-Shaping Technologies), y va asociada al conformado por vertido de suspensiones en moldes no porosos. Los métodos de gelificación térmica se basan en la incorporación de gelificantes en la

formulación de la suspensión, que tras el vertido o llenado de un molde, polimerizan al sobrepasar una temperatura determinada, formando un entramado polimérico que inmoviliza las partículas. Tras el secado o evaporación del disolvente el compacto se desmolda, y se obtiene la pieza en verde. Esta técnica permite colar piezas con una elevada homogeneidad microestructural, con geometrías complejas y formas quasi-definitivas, reduciendo así las etapas de mecanizado. Por otra parte, los gelificantes suelen ser hidrogeles, y por lo general se usa agua como disolvente con las ventajas medioambientales que ello conlleva.

Algunos de los gelificantes más utilizados en procesos coloidales son la metilcelulosa (MC) y sus derivados. En estos polímeros, los grupos hidroxilo forman una red altamente ordenada de enlaces de hidrógeno, que garantiza la vinculación segura de la celulosa formando la estructura de gel. Si además se utiliza como espaciador un gas para el conformado de estructuras porosas, como en esta memoria, la rigidez de la estructura de gel es especialmente relevante en la retención y estabilización del gas en el seno de la suspensión durante el proceso de gelificación. Por este motivo este tipo de geles son especialmente adecuados, y por ello se han seleccionado para su estudio en este trabajo.

Para el conformado por vertido de suspensiones en moldes no porosos, es necesario que la suspensión tenga una viscosidad adecuada para que rellene completamente el molde. Por lo que quizás la etapa más relevante del proceso sea la optimización de la formulación y preparación de una suspensión en la que coexisten disolvente, partículas, estabilizante, gelificante y formadores de poro. En este sentido, es deseable que tanto el gelificante como el formador de poro se incorporen disueltos en la suspensión, para evitar aglomeraciones o heterogeneidades en la microestructura final.

En la figura 2.5 se muestra el protocolo seguido en este tipo de conformado, donde el primer paso es el mismo que en los casos anteriores (figura 2.3): se ajusta el pH del agua desionizada, en la que previamente se ha disuelto el gelificante, y se añade el dispersante o modificador de superficie para evitar la aglomeración del polvo durante la preparación de la suspensión. Tras el polvo se añade el formador de poro. A continuación es necesaria una molienda de homogeneización de la suspensión. El tiempo de molienda dependerá del polvo utilizado (Ti, HA y Ni/YSZ). Por último se procede al vertido de la suspensión en un molde de silicona, que se introduce en la estufa durante 24 horas. En la estufa tienen lugar de forma simultánea, la gelificación de la suspensión, la descomposición del formador de poro y el secado de la pieza, por

lo que esta etapa será objeto de estudio en el proceso de fabricación de las estructuras porosas.

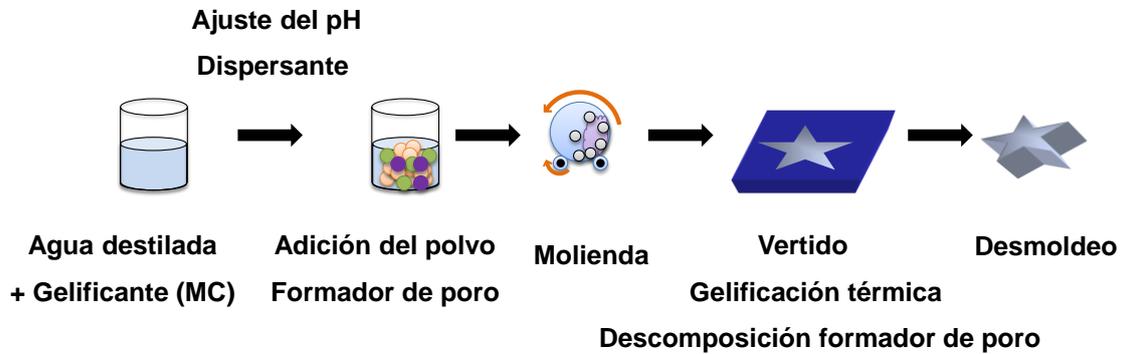


Figura 2.5 Protocolo de preparación de suspensiones para el conformado por vertido y gelificación

Dentro de este capítulo se ha realizado un diseño experimental sobre un material con objeto de conocer la influencia que tienen las variables principales del proceso sobre las propiedades microestructurales del material.

- **Diseño experimental**

Con el fin de obtener ecuaciones que permitan estimar la calidad de los materiales en función de las variables del proceso, y encontrar las condiciones óptimas de operación, se ha hecho uso de un diseño experimental. Se ha aplicado un modelo polinómico de segundo orden para predecir el efecto de las variables principales seleccionadas sobre las características de las piezas porosas fabricadas (variables de estudio).

Hasta el momento, no se había utilizado un diseño factorial que permitiera el desarrollo de modelos empíricos con varias variables independientes, para examinar propiedades físicas (densidad aparente, viscosidad en reposo, tamaño medio de poro, etc.) de materiales porosos procesados mediante técnicas de gelificación.

Estos modelos empíricos son preferibles a los teóricos, ya que estos últimos son demasiado complejos cuando contienen más de dos variables independientes. Por estas razones, en el presente trabajo se ha utilizado un diseño factorial de experimentos de composición central para estudiar la influencia de las variables de procesamiento del material (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1).

El diseño utilizado experimenta con una serie de puntos (experimentos), alrededor de un punto de composición central (experimento central), para la estimación de los parámetros constantes de los modelos matemáticos ensayados. Este diseño satisface que los requerimientos generales de todos los parámetros de los modelos matemáticos puedan ser estimados sin un número excesivo de experimentos [8].

El diseño utilizado está definido por tres parámetros: número de variables, (k); constante (p), que toma los valores 0 para (k<5) y 1 para (K>5); y número de puntos centrales, (n_c).

Estos parámetros originan tres grupos de puntos:

- 2^{k-p} puntos que constituyen un diseño factorial.
- $2 \cdot k$ puntos axiales.
- n_c puntos centrales.

El número total de puntos (experimentos) vendrá dado por la expresión:

$$n = 2^{k-p} + 2 \cdot k + n_c \quad (\text{ec 2.8})$$

En los casos en que el parámetro p vale 1, se produce una reducción considerable del número de puntos del diseño factorial, sin que se afecte la determinación de los parámetros de los modelos matemáticos. Ello es posible tomando la relación de definición $x_k = \Gamma_{j=1, k-1} x_i$ (haciendo que los valores normalizados de la k-ésima variable coincidan con el producto de los valores normalizados de las k-1 variables), para los puntos del diseño factorial [9]

En el estudio de procesado de materiales porosos por gelificación térmica se han escogido tres variables independientes (k=3): Concentración de gelificante, concentración de formador de poro y temperatura. Del resultado de sustituir este valor en la ecuación (2.8), se obtiene un número total de 15 experimentos.

- **Modelo polinómico:**

El ajuste de los datos experimentales de los diversos ensayos se ha realizado utilizando un modelo polinómico, con la idea de encontrar relaciones entre las variables respuesta o dependientes (variables de estudio), con las variables de operación o independientes.

Los datos experimentales pueden ensayarse con el siguiente modelo polinómico de segundo orden:

$$Y = a_0 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot X_{nj} + \sum_{j=1}^n c_j \cdot X_{nj}^2 + \sum_{i=1; j=1}^n d_{ij} \cdot X_{ni} \cdot X_{nj} \quad (i < j) \quad (\text{ec 2.9})$$

donde:

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{max} - X_{min}} \quad (\text{ec 2.10})$$

La variable respuesta o dependiente Y representa las características o propiedades del material (viscosidad en reposo, tamaño medio de poro y densidad aparente).

Las variables independientes (X_n) representan los valores normalizados de las variables del proceso: Concentración de gelificante, concentración de formador de poro y temperatura.

Los coeficientes (a_0 , b_i , c_i y d_{ij}) son constantes características desconocidas, que se estiman de los datos experimentales.

Las variables independientes se normalizan de -1 a +1 de acuerdo con la ecuación (2.10), con el fin de facilitar la comparación directa de los coeficientes y comprender mejor los efectos de las variables independientes individualmente sobre la variable respuesta. La normalización de las variables independientes también mejora la estimación de los coeficientes de regresión, reduciendo las interrelaciones entre los términos lineales y cuadráticos.

2.2.4 Conformado por vertido de una emulsión

Al igual que ocurre en la fabricación de piezas por gelificación térmica, el conformado de emulsiones es por vertido por lo que es necesario que de nuevo la suspensión presente una viscosidad adecuada durante el llenado de un molde no poroso.

La diferencia cualitativa con respecto al proceso de gelificación radica en la formulación de la suspensión. M. Fukushima y P. Colombo [10], [11] describieron en 2010 y 2012 una nueva ruta para la fabricación de espumas macro-celulares, a partir de un sistema coloidal suspensión-aire, mediante la espumación o emulsión directa de una fase alcana altamente concentrada en policarbosilano y homogéneamente distribuida en una suspensión acuosa de polvo. En los procesos de emulsión se dispersa un fluido inmiscible en otro fluido por la ruptura de gotas grandes en otras

más pequeñas en un proceso de alta cizalla. Las gotas del líquido inmisible formadas en el seno del líquido que las contiene se estabilizan con la ayuda de un agente tensoactivo. Los tensoactivos pueden utilizarse como emulsionantes en la preparación de emulsiones, o en nuestro caso, como estabilizantes en la producción de espumas [12], [13]. La distribución del tamaño de gota de las suspensiones emulsionadas se controla de manera eficiente por la velocidad de agitación durante la emulsión, y es de extrema importancia ya que determina propiedades reológicas y parámetros estereológicos de las microestructuras finales.

Esta ruta se ha seguido para la fabricación de estructuras porosas de Ti reforzado con fases cerámicas no oxídicas (Ti_3SiC_2). Por ello, se ha propuesto en primer lugar el uso del polvo de TiH_2 como material de carga o material precursor de la matriz de Ti, el cual reaccionará con el silicio y el carbono del polímero (un policarbosilano) precursor de la fase secundaria Ti_3SiC_2 . De esta manera el material conformado compuesto por TiH_2/PCS tras el tratamiento térmico en atmósfera inerte será un material compuesto Ti/Ti_3SiC_2 .

La figura 2.6 muestra un esquema del protocolo seguido en la preparación de la emulsión o espuma. Como se puede observar en el esquema, las emulsiones constan de dos fases inmiscibles, una de ellas es una disolución en hexano del PSC y un catalizador de la reacción de síntesis de la fase MAX. La otra fase, la fase acuosa, es la suspensión de TiH_2 estabilizada con PEI y cuya reología se ajusta mediante la adición de una metilcelulosa de baja viscosidad (4MC). En la formulación de la mezcla, la 4MC tiene el doble rol de atrapar las burbujas de aire que se formen durante el mezclado y agitación de estas dos fases.

Para la preparación de la suspensión se sigue el mismo procedimiento que en los casos anteriores (figura 2.3) es decir, el polvo de TiH_2 se añade lentamente sobre el agua en la cual se encuentra el dispersante. La 4MC también se disuelve en la suspensión, que se homogeniza mediante molienda.

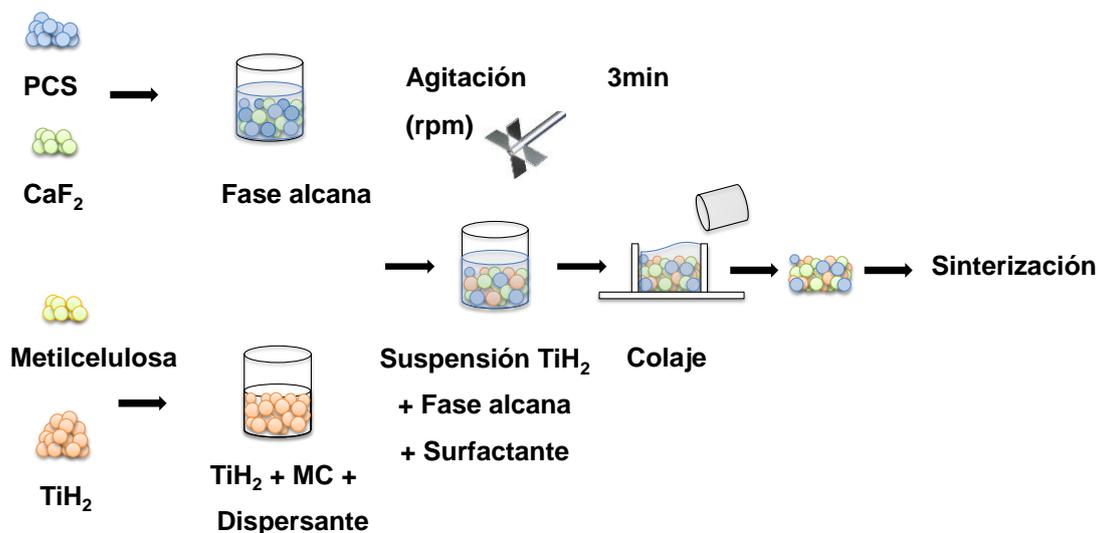


Figura 2.6 Protocolo de preparación de suspensiones para la fabricación de estructuras porosas

Por otro lado, se prepara la fase orgánica, la cual contiene la cantidad de fase alcana seleccionada (en este caso hexano en un 60% en volumen), el precursor cerámico (PSC) y el catalizador (CaF_2). Dependiendo de cuál sea la cantidad de fase alcana tendremos un tipo de emulsión u otra. Así, si la cantidad es mayor del 50% en volumen con respecto al volumen de la suspensión hablaremos de alta fase alcana (HAPES), media fase alcana cuando esté entre 30-50% en volumen (MAPES), y baja fase alcana a una concentración menor del 30%vol (LAPES). En función de esta concentración de alcana tendremos una porosidad u otra con mayor o menor tamaño.

Estas dos fases se mezclan mediante agitación vigorosa, añadiendo el tensoactivo (0.22% en volumen respecto al volumen de suspensión). Como ya se ha comentado anteriormente, la velocidad de agitación es la que controla la distribución del tamaño de gota, por lo que dependiendo de cual se la velocidad elegida se obtendrán un tamaño de poro u otro. Así, se obtendrán poros pequeños de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ cuando se empleen velocidades de agitación elevadas, de 2000-1500 rpm, y poros de gran tamaño ($50\text{-}100\ \mu\text{m}$) con velocidades de agitación en torno a 700 rpm.

Las suspensiones se emulsionan a temperatura ambiente para evitar la abundante incorporación de burbujas de aire, y se vierten en moldes de silicona donde se procede a su secado a temperatura ambiente durante 3-4 días, y posteriormente se sinterizan al tratamiento seleccionado para su consolidación final.

2.2.5 Conformado por moldeo robotizado

El Moldeo Robotizado o *Robocasting* es una técnica de Prototipado Rápido (*Rapid Prototyping*) y Conformado Libre (*Free Shaping Technologies*), ya que la construcción de la estructura se controla digitalmente sin necesidad de usar moldes. En esta técnica, una tinta de reología pseudoplástica se extruye a través de una boquilla a temperatura ambiente, formando una estructura capa a capa. La tinta es una suspensión coloidal altamente concentrada, que sale de la boquilla en un estado aparentemente líquido y adquiere instantáneamente su forma de extrusión. Esta técnica permite fabricar estructuras porosas de diversos materiales (polímeros, metales, cerámicos), y es especialmente interesante en el ámbito de los biomateriales ya que es posible fabricar piezas con geometría externa y estructura interna similares a las del hueso. El diseño de los andamiajes tridimensionales se realiza mediante ordenador siendo posible controlar multitud de variables geométricas como son la distancia entre barras, el grosor de las mismas, el tamaño y la forma de la pieza final, el número de capas, etc. Todos estos factores influyen de una manera decisiva en el comportamiento mecánico y biomédico del andamiaje construido [14].

El andamiaje se fabrica mediante la deposición robótica de las tintas, reproduciendo la estructura diseñada. El dispositivo está provisto de un sistema robótico controlado por ordenador capaz de moverse con precisión en las tres direcciones del espacio. A este sistema se le acopla un inyector de tinta, en el cual se puede variar el tamaño de la boquilla de deposición, lo que determina el grosor de los cilindros cerámicos depositados. El dispositivo, por tanto, construye un mallado en tres dimensiones de barras cerámicas pseudo-sólidas, capaces de soportarse entre sí, en un proceso de deposición por capas (figura 2.7). Estas estructuras pueden ser ajustadas a los requerimientos de cada material, sin utilización de moldes sacrificables o mecanizado de las piezas.

La limitación de esta técnica de fabricación de andamiajes está en la dificultad para formular suspensiones coloidales con propiedades reológicas adecuadas. Estas suspensiones experimentan una fuerte influencia de las condiciones ambientales, tipo de material, tamaño y forma del polvo, velocidades de impresión y dimensiones del inyector. En definitiva, la formulación de la tinta depende de todo parámetro que afecte a sus propiedades reológicas. Por tanto, uno de los retos más importantes de esta técnica es desarrollar suspensiones cerámicas que permitan la fabricación de materiales con precisión y reproducibilidad.

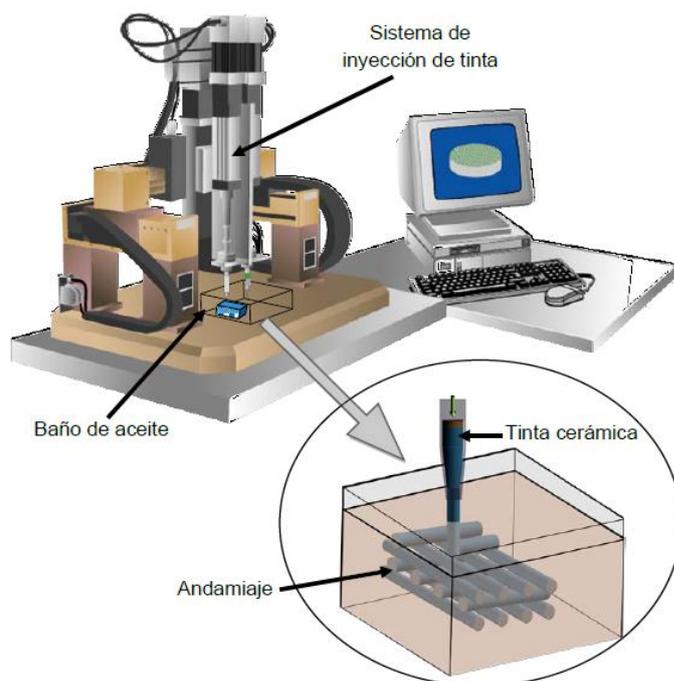


Figura 2.7 Esquema del proceso de fabricación de andamiajes cerámicos mediante moldeo robotizado. La estructura cerámica es fabricada capa a capa a partir de un diseño asistido por ordenador[14]

En la fabricación de estructuras porosas mediante la técnica de moldeo robotizado los pasos son los siguientes: el diseño de la estructura 3D, la elaboración de la tinta y la propia impresión. Estas tres fases están relacionadas entre sí, es decir, un error en una de ellas puede condicionar el resto. Por lo que para obtener un buen resultado es necesario controlar una gran cantidad de factores tanto internos (tamaño y forma de las partículas, aditivos.....) como externos (humedad ambiental, temperatura contaminación...).

El programa de diseño utilizado para la fabricación de los andamiajes que se reportan en esta memoria es RoboCAD 3.0. Este programa tiene un editor de estructuras para realizar automáticamente diferentes diseños con geometrías de gran simetría, pero también nos permite diseñar a medida la estructura trazando punto a punto y capa a capa el andamiaje, con lo que se puede realizar estructuras de cualquier forma perimetral y con diferentes tipos de mallado (figura 2.8). El programa permite ajustar algunos de los parámetros como son: velocidad de deposición, grosor de las barras, distancias entre capas consecutivas, distancia entre barras adyacentes de una misma capa, número total de capas, etc. Para un correcto diseño final de la estructura es necesario tener en cuenta que las dimensiones utilizadas en el diseño no son iguales a

las finales, ya que la estructura experimenta una pequeña contracción de alrededor un 20%.

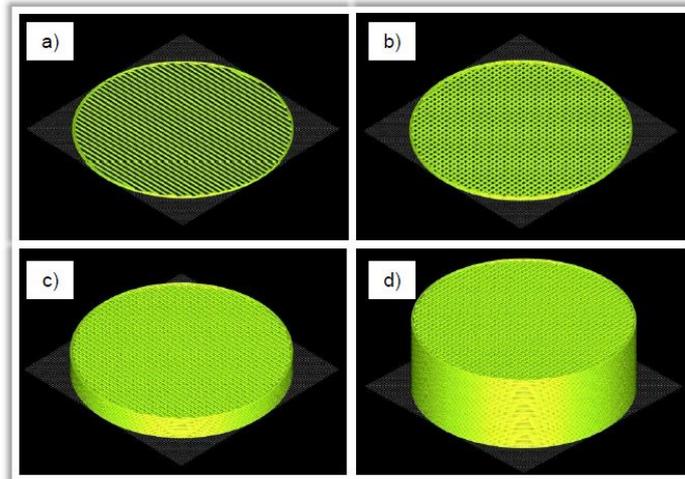


Figura 2.8 Estructura cilíndrica con mallado perpendicular diseñada por RoboCAD. La estructura se construye capa a capa: primera capa (a), capas 1 y 2 (b), capa intermedia (c) y estructura completa (d) [14]

Existen algunas limitaciones a la hora de diseñar la estructura, como por ejemplo las barras deben estar a una distancia mínima unas de otras para evitar la atracción entre ellas, pero esta distancia tampoco puede ser demasiado grande, ya que lastraría la deposición de la siguiente capa, al provocar un efecto de pandeo o deformación entre los puntos de apoyo por efecto de la gravedad. Por último, este programa permite fabricar varias piezas iguales automáticamente, por lo que disminuye el tiempo de fabricación, ya que no es necesario intervenir manualmente durante el proceso, con lo que ello supone en el ahorro de tiempo y coste.

En cuanto a la elaboración de las tintas, los requisitos que debe cumplir la suspensión durante la impresión de los andamiajes son:

- La tinta debe tener el mayor contenido en sólidos posible a fin de reducir al máximo la contracción de las piezas durante el ciclo de sinterización, reduciendo la posibilidad de generación de fisuras y grietas debido a las tensiones de capilaridad que pueden aparecer durante la sinterización y el secado.
- Los polvos deben tener una morfología adecuada, ya que según Perera y col. [14] se sabe que la reducción del tamaño de grano y la morfología redondeada y suave de partículas influyen en la elaboración de estos andamiajes.

- Por último, la tinta debe tener unas propiedades viscoelásticas para que pueda fluir a través de la boquilla de deposición e inmediatamente se estabilice, es decir, la tinta debe presentar un comportamiento pseudoplástico lo que conlleva tener una alta viscosidad en reposo y muy baja viscosidad a alta cizalla.

El protocolo seguido para la preparación de estas tintas se muestra en la figura 2.9. Como se observa, se preparan suspensiones estables con un alto contenido en sólidos y con la cantidad óptima de dispersante. Posteriormente, para conseguir las propiedades viscoelásticas óptimas de la tinta, es necesario añadir un agente modificador de la viscosidad. En este caso se han probado cuatro aditivos diferentes, metilcelulosa y carboximetilcelulosa con dos viscosidades diferentes, 4.000 cp (mPa s) y 40.000 cp (mPa s) (4MC, 4CMC, 40MC y 40CMC, respectivamente).

La adición tanto de la metilcelulosa como de la carboximetilcelulosa se hace en este caso en polvo sobre la suspensión estable y homogénea obtenida tras la molienda de bolas. Posteriormente, se introducen las suspensiones en una mezcladora a 800-1200 r.p.m. (ARE 250, Thinky Corporation, Japon) con bolas de circona, con el fin último de facilitar el proceso de homogenización de todos los componentes.

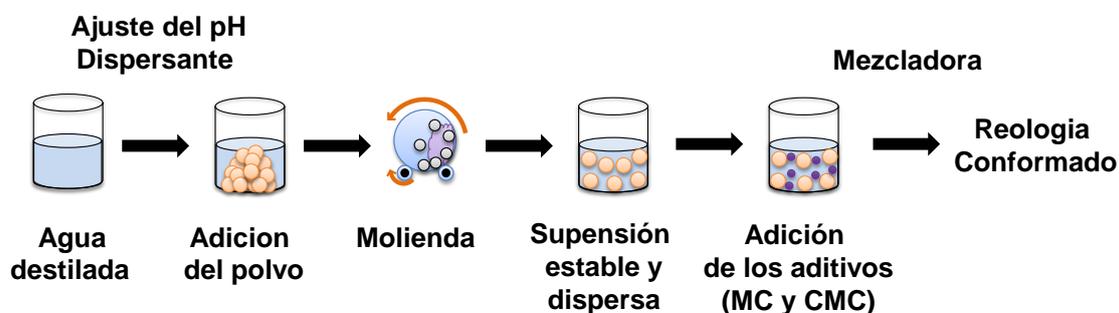


Figura 2.9 Protocolo de preparación de tintas para moldeo robotizado

La fabricación de estos andamiajes se ha realizado a partir de las tintas elaboradas con el procedimiento anterior y utilizando el siguiente equipo de deposición robótica (·D Inks, Stillwater, OK, EE UU).

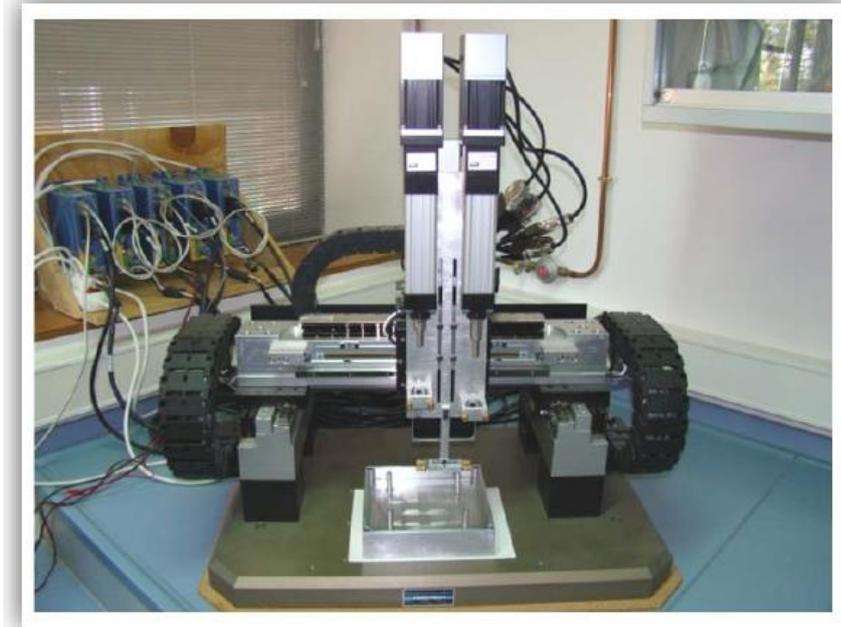


Figura 2.10 Equipo de moldeo robotizado

Las tintas preparadas se introducen en la jeringa inyectora de 10 cc siendo necesaria una agitación vigorosa para conseguir la eliminación de las burbujas de aire atrapadas en su interior evitando así posteriores defectos en la barritas durante la impresión. Las tintas se depositan a través de puntas con diferentes diámetros (250 μm hasta 610 μm) y con una velocidad de impresión x-y de 10-15 mm/s. En todos los casos, la impresión se ha realizado al aire y aplicando calor sobre la pieza impresa (aprox unos 50°C) para forzar la gelificación de los aditivos. Dada la aplicación de estos andamios, que es la de ensayos biocompatibles, se han fabricado estructuras porosas con geometría redonda tipo aspirina de 1 cm de diámetro y una altura aproximada de 3 mm. Con estos requisitos obtendríamos andamios con porosidad abierta e interconectada en un rango de 60-80% que son condiciones óptimas para la evaluación de biocompatibilidad.

Las piezas se construyen capa a capa siguiendo el diseño realizado por ordenador. El sistema robótico mueve la jeringa de inyección en las tres direcciones del espacio mientras aplica presión sobre la tinta a través de la jeringa creando la estructura tridimensional y en todos los casos, los andamiajes se secaron al aire durante 24 horas y posteriormente se introdujeron en un horno de alto vacío a 1100/1200°C durante 30/60 minutos, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

2.2.6 Conformado por EPD

La deposición electroforética (Electrophoretic Deposition, EPD), es otra técnica de conformado y se engloba dentro de los métodos de conformado coloidal o de suspensiones. Este conformado transcurre en dos pasos, en primer lugar, las partículas cargadas suspendidas en un medio líquido son forzadas a moverse hacia uno de los electrodos por la acción de un campo eléctrico aplicado en la suspensión (electroforesis). A continuación, las partículas que han migrado hasta la superficie del electrodo se depositan sobre él (deposición) formando un depósito compacto sobre un sustrato conductor.

2.2.6.1 Mecanismos de deposición

El mecanismo por el que se rige ésta técnica se basa en la pérdida de estabilidad de la suspensión y en la formación de un depósito con cohesión interna. Esto se consigue mediante la relajación de la doble capa donde tienen lugar los procesos de transferencia de carga típicos de la interacción eléctrica de la materia. La descarga de la doble capa se puede producir por distintos mecanismos:

- Mecanismo de Floculación:

Este mecanismo sugiere que la formación del depósito es un proceso similar a la sedimentación de las partículas debido a la gravedad [15]. El campo aplicado dirige a las partículas hacia el electrodo donde se van acumulando. La presión ejercida por las partículas que van llegando permite que las partículas próximas al depósito superen las fuerzas de repulsión entre partículas [16]. Según Vanderperre [17] cuando el contenido en sólidos aumenta el potencial zeta de las partículas se va desplazando hacia valores próximos al punto isoeléctrico. Este mecanismo solo es válido cuando las partículas se depositan en una membrana porosa y no un electrodo.

- Mecanismo de Neutralización de la carga de las partículas:

Según este mecanismo las partículas neutralizan su carga cuando entran en contacto con el electrodo o con el depósito. Este mecanismo explica los primeros estados de la deposición electroforética de una suspensión diluida pero no explica el mecanismo de deposición de a) EPD para largos tiempos de deposición, es decir, para la formación de depósitos gruesos, b) cuando el proceso partícula-electrodo esta impedido, por ejemplo, por una membrana semipermeable que induce la deposición entre los electrodos y c) cuando las reacciones que tienen lugar en el electrodo alteran el pH [18].

- Mecanismo de Coagulación:

Este mecanismo se basa en una disminución de las fuerzas repulsivas entre partículas producida por un aumento de la concentración de electrolitos en zonas próximas al electrodo de deposición [19] Esto da lugar a que las partículas disminuyan su potencial zeta y floculen. Este mecanismo se aplica cuando las reacciones que tienen lugar en el electrodo generan iones, por ejemplo, cuando se utilizan suspensiones acuosas y la reacciones redox que tiene lugar generan OH⁻.

- Distorsión y disminución de la doble capa eléctrica:

Este mecanismo fue descrito por Sarkar y Nicholson [20]. Para explicarlo consideraron el movimiento hacia el cátodo en una celda de EPD de una partícula positiva. Cuando el sistema partícula-doble capa difusa (counter-ions del líquido que rodean a la partícula) se mueve hacia el cátodo, la forma esférica inicial de la partícula se distorsiona por moverse en un fluido y por el efecto del campo eléctrico aplicado. La doble capa se distorsiona disminuyendo la cabeza (zona más próxima al cátodo) y aumentando la cola. El resultado de esta distorsión es una disminución entre las fuerzas repulsivas de las partículas que van llegando al electrodo y las que están depositadas lo que se traduce en un aumento de las fuerzas atractivas de London y de van der Waals que inducen la coagulación o deposición de las partículas. Este mecanismo se aplica en los casos en los que la concentración de partículas próximas al electrodo sea elevada.

2.2.6.2 Cinética de EPD

El primer modelo cinético de EPD fue propuesto por Hamaker en 1940 ec 2.11 para una celda electroforética de geometría plana. Este modelo relaciona la masa depositada por unidad de área m (g) con propiedades de la suspensión tales como la concentración, C_s (g·cm⁻³), y la movilidad electroforética, μ (cm²·s⁻¹·V⁻¹), con condiciones físicas y eléctricas propuestas por el sistema, como el campo eléctrico, E (V·cm⁻¹), el área depositada S , (cm²) y el tiempo de deposición t (s):

$$m = C_s \mu E t \quad (\text{ec 2.11})$$

Este modelo considera que las partículas son los únicos portadores de carga en la suspensión y sólo es válida para tiempos cortos de deposición puesto que no tienen en cuenta la variación de la concentración de la suspensión con el tiempo. Experimentalmente se ha puesto de manifiesto que todos los parámetros de los que depende la ecuación de Hamaker varían con el tiempo, por lo tanto, se han llevado a

cabo diferentes investigaciones para intentar corregir o proponer nuevas ecuaciones experimentales que tengan en cuenta estas variaciones. Por ejemplo, Sarkar y Nicholson [20] analizaron la dependencia de la cinética con algunas de las condiciones experimentales en el proceso de EPD y propusieron la ec. 2.12 donde introdujeron el factor de rendimiento (sticking factor), $f \leq 1$, que tiene en cuenta la variación de la concentración de partículas en la cinética de EPD.

$$\frac{dm}{dt} = f\mu SECs \quad (\text{ec. 2.12})$$

La solución más utilizada de esta ecuación diferencial ec 2.12 es:

$$m(t) = m_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{ec 2.13})$$

donde m_0 (g) es la masa inicial de polvo y τ define el tiempo característico y corresponde a la inversa del parámetro cinético universal, K , definido por Sarkar y Nicholson:

$$\tau = \frac{V}{f\mu S E} \quad (\text{ec 2.14})$$

donde V (cm^3) es el volumen de la suspensión que se considera constante.

En la tabla 2.3 se muestran resumidas las principales ecuaciones cinéticas que se han propuesto, junto con las correcciones y expresiones experimentales aportadas hasta el momento así como los detalles cinéticos que indican bajo qué condiciones han de utilizarse.

Tabla 2.3 Diferentes ecuaciones, correcciones y expresiones experimentales propuestas por los distintos autores

Ref.	Detalles cinéticos	Modelos o expresiones cinéticas
[15]	Ecuación Básica	$m = C_s \mu E t$
[20]	Cuantificación del comportamiento de la deposición: factor de rendimiento. Considera la variación del contenido en sólidos	$\frac{dm}{dt} = f \mu S E C_s$ $m(t) = m_o (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$
[21]	Considerando suspensiones concentradas ($\phi_s > 0.2$)	$m = C_s \mu S E t \left(\frac{\phi_d}{\phi_d - \phi_s} \right)$ ϕ_d , fracción volumétrica de depósito ϕ_s , fracción volumétrica de suspensión
[20]	Considerando las variaciones del contenido en sólidos y del campo eléctrico	$R' m(t) + (R' m_o + L) \ln \left(m_o - \frac{m(t)}{m_o} \right) + k \Delta \Psi t = 0$ $R' = \frac{\frac{\rho_s}{\rho_d} - 1}{C_d S}$ C_d (gcm^{-3}) concentración del depósito L (cm) distancia entre electrodos K' parámetro cinético $\Delta \Psi$ (V) caída de potencial entre los electrodos
[22]	Expresión experimental que determina el valor del parámetro cinético en función de la intensidad de la corriente aplicada	$k = k_o (e^{\frac{i}{i_o}} - 1)$ I (mAcm^{-2}) densidad de corriente k_o (s^{-1}), i_o (mAcm^{-2}) condiciones de referencia
[23]	Considerando la variación de la resistividad	$m = f \mu \left(\frac{I}{\sigma_s} \right) C_s \left(\frac{\phi_d}{\phi_d - \phi_s} \right)$ I (A) intensidad de corriente σ_s (Scm^{-1}) conductividad de la suspensión
[24]	Considerando la relación lineal entre la resistividad de la suspensión y el contenido en sólidos	$m(t) = m_o \left(1 - \left(\frac{1}{1 + (\rho_{s,0} / \rho_{s,\infty}) (e^{\frac{t}{\tau_\infty}} - 1)} \right) \right)$ $\rho_{s,0}$ resistividad inicial del contenido en sólidos $\rho_{s,\infty}$ resistividad del contenido en sólidos $t \rightarrow \infty$ τ_∞ tiempo de deposición característico $\rho_{s,0} = \rho_{s,\infty}$

El protocolo de preparación de estas suspensiones consta de dos pasos, el primero es el mismo que en muchos de los casos anteriores (figura 2.3), es decir, el polvo se añade sobre el agua y posteriormente es necesaria una molienda para asegurar una buena homogeneización y dispersión de todos los componentes.

Por otro lado, el aditivo de proceso utilizado en este caso, ha sido la gelatina, que actúa a su vez como dispersante y gelificante. Este aditivo presenta un problema y es que crea un exceso de burbujas en la suspensión durante el proceso de molienda lo que conllevaría defectos en el conformado. Para resolver este problema se ha decidido incorporarla disuelta en agua y después del proceso de molienda. Para disolver este aditivo es necesaria una temperatura de aproximadamente 40°C, por lo que se debe calentar un poco la suspensión del polvo para mantener esa temperatura en la mezcla final. Posteriormente, la suspensión final se mezcla suavemente usando un agitador magnético para evitar la formación de burbujas y obtener un buen conformado final. En la figura 2.11 se muestra un esquema del proceso llevado a cabo para este tipo de procesamiento.

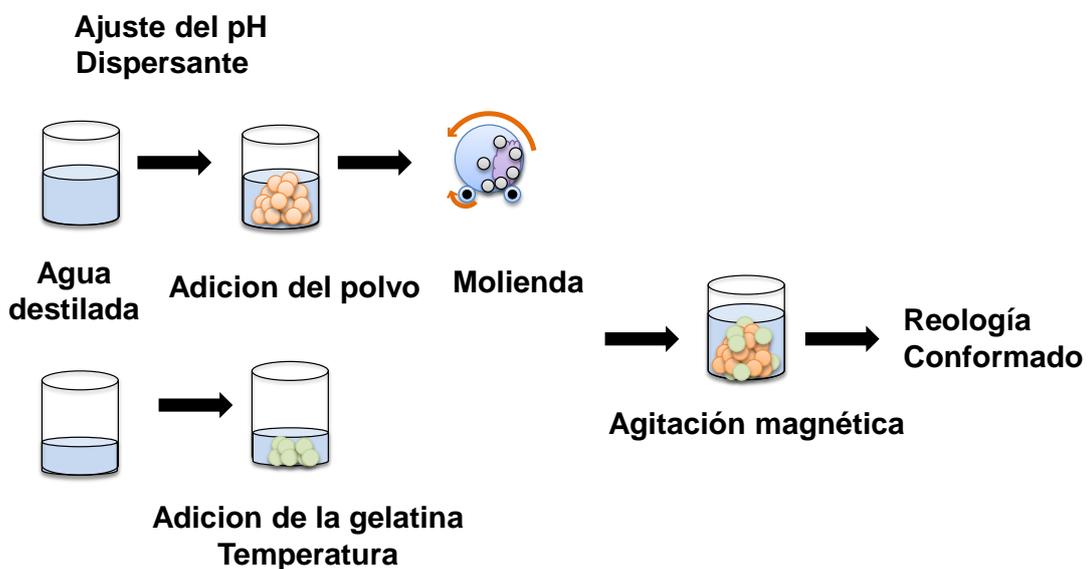


Figura 2.11 Protocolo de preparación de suspensiones para el proceso de EPD

2.3 Sinterización

El ciclo de sinterización de cada material se eligió en función al análisis dilatométrico o en base a la bibliografía. Así, las condiciones de sinterización son diferentes para cada uno de ellos.

En el caso de necesitar temperaturas elevadas para la sinterización del material, se ha utilizado un horno tubular (Hornos Severn Limited, Reino Unido) que utiliza un programador Eurotherm, en el cual es posible trabajar a diferentes atmosferas, ya sea reductora (H₂), inerte (N₂, argón) o aire.

Si por el contrario, se necesitan condiciones más estrictas, se ha utilizado un Horno de tubo Carbolite HVT 15/50/45 (Reino Unido) que funciona a vacío (10⁻⁵ atm) evitando así, la incorporación de oxígeno o carbono a los materiales durante la sinterización.

2.4 Caracterización de suspensiones

2.4.1 Potencial zeta

Los potenciales superficiales de las partículas son difíciles de medir de forma directa con cierta reproducibilidad, por lo que habitualmente se mide el potencial ζ . El potencial zeta determina el valor del potencial entre la capa de Stern y la capa difusa, el cual es función de la carga superficial de la partícula. Experimentalmente este valor se obtiene mediante la determinación de la movilidad electroforética de las partículas, relacionada con el potencial zeta mediante la ecuación de Henry (ec. 2.15):

$$\zeta = \frac{\eta\mu_e}{\epsilon\epsilon_0\epsilon_s} f(k, a) \quad (\text{ec. 2.15})$$

donde η es la viscosidad del medio de dispersión, μ_e la movilidad electroforética (velocidad de la partícula en el medio de dispersión), ϵ es el campo eléctrico aplicado (condicionado por la conductividad de la muestra), ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_s la permitividad en el medio de dispersión y $f(k,a)$ es un algoritmo en función de la relación entre el espesor de la doble capa y el radio de la partícula. Existen dos aproximaciones para este algoritmo: la aproximación de Smoluchouski, que considera $f(k,a)=1.5$, y se emplea en el caso de partículas grandes con espesores de doble capa finos, y la aproximación de Hückel, que aproxima $f(k,a)$ a 1 y se aplica para partículas pequeñas con grandes espesores de doble capa.

Las medidas de potencial zeta ζ se han realizado utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS de la casa Malvern (Reino Unido) que evalúa, mediante el efecto Doppler, la velocidad de las partículas suspendidas en el medio bajo la acción de un campo eléctrico alterno. La medida de la movilidad se realiza mediante la comparación de las fluctuaciones de la intensidad de un haz láser al aplicar una corriente alterna con un haz de referencia que considera solo el movimiento Browniano de las nanopartículas.

Para efectuar la medida, se han preparado suspensiones con un contenido en sólidos de 0,1 g/L utilizando como vehículo de dispersión una disolución de cloruro potásico (KCl) para mantener constante la fuerza iónica del medio. Los cambios de pH se realizaron empleando disoluciones de ácido nítrico (HNO_3) y de hidróxido de tetrametilamonio (HTMA).

2.4.2 Caracterización reológica

El comportamiento reológico de las suspensiones es un factor clave a la hora del conformado. Por tanto, es necesario el uso de reómetros para optimizar la formulación de cada suspensión, y ajustar sus propiedades al método de procesado deseado.

Las medidas de reología se llevarón a cabo en un Reómetro Haake (Thermo Scientific, Alemania) modelo Mars II, el cual consta de un software específico para el diseño experimental Rheowin 4.0 Job manager y un sistema de aire a presión para controlar el posicionamiento de uso. Este reómetro permite realizar medidas en modo de velocidad controlada (CR, *controlled rate*), modo esfuerzo controlado (CS, *controlled stress*), y modo de deformación controlada (CD, *controlled deformation*), además de medidas dinámicas de oscilación o ensayos de fluencia (Creep).

A lo largo de este trabajo se han realizado varios tipos de medidas:

- Modo esfuerzo controlado (CS). Este tipo de medidas se llevaron a cabo aplicando un barrido de esfuerzos (τ) desde 0 Pa hasta un torque dado (Pa), en función de la viscosidad de la muestra, en un tiempo de 180 s, seguido de otro barrido de esfuerzos hasta 0 Pa en el mismo tiempo. Este tipo de estudio permite caracterizar de forma detallada la zona de baja cizalla de la suspensión.
- Modo velocidad controlada (CR). Estas medidas se efectuaron mediante un ensayo en tres pasos. El primer paso es un incremento lineal de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) de 0 a 1000 s^{-1} en 120 s, seguido de un tiempo de permanencia

a 1000 s^{-1} durante 60 s y un último paso de descenso de la velocidad de cizalla hasta 0 s^{-1} en 120 s. Este tipo de medida permite la caracterización completa de las curvas de flujo y, en caso de que aparezca, el ciclo tixotrópico.

- Ensayos con temperatura (T^a): Este ensayo consistió en hacer un barrido de temperaturas a una tasa de calentamiento y de enfriamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y a una velocidad de cizalla dada, ésta variará en función del gel que estemos analizando, teniendo especial cuidado con altos valores de cizalla ya que si el gel es débil podría no darse lugar y por el contrario, con valores muy bajos de cizalla y geles fuertes podría no observarse el cambio de viscosidad. Estas medidas se realizaron para conocer la fuerza de gel y determinar la temperatura de gelificación.

Las suspensiones coloidales son fluidos complejos bifásicos compuestos por una fase sólida, las partículas, y una fase líquida o vehículo de suspensión o disolvente. El flujo de las mismas viene determinado por la interacción entre moléculas del disolvente, la interacción disolvente-partícula, y la interacción partícula-partícula. Por ello, la reología de las suspensiones concentradas está fuertemente influenciada por la red de interacciones que se forma en la suspensión durante su preparación, mezclado y homogeneización, a lo que a menudo se identifica con la microestructura de la suspensión. Por tanto se puede decir que la microestructura de una suspensión tiene memoria de su procesamiento, por lo que para poder comparar el comportamiento reológico de dos suspensiones en términos de composición o formulación es necesario pre-cizallarlas. Por ello, en esta memoria no se ha considerado la dependencia de la reología con el tiempo, sino que se ha tomado el primer tramo del ensayo CR (incremento de la velocidad de cizalla de $0\text{-}100 \text{ s}^{-1}$) como protocolo de precizallado. Las curvas reológicas representadas corresponden en todos los casos únicamente al tramo de disminución de velocidad de cizalla, es decir se identifican con el efecto de reconstrucción de la microestructura de la suspensión tras haber sido sometida a una fuerte cizalla. Además, salvo que se especifique lo contrario, estas curvas están constituidas por la suma de los datos obtenidos de las medidas CS y CR.

Las condiciones de las medida en CR, CS y Gelificación fueron:

- Temperatura. El rotámetro costa de un ordenador conectado a un sistema de refrigeración para operar a la temperatura óptima de cada ensayo. Los ensayos CS y CR se realizaron a 23°C y en el ensayo de temperatura se hizo un barrido de la misma.

- Sensor doble cono-placa. El sensor de medida empleado para este trabajo está formado por un cono doble de Ti, con una inclinación de 2° , cuyo esquema se muestra en la 2.12. Este tipo de sensor es apropiado para la medida de reología en suspensiones de baja viscosidad.
- Ranura entre el doble cono y la placa: 0.087 m. Esta ranura se considera la posición de medida y se mantiene igual para todas las medidas.
- Volumen de muestra: 5.4 ml. El volumen de muestra es constante en todos los experimentos a fin de obtener medidas reproducibles y permitir la comparación de resultados.

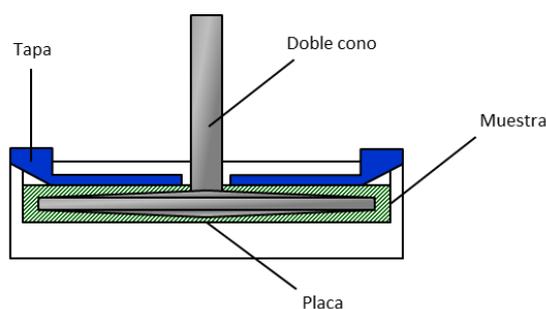


Figura 2.12 Esquema del sensor doble cono – placa empleado

Los ensayos dinámicos de oscilación, se realizaron sobre el mismo equipo pero utilizando un uso de geometría placa-placa. La ranura entre ambas es siempre constante y en este caso se corresponde con un valor de 1 mm. Otro equipo utilizado para la realización de estos ensayos dinámicos de oscilación ha sido un reómetro RheoStress 50 (Haake, Karlsruhe, Alemania) de tensión controlada con un viscosímetro rotatorio Bohlin (Bohlin Instruments Ltd., Gloucestershire, Reino Unido), utilizando una geometría cono-placa con un ángulo de cono de 4° y una ranura de 0,15 mm). En ambos equipos se han realizado los ensayos de frecuencia y temperatura bajo las mismas condiciones, detallándose a continuación:

- Medidas dinámicas oscilatorias: Estas medidas se efectuaron mediante un barrido dinámico de temperatura (a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, una frecuencia de 0.5 Hz, un torque inicial de 3 Pa y una tensión tope de 0,2, evaluando el módulo elástico (G' ; Pa), el módulo viscoso (G'' ; Pa) y el ángulo de fase (θ) como función de la temperatura.

Dependiendo de la naturaleza del gel, estas curvas se han realizado de calentamiento o de enfriamiento tomando como temperatura de gelificación la primera temperatura con el mínimo valor de ángulo de fase (θ).

Además, se realizaron barridos dinámicos de frecuencia a diferentes temperaturas, mediante la aplicación de una amplitud de oscilación dentro de la región lineal (tope = 0,005) con un rango de frecuencia 0,1 a 10 Hz.

La ley de la potencia (ec 2.16) se ha utilizado para caracterizar la dependencia de G' sobre un rango limitado de frecuencia [25]:

$$G' = G_0 \omega^n \quad (\text{ec. 2.16})$$

donde G_0 es la energía almacenada y recuperada por ciclo de deformación por cizallamiento sinusoidal a una frecuencia angular de 1 Hz, ω es la frecuencia angular y n es el exponente de ley de potencia que debe ser cercano a cero para geles que presentan un comportamiento elástico ideal [26].

El tratamiento de datos y los diferentes ajustes se realizaron mediante el software Rheowin 4.0 Data manager (Thermo Scientific, Alemania).

2.5 Caracterización Térmica

2.5.1 Análisis térmico diferencial con termogravimetría simultánea (ATD-TG)

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de la temperatura de la muestra y de un material de referencia, en este caso, α -alúmina, cuando ambos materiales se calientan o enfrían a una velocidad constante en atmosfera controlada. Por otro lado, la termogravimetría (TG) detecta variaciones de peso de la muestra producidas durante el tratamiento térmico.

En esta tesis, se han utilizado estas técnicas para determinar procesos de deshidratación y descomposición de las muestras y el equipo utilizado para hacer un análisis simultáneo de ambas ha sido un (poner datos equipo).

2.5.2 Análisis Dilatométrico

El análisis dilatométrico es una técnica de caracterización que registra los cambios dimensionales de una muestra en función de la temperatura. Así, permite simular el proceso de sinterización e identificar las temperaturas de inicio y final de la contracción de los materiales. El equipo utilizado ha sido un dilatómetro modelo Setaram Setsys 16/18 (Francia).

2.6 Caracterización de los materiales

2.6.1 Densidad aparente de la pieza

La densidad aparente y la porosidad total de las piezas se han determinado de forma geométrica, asumiendo la geometría cuadrada, cilíndrica o semi-esférica de las piezas, dependiendo del molde que se haya utilizado para el vertido.

A partir de la densidad aparente y conociendo la densidad teórica de los polvos (Tabla 2.1, se han calculado las densidades y porosidades relativas de las muestras utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (\text{ec 2.17})$$

$$\rho = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{teórica}} \quad (\text{ec 2.18})$$

$$P_{Total} = (1 - \rho_{rel}) * 100 \quad (\text{ec 2.19})$$

El valor de porosidad total obtenido asume los valores de porosidad cerrada y la porosidad abierta de distinto rango o tamaño, por lo que se puede representar según la ecuación 2.19.

$$P_{Total} = P_{cerrada} + P_{micro-meso} + P_{macro} + P_{supra macro} \quad (\text{ec 2.20})$$

donde, $P_{cerrada}$ es la porosidad cerrada (que se obtiene por picnometría de helio), $P_{micro-meso}$ corresponde a la micro y mesoporosidad (tamaño de poros <50 nm, determinada por adsorción-desorción de N_2); P_{macro} es la porosidad macroporosa (poros en el rango desde 50 nm hasta 100 μm determinado mediante porosimetría por intrusión de Hg); y la $P_{supra macro}$ corresponde a la porosidad mayor a 100 μm .

2.6.2 Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han determinado a temperatura constante, 77 K, en un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2010.

Para ello, se introduce una cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, se debe limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura (150 °C durante 24 horas).

El volumen y distribución de tamaño de poro (en un rango <50nm) han sido calculados de acuerdo al método BJH, en el intervalo de presiones entre $0.42 < P/P_0 < 0.98$. Los valores han sido obtenidos directamente con el software del equipo.

2.6.3 Porosimetría por intrusión de Hg.

La porosimetría por intrusión de Hg (PIM) es una técnica de medición indirecta, sencilla y rápida, es ampliamente utilizada en la caracterización de la distribución de tamaños de poros. Esta técnica presenta ciertas limitaciones cuando se emplea en materiales que cuentan con poros con una geometría irregular. Entre los problemas principales, que pueden falsear resultados, están las porosidades macroscópicas superficiales, que son consideradas como irregularidades superficiales, los poros de gran tamaño con un acceso estrecho, que se minusvalorará si presenta problemas de llenado debido al diámetro del canal de acceso (efecto botella), etc. Por ello muchos autores indican que con análisis de imagen pueden obtenerse mejores resultados o complementar la construcción de una distribución real de los poros y de su conectividad en este rango [27].

La PIM consiste en el uso de un líquido que no sea capaz de mojar la superficie a analizar, es decir, que tiene un ángulo de contacto mayor a 90°, dicho líquido penetrará en la estructura porosa, llenando los capilares bajo cierta presión aplicada. La relación entre el diámetro y la presión capilar, se describe por Washburn mediante la ecuación 2.20

$$P = \frac{-4\gamma\cos\theta}{d} \quad (\text{ec 2.21})$$

donde P es la presión, γ es la tensión superficial del líquido, θ el ángulo de contacto del líquido y d corresponde al diámetro del capilar [27].

La distribución del tamaño de poro por PIM se determina a partir del volumen de Hg que penetra en la estructura con cada incremento de presión. La porosidad total en ese rango (50nm a 100 μm) se determina en función al volumen de intrusión total.

2.6.4 Análisis microestructural y análisis de imagen

La caracterización microestructural permite conocer las fases presentes en el material y su distribución. Este medio de caracterización se basa en la interacción de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, reproduciendo imágenes de alta resolución que revelan el grado de dispersión de la estructura analizada.

Para observar las muestras sinterizadas ha sido necesario prepara un corte transversal de las muestras embutidas en resina, desbastado con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente (180, 320, 600 y 1000) y posterior pulido con gel de sílice. Después de este proceso, las muestras están preparadas para ser observadas mediante MEB (apartado 2.1.5). Junto al MEB, la energía dispersiva de rayos X (EDS) es una técnica de caracterización que se basa en la interacción de los electrones con la materia, que al incidir provocan una ionización de la misma, generando una radiación de rayos X característica, definiendo así la composición estructural.

2.6.5 Propiedades mecánicas y tribológicas

2.6.5.1 Dureza

La dureza es una medida de la resistencia a la deformación permanente y se determina a partir de las dimensiones de una huella de indentación. El microindentador utilizado ha sido un CETR UMT-3 Multi Specimen Test System (EEUU) empleando una carga de 1N durante 15 segundos. Al presionar el indentador sobre la superficie de la muestra, dibuja una huella cuadrangular cuyas dimensiones se relaciona con la dureza de la muestra según la ecuación 2.21:

$$HV = 1854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{ec 2.21})$$

donde P es la carga aplicada y d es la diagonal media de la muestra en mm. Se han realizado 5 medidas por muestra.

2.6.5.2 Ensayos de compresión

Entre los diferentes ensayos realizados, se ha medido también la resistencia a compresión mediante ensayos de compresión uniaxial utilizando una máquina de ensayos universal (AG-IS10kN, Shimadzu Corp., Kyoto, Japón) con una célula de carga (Shimadzu) de 5 kN y a una velocidad de travesía de 0.6 mm/min. Los ensayos se han realizado en dirección perpendicular al plano de impresión y las dimensiones de las probetas fueron 4*4*3 mm. Durante los ensayos se ha registrado la curva de carga-desplazamiento y se ha determinado la resistencia a compresión dividiendo la carga máxima aplicada por la sección de la probeta. Se han realizado 15 muestras para obtener un valor estadístico fiable.

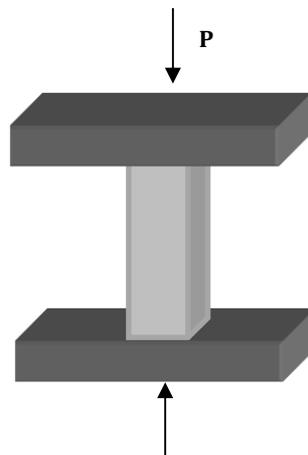


Figura 2.13 Esquema del montaje para los ensayos de compresión

2.6.5.3 Ensayo de compresión diametral de discos.

El ensayo de compresión diametral es un caso muy concreto de compresión y consiste en la aplicación de una carga de compresión a lo largo de dos generatrices opuestas de un cilindro (ver figura 2.14). En el caso de carga lineal ideal, la tensión máxima, σ_f , actúa a lo largo del plano diametral del cilindro y viene dada por la ecuación 2.22, donde P es la carga aplicada, D el diámetro y t la altura del cilindro [28].

$$\sigma_f = \frac{2*P}{\pi*D*t} \quad (\text{ec 2.23})$$

Además de las tensiones de tracción, existen tensiones de compresión que actúan sobre el plano diametral, variando desde un mínimo en el centro del cilindro a un máximo justo debajo de los discos de carga. En este tipo de ensayo, más de un 80% del plano diametral de la probeta está sometido a tracción pura.

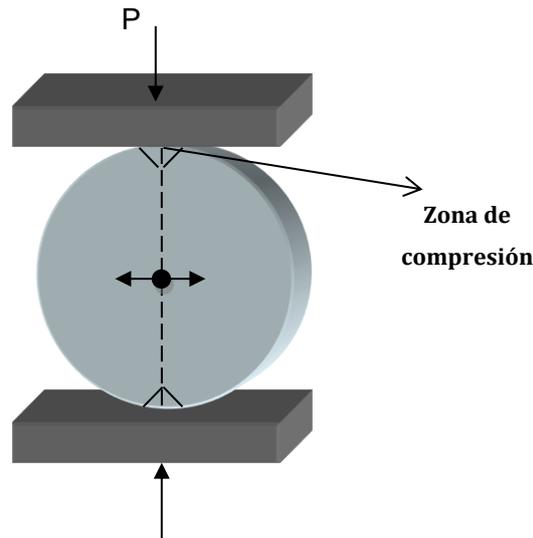


Figura 2.14 Esquema de montaje de compresión diametral

Para obtener la máxima tensión a lo largo de todo el plano diametral de la probeta, las fuerzas de compresión existentes en la superficie de las probetas en contacto con la célula de carga deben reducirse al máximo y para ello se suele utilizar una almohadilla estrecha que reduce el área de contacto entre la probeta y los discos de carga. Además, se deben eliminar las irregularidades de la superficie del cilindro para permitir una distribución uniforme de la carga a lo largo del plano diametral de la probeta.

El estudio de las propiedades mecánicas de las probetas se realizó mediante el ensayo de compresión diametral de discos, empleando el equipo de ensayos universales de la casa Microtest. La célula de carga empleada fue de 1000 N y la velocidad de aplicación de la carga fue de 0.5 mm/min.

- **Distribución de Weibull**

La fractura de los materiales cerámicos en general, tiene su origen en los defectos que actúan de concentradores de tensiones. Los valores de tensión a los cuales rompen una serie de piezas nominalmente idénticas y bajo condiciones de carga iguales, muestran una amplia dispersión, que en muchos casos puede llegar al 100%. Esto no ocurre con materiales dúctiles, donde la dispersión observada en los metales es del 4-8%.

Los materiales frágiles, como las cerámicas, rompen catastróficamente, sin que se produzca redistribución de la carga, debido a la propagación del defecto que produce la mayor intensidad de tensiones en la pieza por efecto de la tensión aplicada. Weibull analizó este tipo de comportamiento en base al principio del eslabón más débil: una cadena formada por n eslabones rompe, si rompe cualquiera de los n eslabones que la constituyen.

Utilizando la forma general de la función de Weibull, la probabilidad de fallo, $P_f(\sigma)$, de un volumen V de material sometido a una tensión uniaxial, σ , viene dada por la ecuación 2.23.

$$P_f(\sigma) = 1 - \exp \left[-V \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_{0V}} \right)^m \right] \quad (\text{ec 2.24})$$

donde m es el módulo de Weibull, σ_u es el valor de la tensión para la cual la probabilidad de fractura es cero, y σ_{0V} es una constante de normalización.

El módulo de Weibull, se calculó siguiendo el procedimiento descrito en la Norma Europea Experimental, ENV 843-5 [29].

2.6.5.4 Desgaste

El desgaste es la pérdida de materia de la superficie de un cuerpo debido a la acción mecánica que sufre al estar en contacto y en movimiento frente a un sólido, un líquido o un gas.

El equipo empleado para la realización de estas medidas ha sido un tribómetro UMT-3 (Bruker Nano Inc, anteriormente CETR, EE.UU.) utilizando una configuración bola-placa con movimiento reciproco lineal (Figura 2.15). Los ensayos se llevaron a cabo con una frecuencia de oscilación de 25 Hz, con una velocidad lineal de $0,125 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, lo

que da una distancia total de deslizamiento de 225 m. Se aplicaron cargas de 5 N y se realizaron al menos 3 ensayos para cada muestra.

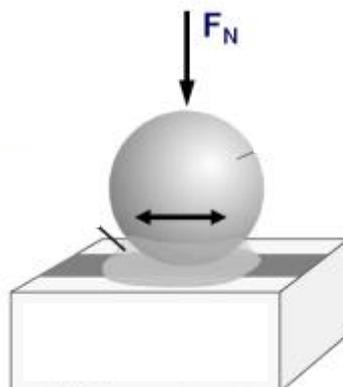


Figura 2.15 Esquema de la configuración bola-placa con movimiento recíproco lineal empleada en los ensayos tribológicos

2.6.6 Propiedades eléctricas

2.6.6.1 Conductividad eléctrica

Dada la elevada conductividad del material (Ni), se ha empleado el método de cuatro puntas en corriente continua (DC). Este método permite discriminar la resistencia de la muestra de la resistencia de los electrodos y los contactos [30]. Los contactos se realizaron con hilo de platino anudado alrededor de la muestra y se impuso una intensidad conocida entre los dos contactos externos por medio de una interfase electroquímica actuando como galvanostato, registrado la caída de potencial entre los contactos interiores, tal y como se esquematiza en la figura 2.16. La intensidad aplicada se ha variado en función de la resistencia de la muestra para permanecer siempre en los límites de detección óptimos del equipo.

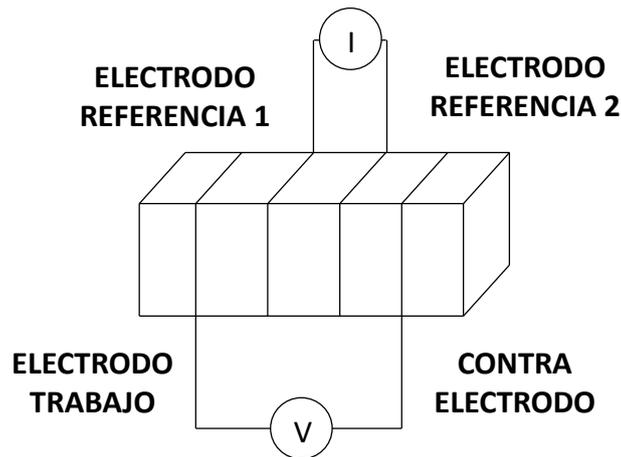


Figura 2.16 Método de cuatro contactos para la medida de la conductividad eléctrica en corriente continua

Dado que por el circuito en el que se mide la caída de potencial no se produce paso de corriente, la polarización en los contactos no afecta a la medida. La única condición que se debe satisfacer es que la distribución de corriente por el material conductor sea homogénea y que las líneas del campo sean uniformes entre los dos electrodos internos. En esas condiciones, considerando la geometría de la muestra y calcular el factor de forma, es posible calcular la resistividad, o la conductividad específica del material. De acuerdo con la ley de Ohm:

$$R = \frac{V}{i} \quad (\text{ec 2.25})$$

$$\rho = R \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{ec 2.26})$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{ec 2.27})$$

Donde “ i ” es la intensidad de corriente que atraviesa la muestra, “ l ” es la distancia entre los electrodos donde se mide la caída del tensión “ V ” y “ A ” es la sección recta del conductor.

2.6.7 Ensayos de citocompatibilidad

- **Cultivo Celular de las C2C12-GFP.**

La línea celular C2C12 es una línea celular adherente premyoblástica de músculo de ratón, adquirida de la American Type Culture Collection (ATCC, CRL-1772-Manassas,

Virginia). Son células de diferenciación rápida, originando miotúbulos contráctiles y proteínas características de músculo. Es una línea celular ampliamente utilizada ya que en presencia de rhBMP-2, las células se diferencian hacia linaje osteoblástico. En este caso, al disponer de muestras opacas se transfectó esta línea con GFP (Green fluorescent protein) para poder visualizarlas.

El mantenimiento de los cultivos se realizó en frasco de 25 cm² de superficie con medio de cultivo DMEM (Dulbecco's modified Eagle's medium) alto en glucosa que previamente fue enriquecido con suero fetal bovino 10% y antibiótico penicilina /estreptomicina (100 U/mL de penicilina y 100 µg/mL de sulfato de estreptomicina).

La propagación celular se realizó en condiciones estériles cada 4 días hasta alcanzar una confluencia celular del 80-90%. Para ello, se eliminó el medio de cultivo, se lavaron las células con PBS y se utilizó tripsina para despegar las mismas. Se determinó el número de células mediante cámara de Neubauer. En cada propagación, la concentración inicial de células fue de 2500 -3000 células por cm² de superficie de cultivo.

- **Cultivo celular de las MC3T3-E1.**

La línea celular MC3T3-E1 es línea celular adherente preosteoblásticas de ratón adquirida de la American Type Culture Collection (ATCC, CRL-2593-Manassas, Virginia). Son células procedentes del hueso craneal de ratón y ya de por sí expresan marcadores propios de linaje óseo como ALP. Estas células no se pueden apreciar cuando el material es opaco y por ello se hacen determinaciones metabólicas e inmunocitoquímicas para su cuantificación.

En ambos cultivos, las muestras fueron esterilizadas en autoclave a 121 °C durante 30 minutos. Se hicieron varios lavados consecutivos en PBS y DMEM completo previo a la siembra. Las muestras se sembraron a 10.000 células/cm² (por muestra) en placas estériles de 48 pocillos (Corning costar). Las mismas se incubaron en estufa de CO₂ (Jouan), a 37 °C, con una humedad relativa del 90% y 5% de CO₂.

Se realizó un seguimiento del cultivo por microscopía de fluorescencia (Olympus IX51) hasta 4 días. Paralelamente se realizó en los mismos puntos temporales la determinación de la actividad metabólica del cultivo mediante el ensayo de Alamarblue.

El principal compuesto del Alamarblue es Resazurina, componente no fluorescente y de color azul, que en presencia de células (metabólicamente activas) es reducido a

Resorufin compuesto fluorescente de color rosa). La señal de fluorescencia obtenida por la reducción de Resazurina es directamente proporcional a la cantidad de células presentes. Se añadieron 40 µl del reactivo Alamarblue (Alamarblue® Cell Viability Reagent, Invitrogen) directamente al medio de cultivo (10 µl por cada 100 µl de medio celular), se incubó a 37 °C, durante 1 hora 30 minutos en oscuridad, se retiraron las muestras a una nueva placa y se realizó la lectura de fluorescencia (longitud de onda de excitación 570 nm y de emisión 590 nm) en la placa con los medios.

- **Cultivo celular de hMSC.**

Para la realización de estos ensayos se han empleado células madre mesenquimales humanas aisladas de médula ósea (hMSC) disponibles comercialmente (Lonza, Walkersville, MD, EE. UU.). Las hMSC se expandieron en un medio de crecimiento definido, comercializado por el mismo distribuidor, que consiste en medio basal suplementado con SingleQuots conteniendo suero fetal bovino (FBS), L-glutamina y penicilina/estreptomicina. Las células se usaron como máximo en fase 8-9 y se cultivaron a 37 °C, en una atmósfera de CO₂ al 5 % y 95 % de humedad relativa.

Se ensayaron materiales fabricados con punta de 250µm y espaciados de 380µm/1100°C, 600µm/1100°C, 600µm/1200°C, 800µm/1100°C y 800µm/1200°C así como materiales fabricados con punta de 410µm y espaciados de 600µm/1100°C y 600µm/1200°C. Previamente a la realización de experimentos con cultivos celulares, las muestras se lavaron con agua destilada, se esterilizaron durante 24 h con luz ultravioleta y se almacenaron hasta su uso.

Se sembraron 20.000 hMSC en 500 µl de DMEM suplementado con FBS al 15 % sobre los materiales colocados en placas de 24 pocillos y se cultivaron durante 1, 7 y 14 días. Para cuantificar la viabilidad celular, se utilizó el reactivo Alamarblue (Biosource, Nivelles, Bélgica). Este reactivo contiene un indicador redox que cambia de color en respuesta a la actividad metabólica de la célula. Las células se lavaron con buffer fosfato salino (PBS) y se incubaron a 37°C en DMEM sin rojo fenol suplementado con FBS al 15 % y reactivo Alamarblue al 10 %. Tras 3 h de incubación, el medio de cultivo se recogió y se cuantificó la fluorescencia emitida a 590 nm tras excitar la muestra de medio a 530 nm, en un espectrofluorímetro Synergy4 (BioTek Instruments, Winooski, VT, EE. UU.).

El análisis estadístico se llevó a cabo empleando el programa SPSS 9.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, EE.UU.). Los resultados se expresaron como media ± desviación estándar (DE). Los datos cuantitativos se analizaron mediante las pruebas de Kruskal-

Wallis y U de Mann-Whitney, y se consideró una significación estadística cuando $p < 0,05$. Las comparaciones a posteriori se analizaron aplicando la U de Mann-Whitney, ajustando el valor de p con la corrección de Bonferroni para comparaciones múltiples, y el nivel de significación se fijó en $p < 0,05$.

Referencias

- [1] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol- Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego (USA): Academic Press, Inc., 1990.
- [2] L. E. Scriven, *Physics and applications of dip coating and spin coating*. Pittsburg (USA): Better ceramics through chemistry III, 1988.
- [3] L. Landau and B. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate," *Acta Physicochim URSS*, vol. 17, pp. 42–54, 1942.
- [4] M. Y. Castro Martin, "Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPC) a partir de suspensiones sol-gel," Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- [5] R. P. Spiers, C. V Subbaraman, and W. L. Wilkinson, "Free coating of a newtonian liquid onto a vertical surface," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, pp. 389–396, 1974.
- [6] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 1771–1789, 2006.
- [7] S. Leo, C. Tallon, N. Stone, and G. V. Franks, "Near-Net-Shaping Methods for Ceramic Elements of (Body) Armor Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, pp. 3013–3033, 2014.
- [8] D. C. Montgomery, *Diseño y Análisis de experimentos*. Mexico: Grupo Editorial Iberoamericana, 1991.
- [9] V. Aknazarova, *Experiment Optimization in Chemistry and chemical engineering*. Moscow: Mir Publisher, 1982.
- [10] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, and S. Costacurta, "Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 20, pp. 5425–5455, 2010.
- [11] M. Fukushima and C. Colombo, "Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 503–510, 2012.

- [12] Schramm, *Emulsions, foams, and suspensions: Fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [13] T. G. Mason and Bibette, "Emulsification in viscoelastic media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 16, pp. 3481–3484, 1996.
- [14] F. H. P. Martínez, "Desarrollo y optimización microestructural y mecánica de andamiajes biocerámicos para ingeniería de tejido óseo fabricados mediante moldeo robotizado," Universidad de Badajoz, 2012.
- [15] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Trans Faraday Soc*, vol. 36, pp. 279–283, 1940.
- [16] N. Heavens, *Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics*. Park Ridge (NJ), USA, 1990.
- [17] Vanderperre, "Electrophoretic shaping for laminated ceramic composites," Katholieke University, 1998.
- [18] M. Grillon, F., Fayeulle, D. and Jeandin, "Quantitative image-analysis of electrophoretic coatings," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, pp. 272–275, 1992.
- [19] H. Koelmans, "Suspensions in nonaqueous media," *Phillips Res. Rep*, vol. 10, pp. 161–193, 1995.
- [20] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics and application to ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 79, pp. 1987–2002, 1996.
- [21] P. M. Biesheuvel and H. Verweij, "Theory of cast formation in electrophoretic deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1451–1455, 1999.
- [22] J. Ma, "Electrophoretic deposition of lead zirconate titanate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 1735–1737, 2002.
- [23] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, and O. Van der Biest, "A Mathematical Description of the Kinetics of the Electrophoretic Deposition Process for Al₂O₃-Based Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 8, pp. 2036–2039, 2005.
- [24] B. Ferrari and R. Moreno, "EPD kinetics: A review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 5, pp. 1069–1078, 2010.

- [25] C. Friedrich and L. Heymann, "Extension of a model por crosslinking polymer at the gel point," *J Reol*, vol. 32, pp. 235–241, 1988.
- [26] N. Zhou and S. J. Mulvaney, "The Effect of Milk Fat, the Ratio of Casein to Water, and Temperature on the Viscoelastic Properties of Rennet Casein Gels," *J. Dairy Sci.*, vol. 81, no. 10, pp. 2561–2571, 1998.
- [27] A. Abbell, K. Willis, and D. Lange, "Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-based Materials," *J. Colloid. Inter. Sci*, vol. 211, pp. 39–44, 1999.
- [28] C. Gonzalez, "Comportamiento mecánico en caliente de refractarios de magnesia-grafito.," Universidad Complutense de Madrid, 1996.
- [29] *Norma Europea Experimental ENV. Cerámicas técnicas y avanzadas. Cerámicas Monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Análisis estadístico.* 1996.
- [30] J. Palma, "Síntesis y caracterización de oxidos de estrucutra perovsquita utilizablaes como electrodos en células de combustible,," Universidad Autónoma de Madrid, 1994.

CAPÍTULO 3

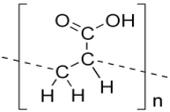
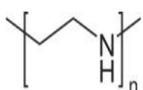
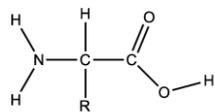
Estabilizantes

3 Estabilizantes

En la preparación de suspensiones estables con alto contenido en sólidos, es necesario optimizar la estabilidad de las partículas mediante la adición de polímeros de distinta naturaleza a modo de dispersantes. El objetivo es evitar la interacción directa partícula-partícula en la suspensión. Los dispersantes o estabilizantes generan fuerzas dispersivas, o de interacción repulsiva, al adsorberse de forma específica sobre la superficie de las partículas, y modifican sus propiedades superficiales. Los aditivos anclados a las partículas forman barreras estéricas o físicas que evitan el contacto entre superficies, definen la estructura de la suspensión y con ello su reología. Existen diferentes tipos de aditivos para estabilizar las partículas en suspensión. En esta memoria se utilizarán polielectrolitos catiónicos con grupos funcionales carboxilo (-COO-), como el ácido poliacrílico (PAA), polielectrolitos aniónicos con grupos amina (-NH_x⁺), como la polietilenimina (PEI), y anfóteros como los aminoácidos, que combinan grupos carboxilo y grupos amina, y son el componente mayoritario de la gelatina (GN).

En la tabla 3.1 se resumen a modo de recordatorio las características principales de los aditivos utilizados.

Tabla 3.1 Aditivos para la estabilización de suspensiones concentradas

Aditivo	Acrónimo	Peso molecular (g/mol)	Fórmula
Ácido Poliacrílico	PAA	2000	
Polietilenimina	PEI	2000	
Gelatina	GEL	----	
D-3005	D-3005	----	----

3.1 Estabilizantes para HA

En la dispersión de polvo de hidroxiapatita (HA), se ha estudiado la estabilización con los tres aditivos mencionados. Se ha realizado un estudio comparativo de la afinidad de los grupos funcionales amina y carboxilo en forma de cadena lineal ramificada (PEI y PAA, respectivamente), y como cadena anfótera que combina ambos (GN), pero también en función de su grado de ionización ($-\text{COO}^-$ y $-\text{NH}_x^+$) antes y después de su adsorción sobre la partícula.

Para determinar la estabilidad coloidal de estas suspensiones, en primer lugar se ha medido el potencial zeta. Para ello, se prepararon suspensiones de HA con una concentración de 0,1g/L en KCL 10^{-2} M, utilizando como agentes modificadores de pH, HNO_3 y HTMA. La figura 3.1 muestra la curva obtenida de este estudio.

Como se observa, la HA tienen su punto isoeléctrico a pH 4, y una carga superficial negativa en casi todo el rango de pH, cuyo valor absoluto aumenta al aumentar el pH. Mientras que para $\text{pH} < 4$, la carga superficial es positiva y aumenta cuanto más bajo es el pH, a $\text{pH} 5.5-7.5$ se observa un comportamiento estable, donde el potencial zeta alcanza un valor constante de -20 mV.

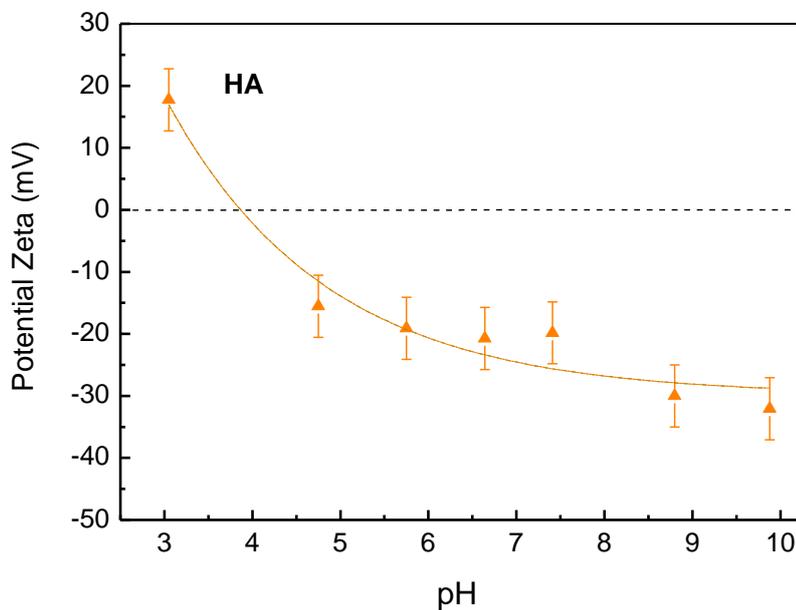


Figura 3.1 Potencial zeta vs pH del polvo de HA

Sin embargo, para $\text{pH} > 8$ el potencial zeta aumenta en valor absoluto hasta 30 mV, valor suficientemente alto para poder formular suspensiones de HA dispersas y

estables mediante un mecanismo de repulsión electrostática. No obstante, esta reportado en la bibliografía la lixiviación de cationes Ca^{2+} y P^{+5} de la estructura de la HA, en prácticamente todo el rango de pH [1], [2]. La disolución de ambos cationes multivalentes pueden desestabilizar las suspensiones, por lo que se requiere el uso de dispersantes para asegurar la estabilidad de las mismas.

Para establecer el tipo de mecanismo de estabilización que aporta cada aditivo (PAA, PEI y GN), se ha caracterizado el comportamiento superficial de las partículas de HA en suspensión con diferentes adiciones en peso de cada uno de ellos. En la figura 3.2 se muestran las curvas de adsorción de los tres estabilizantes en función de su contenido en peso. Como paso previo a la adición de los dispersantes, las suspensiones se mantuvieron en un rango de pH 8-10 para maximizar la componente electrostática del sistema (según figura 3.1). Basándonos en trabajos anteriores [3] y los datos representados en la figura 3.2, existe una diferencia en la conformación superficial de cada dispersante atendiendo a sus grupos funcionales. El PEI y la GN a pH 8-10 apenas presentan carga (potencial zeta <10 mV en valor absoluto), y por lo tanto adoptan una conformación tipo “train”, en la que el aditivo se encuentra replegado sobre la superficie de la partícula. Mientras que el PAA a ese pH se encuentra altamente ionizado (potencial zeta >50 mV en valor absoluto), presentando por tanto una conformación tipo “tail”, en la cual la componente electrostática está maximizada. De igual forma podemos decir que, en este rango de pH, se favorece la ionización de los grupos carboxilo de la GN frente a los grupos amino.

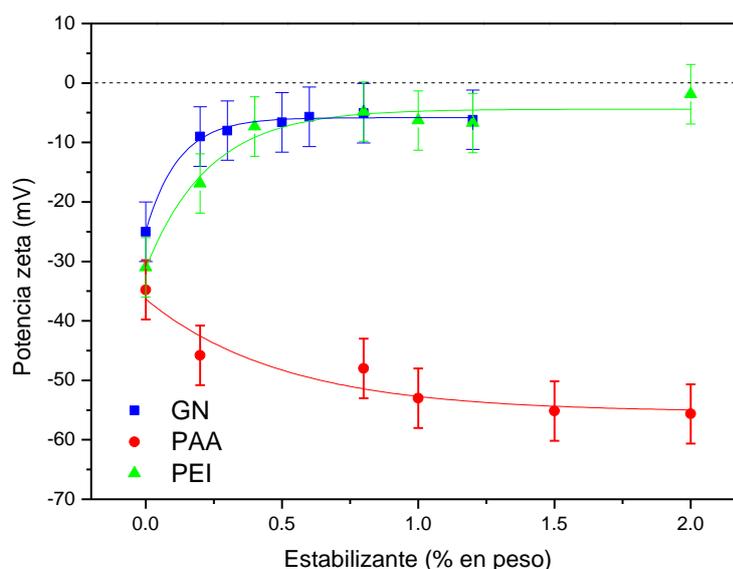


Figura 3.2 Potencial zeta en función del contenido en peso de los diferentes estabilizantes

En las curvas de la figura 3.2 se observa como en todos los casos la carga superficial de las partículas varía en función de la cantidad de estabilizante adicionado, por lo que podemos decir que los tres polielectrolitos se adsorben sobre las partículas. En el caso de la GN se observa como este aditivo anfótero se comporta como un dispersante catiónico (con un comportamiento similar al PEI), por lo que podemos especular que se ancla a la superficie de la partícula por el grupo carboxilo, dejando libre el grupo amina.

A partir de los resultados que muestra esta gráfica, se ha considerado la adición de 1% en peso, tanto para el PAA como para el PEI, para estudiar el comportamiento reológico de estas suspensiones, y relacionarlo con la estabilización estérica o electrostática que aporta la adsorción y conformación de estos aditivos sobre las partículas (“train” para el PEI y “tail” para el PAA). Para el caso de la GN, se ha elegido un cantidad de 0,5% en peso, ya que a partir de este valor no parece haber un cambio efectivo en el potencial zeta de las partículas.

Una vez definidas las condiciones de estabilidad de las suspensiones para cada uno de los aditivos, se determinó la concentración máxima de sólidos que puede alcanzarse en una suspensión, manteniendo una viscosidad adecuada para su procesamiento. Para ello se prepararon suspensiones con diferentes contenidos en sólidos con cada aditivo, y se homogeneizaron mediante una molienda de 1 h en un molino de bolas [4]. Con objeto de comparar las diferentes formulaciones (contenido en sólidos y estabilizante), las suspensiones fueron pre-cizalladas tras la molienda [5].

La figura 3.3 muestra la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, para diferentes contenidos en sólidos, de las suspensiones de HA estabilizadas a pH 10 con 1% PAA (figura 3.3 a), 1% PEI (figura 3.3 b) y 0.5% GN (figura 3.3 c) en peso.

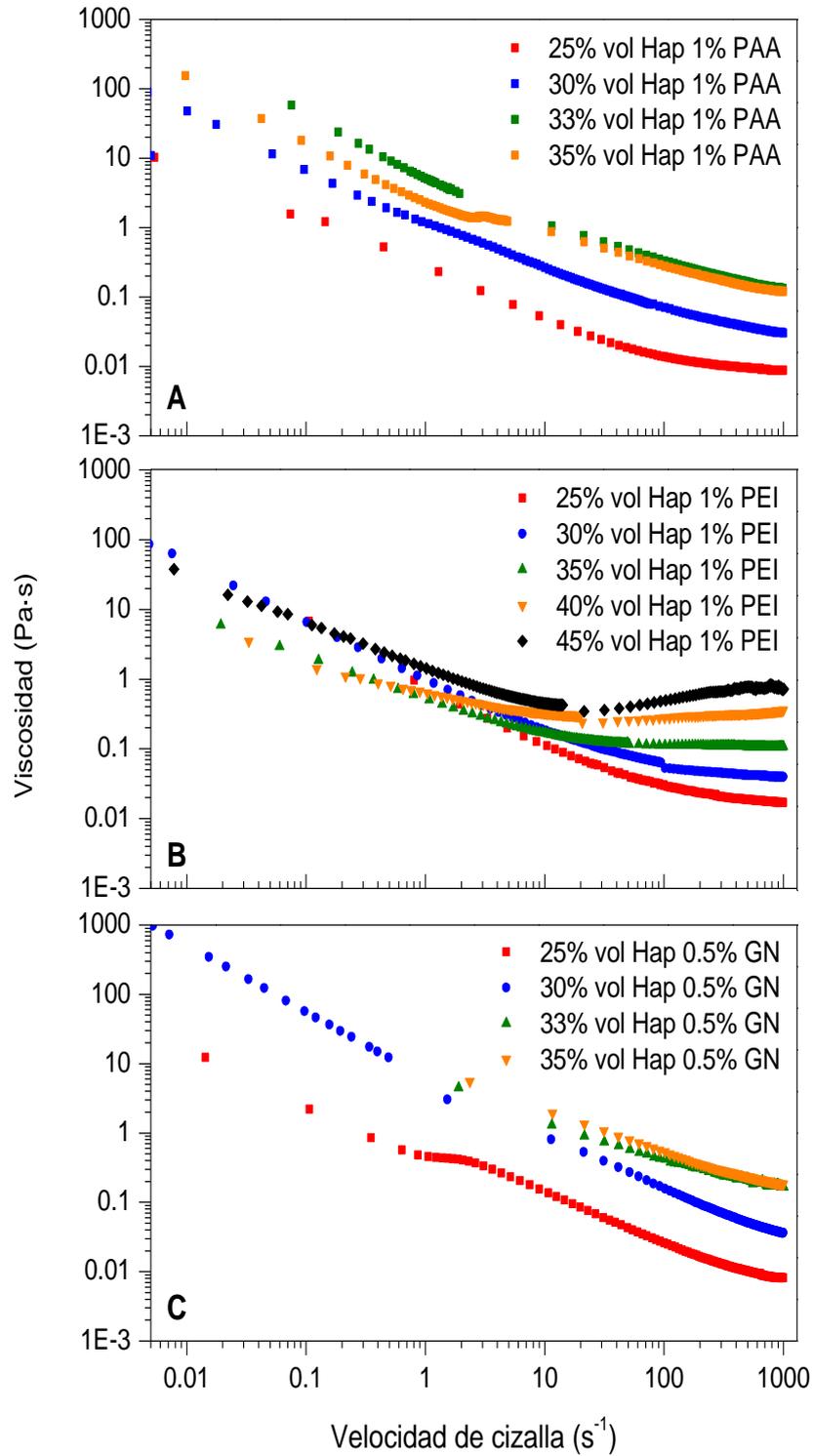


Figura 3.3 Curvas de flujo para diferentes porcentajes en volumen del contenido en sólidos con a) 1% PAA, b) 1% PEI y c) 0.5% GN

En la figura 3.3 a), en el caso de adicionar un dispersante aniónico (PAA), todas las suspensiones presentan un comportamiento plástico o pseudoplástico, ya que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. También se observa como la viscosidad aumenta al tiempo que se incrementa el contenido en sólidos. Para cuantificar el comportamiento reológico de las suspensiones, se llevó a cabo el ajuste de las curvas de flujo al modelo de Cross, que extrapola los valores de viscosidad en reposo, η_0 , y viscosidad infinita, η_∞ . Estos valores determinan propiedades relevantes de la suspensión. La viscosidad en reposo está relacionada con la sedimentación del polvo o la segregación de fases cuando la suspensión está en reposo (i.e. sin agitación o durante el conformado por colaje). De esta forma, cuanto mayor sea este valor menor será la cantidad de polvo sedimentado o segregado, es decir mayor será la estabilidad de la suspensión en reposo. Por otra parte, la viscosidad infinita, está relacionada con el proceso de homogeneización a alta cizalla. Por ello, cuanto menor sea este valor más eficientes serán los procesos de homogeneización de la suspensión (i.e agitación, molienda, etc.). También se ha realizado un ajuste al modelo de Casson para fluidos plásticos reales, con el fin de conocer el esfuerzo de cizalla necesario para que la suspensión comience a fluir, o punto de fluidez, τ_0 . Desde un punto de vista práctico, las suspensiones plásticas pueden ser consideradas pseudoplásticas con una variación muy alta de viscosidades, con o sin punto de flujo.

La tabla 3.2 recoge los parámetros característicos (η_0 , η_∞ y τ_0) para las suspensiones de HA estabilizadas con PAA a pH 8. Los valores de la viscosidad en reposo son altos ($\eta_0 > 10$ Pa s), por lo que puede considerarse que las suspensiones son estables frente a la segregación o sedimentación del polvo en reposo. Por otro lado, los valores de viscosidad a alta cizalla son lo suficientemente bajos ($\eta_\infty < 0,1$ Pa s) para considerar que ninguna de las suspensiones presenta problemas de homogeneización. Por otra parte, el punto de flujo aumenta de forma moderada con el contenido en sólidos, alcanzando un valor de 1,5 Pa para la suspensión más concentrada (35% en volumen). Sin embargo, con respecto a los valores de viscosidad de referencia (viscosidad a 100 s⁻¹, $\eta_{100s^{-1}}$), se observa que para los contenidos en sólidos más elevados (35-40% vol) la viscosidad está por encima de 100 mPa·s, lo que compromete la procesabilidad de la suspensión por colaje en molde de escayola. Por ello, el mejor comportamiento reológico lo exhibe la suspensión con un contenido en sólidos del 30% en volumen de HA. Esta suspensión tiene un comportamiento plástico, con viscosidades en reposo y a alta cizalla adecuadas, además de una viscosidad a

una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} inferior a $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, por lo que es apta para el conformado por colaje en molde de escayola.

Tabla 3.2 Parámetros reológicos de las suspensiones estabilizadas con 1% en peso de PAA a pH 8

Contenido en sólidos	η_0 (Pa·s)	η^∞ (mPa·s)	$\eta_{100\text{s}^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
25 vol. %	10,82	8	14	0,35
30 vol. %	35,66	23	70	1,24
33 vol. %	108,43	62	333	1,46
35 vol. %	121,30	65	278	1,55

Para el caso del PEI, el dispersante catiónico (figura 3.3 b)), se observa a priori un comportamiento similar al caso anterior, ya que la viscosidad aumenta con el incremento del contenido en sólidos. En este caso, cuando las suspensiones preparadas con bajo contenido en sólidos (25-30% en volumen) tienen un comportamiento plástico en todo el rango de velocidades de cizalla, mientras que las suspensiones con elevado contenido en sólidos (35-45% en volumen), se observa un comportamiento diferente para bajas y altas velocidades de cizalla. Un comportamiento plástico a baja cizalla y un comportamiento newtoniano o incluso ligeramente dilatante a elevada cizalla. También de forma comparativa es fácil ver a simple vista que las suspensiones estabilizadas con PEI tienen menores valores de viscosidad para contenidos en sólido semejantes, los que refleja una mejor dispersión y homogeneización de las partículas en suspensión.

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de los ajustes de Cross y Casson para estas suspensiones. De igual forma que en el caso anterior, los valores de viscosidad en reposo para suspensiones con 25-30% en volumen de HA, son lo suficientemente altos ($\eta_0 > 10 \text{ Pa s}$) para asegurar su estabilidad en reposo, pero disminuyen ligeramente para concentraciones de 35-40% en volumen. La relativamente baja viscosidad en reposo ($\sim 1-8 \text{ Pa s}$) de estas suspensiones, podría plantear problemas de sedimentación o segregación de la fracción gruesa de HA (Figura 2.1) durante el conformado por colaje. La viscosidad a cizalla infinita para aquellas suspensiones que no presentan dilatación, es suficientemente baja ($\eta_\infty < 0,1 \text{ mPa s}$) para considerar que

las suspensiones no presentan problemas de homogeneización. Los puntos de flujo para todas las suspensiones son menores que en el caso anterior, y están por debajo de 1Pa, lo que significa que las suspensiones fluyen sin problemas. Sin embargo, la viscosidad de referencia para colaje es bastante elevada ($\eta_{100s^{-1}} > 0,1 \text{ Pa s}$) para las suspensiones con contenidos $\geq 35\%$ en volumen. EN consecuencia, el mejor comportamiento de nuevo lo exhibe la suspensión un contenido en sólidos del 30% en volumen de HA. Esta suspensión tiene un comportamiento pseudoplástico y viscosidades en reposo y a alta cizalla adecuadas, pero además tiene una viscosidad a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} inferior a 100 mPa s , por lo que es apta para el conformado por colaje.

Tabla 3.3 Parámetros reológicos de las suspensiones estabilizadas con 1% en peso de PEI a pH 8

Contenido en sólidos	η_0 (Pa·s)	η^∞ (mPa·s)	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
25 vol. %	11,79	15	27	0,78
30 vol. %	25,38	37	38	0,82
35 vol. %	8,55	106	113	-
40 vol. %	5,63	1224	280	-
45 vol. %	48,97	22	496	0,72

Por último, la gráfica de la figura 3.3 c) muestra el comportamiento de la suspensión de HA estabilizada con el dispersante anfótero (GN), con el que la evolución de las suspensiones tiene un comportamiento similar a las estabilizadas con el aditivo aniónico (PAA). De la misma forma que ocurría con el PAA, no se han podido alcanzar contenidos en sólidos superiores al 35% en volumen. Las curvas de flujo de las suspensiones estabilizadas con GN se han ajustado también con el modelo de Cross y el modelo de Casson. La tabla 3.4 muestra los valores del ajuste.

De nuevo los valores de la viscosidad en reposo son suficientemente elevados ($\eta_0 > 10 \text{ Pa s}$) para todas suspensiones. De hecho los ensayos CS no arrojan resultados concluyentes, y no se han representado para las suspensiones con contenidos superiores al 30% en volumen. La viscosidad a cizalla infinita es baja ($\eta_\infty < 0,1 \text{ Pa s}$), y

por tanto se puede considerar que estas suspensiones tampoco presentan problemas de homogeneización. El punto de flujo aumenta considerablemente al aumentar la concentración de polvo del 25% al 30% en volumen, y la misma tendencia tienen la viscosidad a velocidad de cizalla de 100 s^{-1} , que ya es demasiado elevada ($> 0,1 \text{ Pa s}$) para las suspensiones con contenidos $\geq 30\%$ en volumen. En este caso se ha seleccionado un contenido en sólidos del 30% en volumen de HA, para comparar las densidades de los materiales una vez conformados y sinterizados.

Tabla 3.4 Parámetros reológicos de las suspensiones estabilizadas con 0,5% en peso de GN a pH 8

Contenido en sólidos	η_0 (Pa·s)	η^∞ (mPa·s)	$\eta_{100\text{s}^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
25 vol. %	12,31	6	25	1,39
30 vol. %	201,30	8	158	5,18
33 vol. %	22,33	110	416	12,13
35 vol. %	29,85	84	534	18,87

Para determinar cuál es el aditivo que permite alcanzar el máximo grado de empaquetamiento durante el conformado, y por lo tanto una mayor densidad de la pieza en verde y sinterizada, se utilizó la aproximación de Krieger Dougherty, (ec. 1.1). Este modelo de empaquetamiento relaciona la viscosidad con el contenido en sólidos o fracción volumétrica de la suspensión (ϕ), permitiendo calcular el contenido en sólidos máximo o empaquetamiento máximo (ϕ_m) para cada sistema. Al aumentar la concentración de las partículas de la suspensión, la viscosidad de la misma aumenta siguiendo una tendencia exponencial hasta un valor máximo (ϕ_m). Este valor está íntimamente relacionado con el empaquetamiento de las partículas, por lo que cuanto mayor sea ϕ_m mayor será el empaquetamiento en el conformado.

En la figura 3.4 se muestra la evolución de la viscosidad de referencia ($\eta_{100\text{s}^{-1}}$) de las suspensiones de HA estabilizadas con los tres aditivos estudiados (PAA, PEI y GN), frente al contenido en sólidos, y el ajuste a la siguiente ecuación:

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad (\text{ec.3.1})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y ϕ_m es la fracción máxima de empaquetamiento. En el caso de partículas no esféricas se suele sustituir el exponente $-[\eta]\phi_m$ por un valor dependiente de la forma de la partícula n .

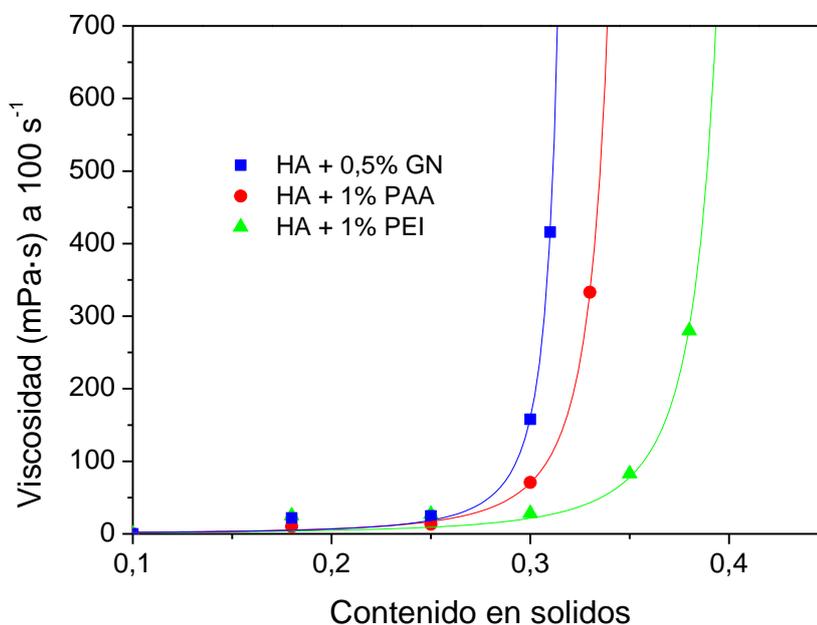


Figura 3.4 Variación de la viscosidad con el contenido en HA en suspensiones estabilizadas con PAA, PEI y GN a pH 8.

Como se puede observar en la figura, existen claras diferencias de empaquetamiento cuando se usan distintos aditivos. La tabla 3.5 relaciona la viscosidad de referencia ($\eta_{100s^{-1}}$) y el empaquetamiento máximo obtenido del ajuste a la ecuación de Krieger – Dougerthy para cada aditivo. Como era de esperar a la vista del estudio reológico, el PEI proporciona un mayor grado de empaquetamiento (49%), mientras que el empaquetamiento con GN es el menor (32%). La viscosidad es mucho mayor en el caso de la GN (excede 100 mPa s). De hecho, el comportamiento de las suspensiones estabilizadas con GN es similar a las estabilizadas con PAA, sin embargo tanto el PEI como GN proporcionan un mecanismo de estabilización principalmente estérico (el potencial zeta de ambas suspensiones es -10 mV en figura 3.2). Los resultados permiten elucidar que la GN se adsorbe en la HA pro el grupo amina, dejando libre el grupo carboxilo. Y si bien la carga de la partícula con la GN anclada es muy baja, la estereoquímica y el carácter hidrófilo/hidrófobo de este polímero dificultan el flujo de la suspensión.

La reología pone de manifiesto como al aumentar el contenido en sólidos la interacción física entre partículas es menor al estabilizar las partículas de HA con PEI, y en consecuencia el empaquetamiento es mayor.

A la vista de los resultados obtenidos, se colaron suspensiones con un 30% en volumen de HA estabilizadas a pH 8, con 1% en peso de PEI y 1% en peso de GN, respectivamente. Las piezas se dejaron secar en condiciones normales (al aire a 24°C) y se determinó su densidad en verde. Las mismas piezas se sinterizaron a 1250°C durante 90 min, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, con objeto de evitar la descomposición de la HA [6]. La tabla 3.5 muestra también las densidades de las piezas coladas, en verde y una vez sinterizadas, referidas a la densidad teórica de la HA (3,16 g/cm³).

Tabla 3.5 Viscosidad, empaquetamiento máximo y densidades de cada una de las suspensiones

Aditivo	η_{100s-1} (mPa s)	ϕ_m	ρ_{verde}^*	ρ^*
GN	158	32%	38,9%	46,5%
PAA	70	36%	-	-
PEI	39	49%	50,9%	63,1%

*El error de la medida de densidad geométrica de las piezas es $\pm 0,1\%$

Para ambos aditivos, las densidades en verde (38,9% y 50,9% para la dispersión con GN y PEI respectivamente) superan los grados máximos de empaquetamiento estimados por Krieger-Dougherty. Es importante resaltar que en las suspensiones estabilizadas con GN, un 30% en volumen está en el límite de viscosidad ($\eta_{100s-1} > 100$ mPa s), de ahí la baja densidad en verde de este material. Un mayor contenido en sólidos provoca un incremento exponencial de la viscosidad (figura 3.4) que dificultaría el colaje de la suspensión y comprometería la fabricación de la pieza. Con GN, la máxima densidad que puede alcanzar pieza de HA sinterizada es 46,5%.

Sin embargo, en suspensiones estabilizadas con PEI y un contenido en sólidos del 30% en volumen, se alcanzan valores de densidad de 63,1%. Hay que tener en cuenta que el 30% en volumen no es un límite de procesamiento de estas suspensiones (tabla 3.3) por lo que podrían llegarse a alcanzar valores de densidad como los reportados en la

bibliografía (68%), al aumentar el contenido en sólidos de la suspensión sin comprometer el procesamiento.

3.2 Estabilizantes para Ti / TiH₂

Para preparar suspensiones dispersas y estables de partículas de Ti e TiH₂ se estudió la variación del potencial zeta vs pH y la reología de las suspensiones tras la adición de PAA y PEI, de forma similar a como se hizo con la HA. Sin embargo en el caso del Ti, basándonos en los resultados expuestos para la HA, se estudió en profundidad la implicación de las componentes electrostática y estérica en el mecanismo de estabilización y en el grado de empaquetamiento alcanzado en cada sistema.

3.2.1 Titanio

En trabajos anteriores [7] se determinó que en el rango de pH 6-10 puede asegurarse la estabilidad química y coloidal de suspensiones de Ti. También se estudió la variación del potencial zeta en función de la adsorción superficial de PAA, eligiéndose 1% en peso como la cantidad óptima para estabilizar las partículas. Basándonos en este trabajo, se seleccionó una PEI de peso molecular similar al PAA (ver tabla 1.1), adicionando también un 1% en peso a las suspensiones de Ti para establecer las posibles diferencias en el comportamiento reológico de las suspensiones estabilizadas con ambos polielectrolitos.

A continuación se muestran los resultados del estudio de la adsorción superficial. La curva de potencial zeta vs pH que muestra la figura 3.5 corrobora la adsorción específica de los dos modificadores sobre la superficie del Ti. La gráfica muestra también la evolución de las superficies de Ti desnudas, que mantienen una carga negativa para todo el rango de pH estudiado. Como se esperaba las partículas de Ti modificadas con PEI presentan superficies positivas, mientras que las que se modifican con PAA tienen superficies negativas.

En el estudio comparativo de reología, en el caso del Ti modificado con PEI se trabajará a un pH entre 7-8, y por tanto con un valor de potencial zeta en torno a +40 mV. De esta forma, en este sistema la carga superficial se mantiene en un valor medio, lo suficientemente alto para considerar que la suspensión está dispersa y estable, pero también lo suficientemente bajo para mantener en un valor moderado del volumen de exclusión de agua que la adsorción de una cadena ionizada de PEI puede crear alrededor de las partículas. Por tanto, en este sistema prima la componente

estérica proporcionada por la adsorción del polímero, sobre la electrostática debida a su grado de ionización, y se considera un volumen de exclusión de agua reducido.

Por el contrario, en el caso de la superficie de Ti modificado con PAA, se eligió un pH de trabajo entre 9-10, con un valor de potencial zeta alrededor de -100 mV, por lo que la suspensión estará a priori mejor dispersa debido al mayor efecto electrostático que viene dado por el elevado estado de ionización del PAA a este pH. En este caso, el volumen de exclusión de agua alrededor de la partícula es mucho mayor que en el sistema estabilizado con PEI.

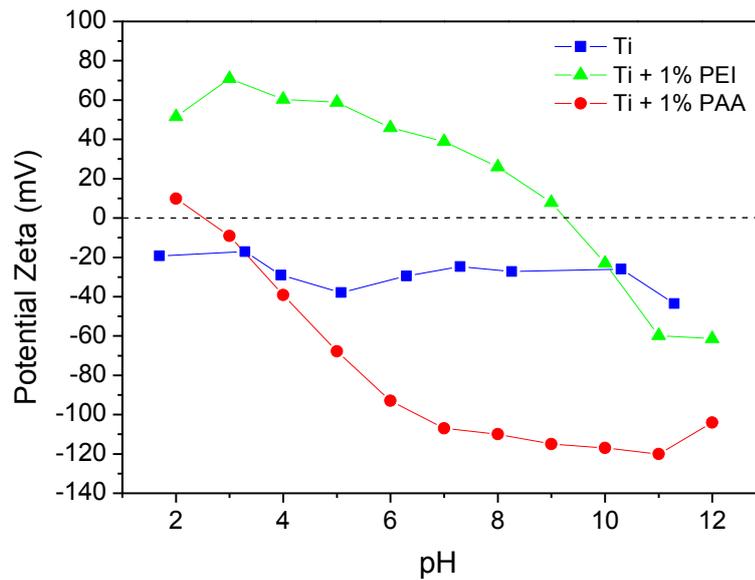


Figura 3.5 Potencial zeta frente al pH de las suspensiones de Ti y Ti estabilizado con un 1% en peso de PEI/PAA

En la figura 3.6 se muestra una comparativa del comportamiento reológico de suspensiones preparadas con 50% en volumen de Ti a pH 9, y con la adición de 1% en peso de PEI a pH 7-8 y 1% en peso de PAA a pH 9-10.

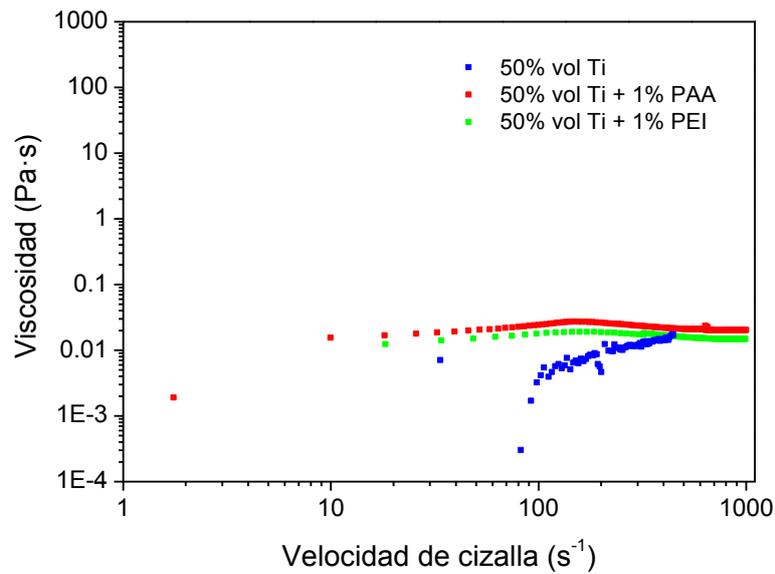


Figura 3.6 Comportamiento reológico de una suspensión al 50% en volumen de Ti a pH, y con la adición de 1% en peso de PAA y PEI

Como se observa en la gráfica, mientras que el Ti sin aditivos de estabilización muestra un comportamiento dilatante, cuando se añaden los estabilizantes las suspensiones corrigen la dilatancia haciéndose prácticamente newtonianas. Además se observa que la viscosidad es ligeramente menor para el caso del polielectrolito catiónico (PEI) que para el aniónico (PAA), lo que indicaría la formación de una estructura más sencilla en la suspensión.

En base a esta diferencia, se estudió el grado máximo de empaquetamiento para cada suspensión. La figura 3.7 muestra la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para diferentes contenidos en sólidos con una adicción del 1% en peso del aditivo aniónico (PAA) (figura 3.7 a)) y del catiónico (PEI) (figura 3.7 b)).

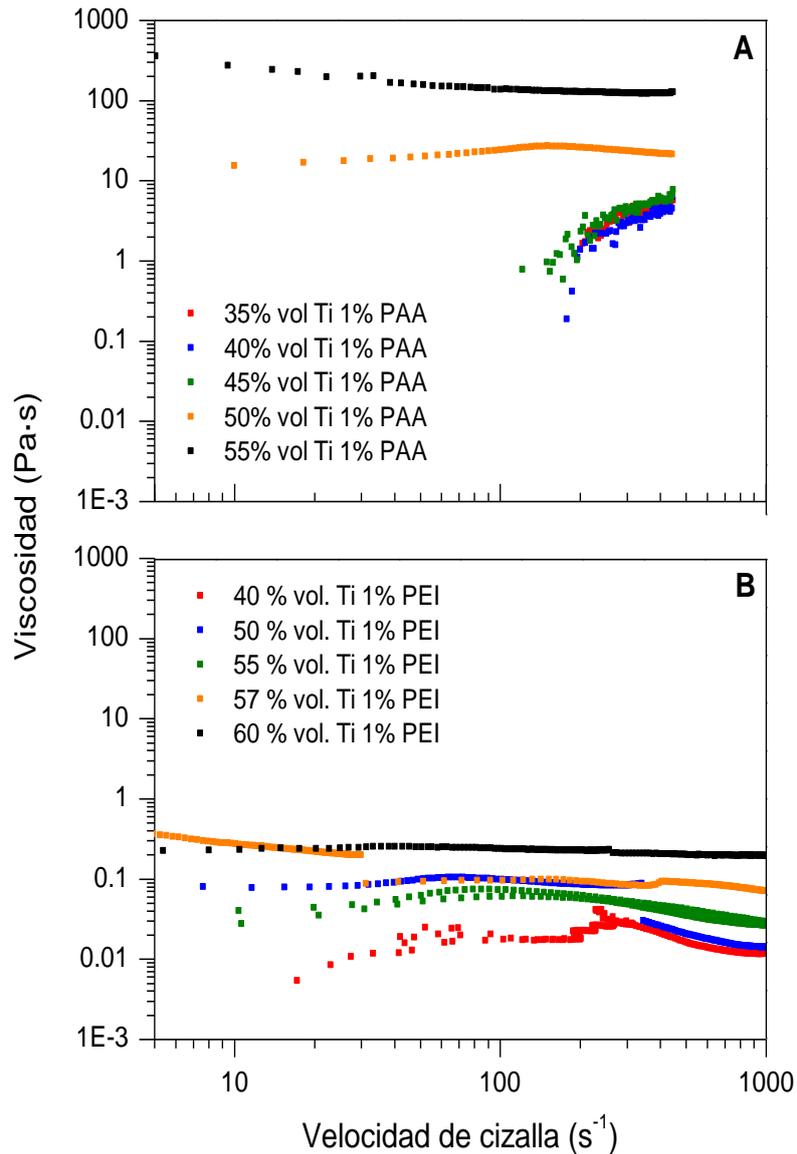


Figura 3.7 Evolución de la viscosidad para diferentes contenidos en sólidos con a) 1% en peso de PAA y b) 1% en peso de PEI

Como se puede observar en la figura, la viscosidad en ambos casos aumenta con el contenido en sólidos. En el caso del PAA, el comportamiento de las suspensiones de Ti es totalmente diferente al de las suspensiones de HA (figura 3.3 a). Las suspensiones de Ti tienen un comportamiento dilatante, es decir, al aumentar la velocidad de cizalla aumenta la viscosidad. La suspensión preparada al 50% en volumen de sólidos corrige el comportamiento dilatante, llegando a mantenerse la viscosidad constante, es decir alcanzando un régimen quasi-newtoniano. Sin embargo, en la suspensión al 55% en volumen de sólidos, aunque se mantiene el

comportamiento quasi-newtoniano, los valores de viscosidad son ya elevadísimos ($>0,1 \text{ Pa s}$) para todo el rango de velocidades de cizalla estudiado.

El aditivo catiónico, (figura 3.7 b) corrige el comportamiento dilatante de la suspensión de Ti desde valores muy bajos de concentración en polvo. Las suspensiones tienen un comportamiento cuasi-newtoniano, con viscosidades prácticamente constantes (o con escasa variación) en todo el rango de velocidades de cizalla estudiado. Con el aditivo catiónico (PEI) se alcanzan mayores contenidos en sólidos con viscosidades aptas para el colaje ($<0,1 \text{ Pa s}$).

El ajuste de Krieger-Dougherty (ec 3.1) para estos dos aditivos (PAA y PEI) se muestra en la figura 3.8, y los parámetros extrapolados del mismo, junto con la viscosidad de referencia ($\eta_{100\text{s}^{-1}}$) de las suspensiones preparadas al 55% en volumen de Ti y la densidad en verde de las piezas coladas en molde de escayola, se encuentran resumidas en la tabla 3.6.

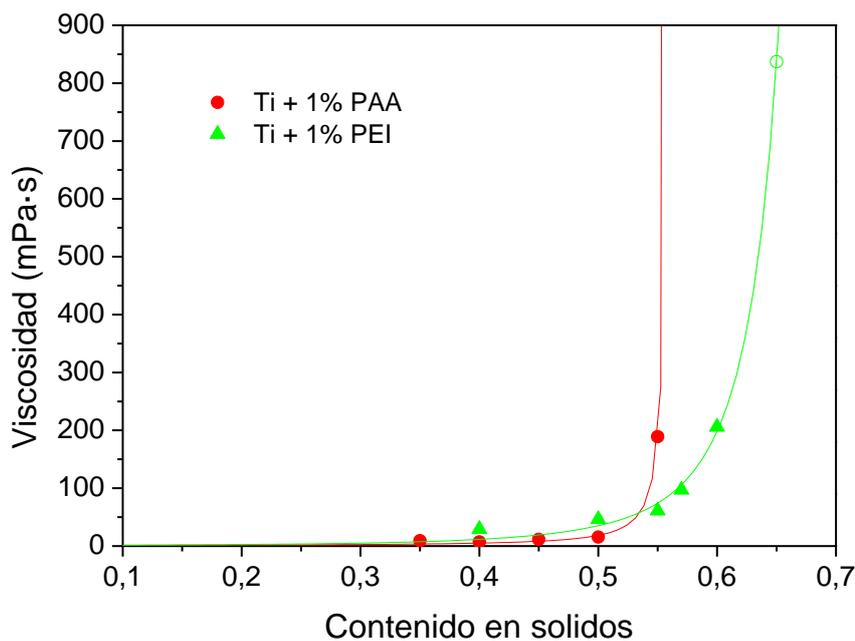


Figura 3.8 Variación de la viscosidad de referencia con el contenido en Ti, con 1% en peso de PAA y 1% en peso de PEI

La figura 3.8 muestra la evolución de la viscosidad del sistema de Ti con los dos aditivos estudiados, PAA y PEI a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} . Como se puede observar en la figura existe una gran diferencia ente las suspensiones estabilizadas

con ambos aditivos. El contenido en sólidos que puede alcanzarse sin sobrepasar la viscosidad límite para el colaje ($<0,1$ Pa s) es de 52% para el PAA y del 58% para el PEI. Con respecto al empaquetamiento máximo, en la tabla 3.6 se observa que es mayor para el PEI que para el PAA (74% frente a 56%, respectivamente). Es especialmente relevante el hecho de que las suspensiones estabilizadas con PEI alcanzan densidades superiores al 65% de la densidad teórica (tabla 3.6).

Los resultados obtenidos con el Ti corroboran los de la HA. El dispersante catiónico estabiliza la suspensión y propicia un mayor grado de empaquetamiento. Al utilizar PEI con una ionización moderada como dispersante, se consigue alcanzar mayores contenidos en sólidos con una viscosidad relativamente baja, que permite procesar la suspensión por colaje y obtener piezas con elevadas densidades en verde. En definitiva, potenciar la componente estérica en la estabilidad de las suspensiones proporciona un mayor grado de empaquetamiento. Incluso cuando se empaquetan partículas micrónicas (>10 μm en el caso del Ti), la reducción del volumen de exclusión de agua que acompaña a un moderado grado de ionización del polielectrolito, propicia un mejor empaquetamiento de las partículas, que a su vez revierte de forma relevante en elevar la densidad de los materiales conformados.

Tabla 3.6 Empaquetamiento máximo, número n y densidad en verde de las piezas coladas a partir de las suspensiones estabilizadas con PAA y PEI.

Aditivo	$\eta_{100\text{s}^{-1}}$ (mPa s)	ϕ_m (%)	ρ_{verde}^* ($\pm 0,1$)
PAA	189	56%	-
PEI	61	74%	65,2%

*El error de la medida de densidad geométrica de las piezas es $\pm 0,1\%$

3.2.2 Hidruro de Titanio

En base al apartado anterior, se realizó un estudio de estabilidad coloidal similar con los polvos de TiH_2 . Se determinó el potencial zeta vs pH, y la reología de suspensiones estabilizadas con un 1% en peso de PAI y PAA.

La Figura 3.9 muestra la evolución del potencial zeta de las partículas estabilizadas por la adición de 1% en peso de PAA o PEI. En la gráfica se ha incluido como

referencia la evolución del potencial zeta de las suspensiones de las superficies desnudas de TiH_2 . El TiH_2 tiene un punto isoeléctrico a pH 3, y a valores mayores de pH su superficie se mantiene negativamente cargada.

El potencial zeta del TiH_2 alcanza valores de -30 mV a pH 10. La gráfica muestra de nuevo la adsorción eficaz de PEI y PAA sobre la superficie del TiH_2 . Como con el Ti, en el caso de superficie de TiH_2 modificado con PEI, se prepararon suspensiones a pH 7-8, para mantener un valor de potencial zeta alrededor de 50 mV, donde la carga superficial se mantiene en un valor medio, lo suficientemente alta como para considerar una suspensión dispersa y estable, pero suficientemente baja para evitar la formación de un elevado volumen de exclusión de agua alrededor de las partículas que podrían obstaculizar su procesamiento. Por el contrario, en el caso de la superficie modificada con PAA, se seleccionó un pH de trabajo de 9-10, donde el TiH_2 alcanza valores de potencial zeta de -110 mV, punto en el que la suspensión alcanza un óptimo de dispersión electrostática.

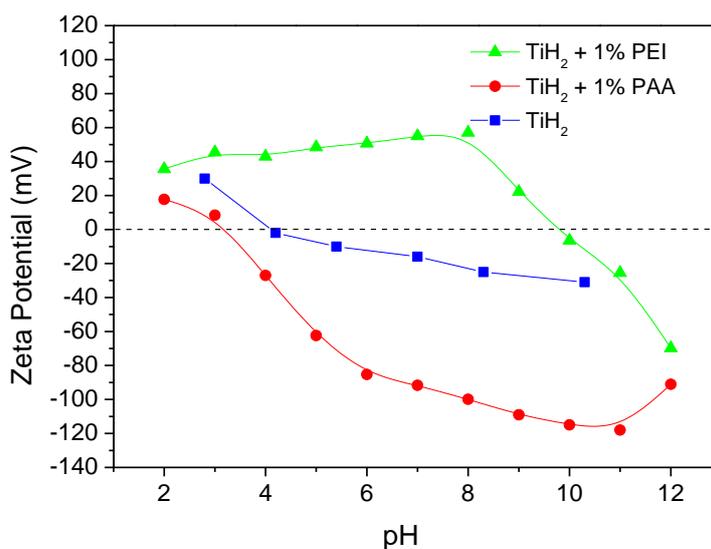


Figura 3.9 Potencial zeta frente a pH de las suspensiones de TiH_2 desnudas y de las suspensiones estabilizadas con un 1% en peso de PEI y un 1% en peso de PAA

La figura 3.10 muestra una comparativa del comportamiento reológico de las suspensiones con un 40% en volumen de TiH_2 en las condiciones de dispersión descritas anteriormente.

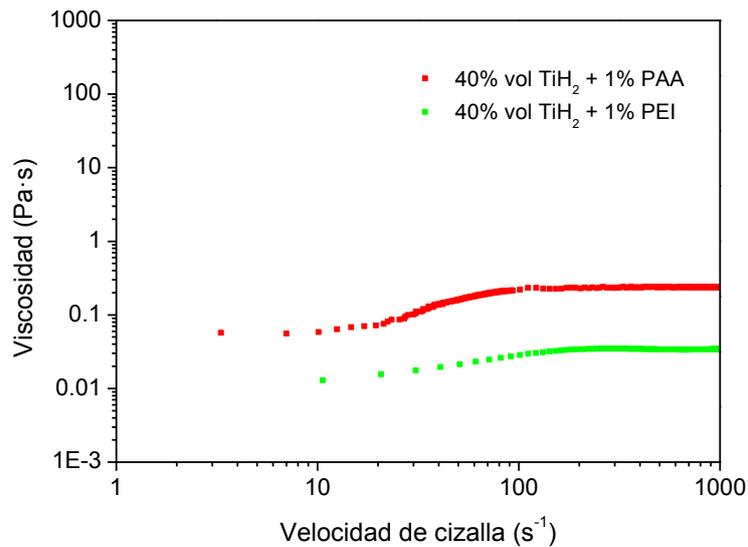


Figura 3.10 Comportamiento reológico de una suspensión al 40% en volumen de TiH₂ con 1% en peso de PEI a pH 7-8 y un 1% en peso de PAA a pH 9-10

Las suspensiones de TiH₂ tienen un comportamiento marcadamente dilatante, tanto cuando se le añade PAA como cuando se le añade PEI, y en este caso la diferencia en valores de viscosidad no deja lugar a dudas sobre el resultado. De nuevo en este sistema la estabilidad que propicia la adsorción de PEI con una ionización moderada favorece el flujo, y con ello el empaquetamiento de las partículas durante el conformado. Merece la pena destacar, que la drástica diferencia en reología puede deberse a la morfología irregular de las partículas de TiH₂. Es decir, que el beneficioso efecto de la estabilización estérica en el empaquetamiento de partículas es incluso más relevante cuando se trata de empaquetar partículas irregulares.

3.3 Estabilizantes para Ni-YSZ

Por último, del mismo modo que en los casos anteriores, se han preparado suspensiones de níquel-circona estabilizada con itria (Ni-YSZ) dispersas y homogéneas, con una composición mezcla de 50% Ni/ 50% YSZ en volumen. Para ello, se ha utilizado un dispersante comercial, un polielectrolito aniónico con base ácido poliacrílico denominado Duramax D-3005.

En trabajos anteriores [9] se describe el estudio de la estabilidad de esta suspensión mezcla de polvos. Fruto de estos trabajos se determinó que a pH 10 puede asegurarse

una buena estabilidad química y coloidal tanto del Ni como de la YSZ. Se estudió la variación del potencial zeta en función de la adsorción superficial del D-3005 sobre la superficie de las partículas, y se eligió el 1% en peso como la cantidad óptima para estabilizarlas.

Una vez fijadas las condiciones de estabilidad de las suspensiones, se determinó la concentración máxima de sólidos que puede alcanzarse en una suspensión manteniendo una viscosidad adecuada para su procesamiento. Para ello, se prepararon suspensiones con diferentes contenidos en sólidos, homogeneizadas por molienda de 4 horas en un molino de bolas [9].

A continuación, se muestra en la figura 3.11 la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para contenidos en sólidos de 8% a 15% en volumen de las suspensiones de Ni-YSZ estabilizadas con un 1% en peso de D-3005.

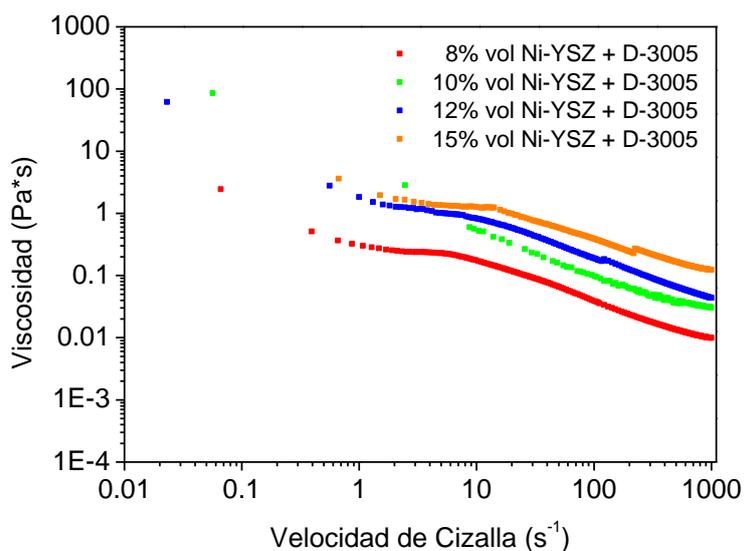


Figura 3.11 Evolución de la viscosidad para diferentes contenidos en sólidos de Ni-YSZ con un 1% en peso de D-3005

En la figura se observa como el incremento del contenido en sólidos promueve el comportamiento pseudoplástico de la suspensión ya que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla, y como ésta aumenta al tiempo que se incrementa el contenido en sólidos. La tabla 3.7 recoge los parámetros característicos del ajuste al modelo de Cross (η_0 y η^∞) y Casson (τ_0), donde se observa que los valores

de la viscosidad en reposo son altos ($\eta_0 > 10$ Pa·s) por lo que las suspensiones son estables frente a la sedimentación de polvo excepto con la menor cantidad de contenidos en sólidos (8% vol) que presenta un valor de 2,35 Pa·s. Con respecto a los valores de η^∞ , todas las suspensiones presentan valores lo suficientemente bajos ($\eta^\infty < 0,1$ Pa·s) para considerar una buena homogeneización. Por otra parte se observa como los puntos de flujo aumentan de forma moderada con el contenido en sólidos así como los valores de viscosidad a 100 s^{-1} observando unos valores superiores a 100 mPa·s para contenidos en sólidos superiores al 10% en volumen lo que conlleva una dificultad durante el procesamiento de estas suspensiones. Estos elevados valores de viscosidad con contenidos en sólidos relativamente bajos son debidos al alto factor de forma que presenta la partícula de Niquel (Ni) [9].

Tabla 3.7 Parámetros reológicos de las suspensiones estabilizadas con 1% en peso de D-3005 pH 10

Contenido en sólidos	η_0 (Pa·s)	η^∞ (mPa·s)	$\eta_{100\text{s}^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
8 vol. %	2,35	5	37	1,73
10 vol. %	11,55	22	99	1,87
12 vol. %	21,32	7	211	4,28
15 vol. %	45,64	63	466	5,19

Comparando con la HA y el Ti, la mezcla Ni-YSZ presenta altos valores de viscosidad (0,1-100 Pa·s) para contenidos en sólidos relativamente bajos (8-15% en volumen de sólidos) mientras que las suspensiones de Ti e HA tienen contenidos en sólidos 30-50% en volumen, con valores de viscosidad del mismo orden. La razón de estos resultados se debe a la morfología filiforme que presenta el Ni (figura 2.1).

La figura 3.12 muestra la variación de la viscosidad de referencia ($\eta_{100\text{s}^{-1}}$) frente a la fracción volumétrica de la suspensión, y el ajuste a la ecuación de Krieger-Doguerthy. El máximo grado de empaquetamiento en las suspensiones de Ni-YSZ es del 15%. Un valor realmente bajo si se compara con las otras dos suspensiones de partículas estudiadas, en las que se alcanzan suspensiones estables con grados de empaquetamiento máximo de 49% y 74 %, para la HA y el Ti respectivamente, cuando se utiliza PEI como estabilizante.

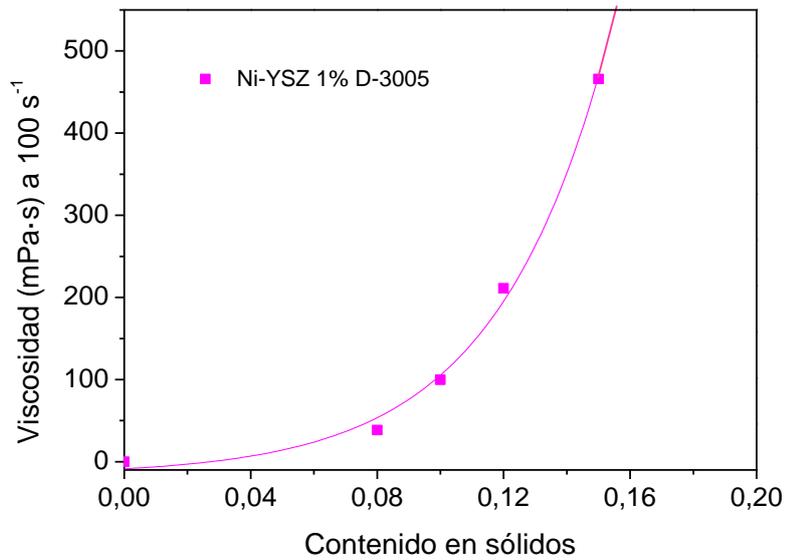


Figura 3.12 Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos del sistema Ni-YSZ con 1% en peso de D-3005 como dispersante

Concluyendo, la PEI como estabilizante proporciona un mayor grado de empaquetamiento en las suspensiones de Ti e HA al reducir el volumen de exclusión de agua alrededor de la partícula, sin que esto afecte a la dispersión de la suspensión. Por otro lado, en la comparativa entre polvos dispersos, el mayor grado de empaquetamiento (74%) corresponde a las partículas de Ti. Partículas de morfología esférica con una distribución de tamaños ancha, casi bimodal (figura 2.1), centrada en $\sim 10 \mu\text{m}$ (tabla 2.1), donde las partículas de menor tamaño puede rellenar huecos entre las partículas más grandes durante el empaquetamiento. La HA con un tamaño menor ($\sim 3 \mu\text{m}$), una distribución más estrecha, y una morfología irregular, alcanza valores máximos de empaquetamiento de 49%. Mientras que las micropartículas filiformes de Ni ($\sim 2 \mu\text{m}$ de longitud), mezcladas con partículas submicrónicas de YSZ ($\sim 0,4 \mu\text{m}$), tan solo alcanzan un 15% de empaquetamiento máximo.

Referencias

- [1] K. Tadashi, *Bioceramics and their clinical applications*. Japon: CRC Press, 2008.
- [2] P. N. De Aza, A. H. De Aza, and S. De Aza, "Crystalline Bioceramic Materials," *Bol. La Soc. Española Ceram. Y Vidr.*, 2005.
- [3] J. A. Escribano Quintana, "Diseño de microestructuras complejas metal-cerámica en base hierro por procesamiento coloidal en agua," Universidad Autónoma de Madrid, 2014.
- [4] M. J. Mesa Galián, "Procesamiento de Materiales de HA con Y2O3 mediante slip casting," Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC, 2013.
- [5] H. M. Wyss, E. V. Tervoort, and L. J. Gauckler, "Mechanics and Microstructures of Concentrated Particle Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 9, pp. 2337–2348, 2005.
- [6] P. Parente, B. Savoini, B. Ferrari, M. a. Monge, R. Pareja, and a. J. Sanchez-Herencia, "Effect of highly dispersed yttria addition on thermal stability of hydroxyapatite," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 2, pp. 864–869, 2013.
- [7] R. García Das Neves, "Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas," Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [8] L. Bolzoni, "Diseño y Procesado de Aleaciones de Titanio mediante técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas," Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [9] I. Gonzalo-Juan, B. Ferrari, M. T. Colomer, and a. J. Sánchez-Herencia, "Colloidal processing and sintering of porous percolative Ni-YSZ layers," *J. Memb. Sci.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 55–62, 2010.

CAPÍTULO 4

Aglomerantes

4 Aglomerantes para el conformado de materiales porosos

Los espesantes son sustancias que al agregarse a una suspensión incrementan su viscosidad, aumentando en muchos casos su estabilidad al evitar la sedimentación de partículas o la segregación de fases. En este trabajo el espesante utilizado ha sido una metilcelulosa de peso molecular moderado (4MC) que como se describió en el capítulo anterior, es un polímero sin carga, por lo que únicamente desarrollará un mecanismo físico de espesante plástico de la suspensión (Figura 4.1).

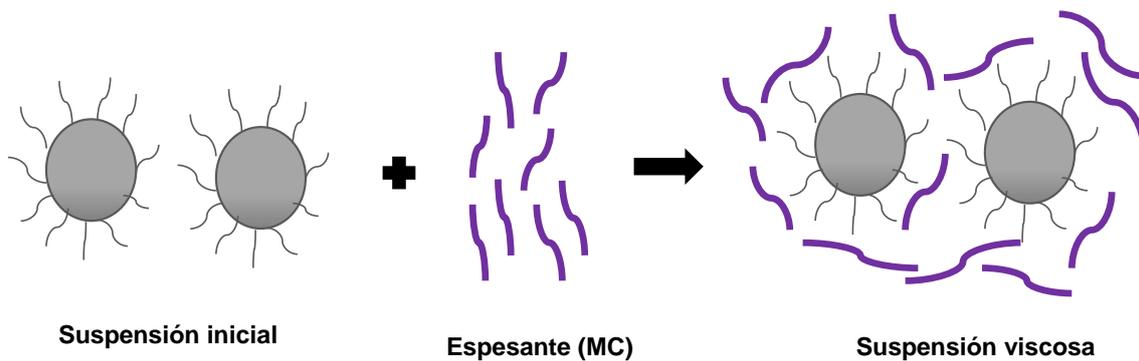


Figura 4.1 Esquema de la interacción de un aglomerantes/espesante con las partículas estabilizadas

A partir de los resultados obtenidos en la estabilización de suspensiones (capítulo anterior) se ha elegido la polietilenimina (PEI) como dispersante para la estabilización de las suspensiones de Ti y TiH_2 ; ya que el objetivo es fabricar materiales porosos con un esqueleto robusto, es decir sin renunciar al máximo empaquetamiento y a la densidad de la estructura que soporta el material poroso final. Se ha seleccionado la adición de un 1% en peso del PEI como cantidad óptima para estabilizar la suspensión de alto contenido en sólidos (40-50% en volumen).

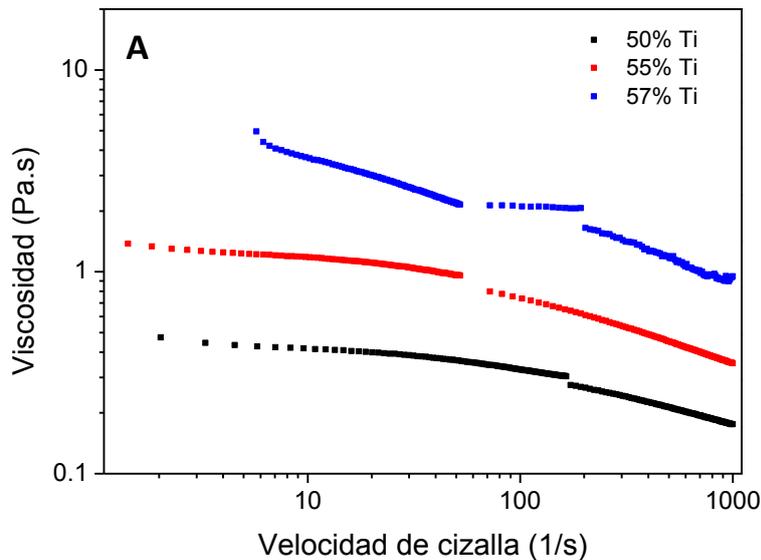
4.1 Conformado de una capa de Ti por Inmersión

El conformado del Ti en capa por inmersión y en piezas porosas a partir de réplicas (siguiente apartado), requiere de un ajuste previo de la viscosidad de la suspensión. Para ello se ha utilizado la 4MC como espesante, incorporándola disuelta en agua como paso previo a la molienda (como se describe en el apartado de procedimiento experimental y técnicas de caracterización) para evitar heterogeneidades. Se eligió

una concentración final de 10 g/L de 4MC, preparándose suspensiones de Ti con diferente contenido en sólidos: 50, 55 y 57% en volumen con 1% en peso de PEI respecto al contenido en sólidos.

Todas las suspensiones se prepararon de acuerdo al siguiente procedimiento: la PEI se añadió a la disolución de 4MC con ayuda de un agitador magnético, después se ajustó el pH entre 7-8 y se añadió el polvo lentamente. Por último la suspensión se homogeneizó por molienda de bolas durante 1 hora [1].

La Figura 4.2 muestra la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de las suspensiones de Ti, en la que se observa como todas ellas exhiben adelgazamiento por cizalla o comportamiento pseudoplástico, más acusado cuanto mayor es el contenido en sólidos. Como se observa en la gráfica, el comportamiento reológico y la viscosidad de las suspensiones varía con el contenido en sólidos así, dependiendo de si el conformado es en capa o en forma de poroso, se elegirá un contenido en sólidos u otro adecuado al proceso.



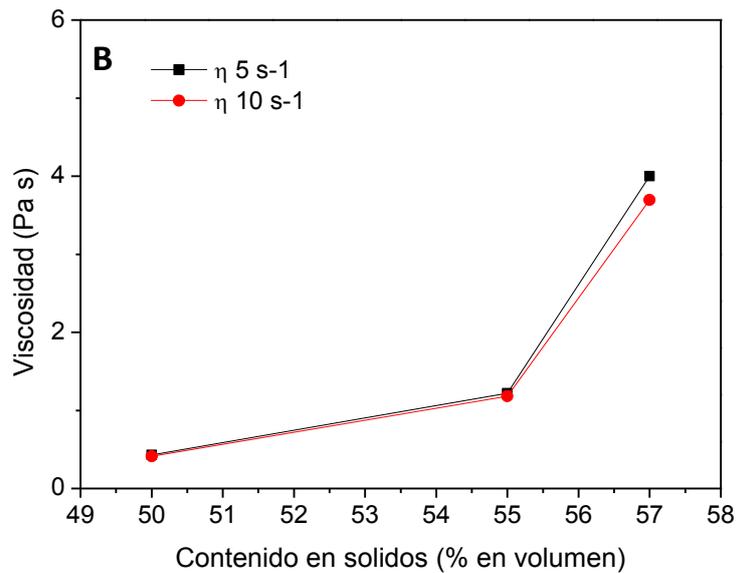


Figura 4.2 (a) Evolución de la viscosidad vs velocidad de cizalla para los diferentes contenidos en sólidos de las suspensiones de Ti (50 (●), 55 (▲) y 57% (■) en volumen) (b) Viscosidad vs contenido en sólidos a velocidades de cizalla de 5 y 10 s^{-1}

El modelo de Cross permite extrapolar los valores de viscosidad a cizalla cero (η_0) ya alta cizalla (η_∞). La tabla 4.1 resume los principales parámetros que describen el comportamiento del flujo de todas las suspensiones: η_0 , η_∞ , η_5 y η_{10} (viscosidad a velocidad de cizalla 5 y 10 s^{-1}). Se han seleccionado las viscosidades a velocidades de cizalla 5 y 10 s^{-1} como parámetros representativos, por ser este el rango equivalente a la cizalla lineal que sufre la suspensión durante la inmersión, extracción o impregnación del substrato o esponja [2]. Como se muestra en la figura 4.2 b), para todos los contenidos en sólidos las viscosidades a velocidades de cizalla de 5 y 10 s^{-1} está por encima del límite de fluencia para el conformado de suspensiones (100 mPa s). Además en este rango de cizalla la viscosidad aumenta de forma proporcional al contenido en sólidos para suspensiones de 50 a 55% en volumen, y se dispara al pasar al 57%, lo que evidencia que nos acercamos al límite de procesabilidad de la suspensión (ver modelo Krieger-Dougherty).

A pesar de que la adición del espesante hace que la suspensión de Ti (de comportamiento dilatante en la figura 3.6) se vuelva pseudoplástica, la estabilidad de las suspensiones en reposo es suficiente ($\eta_0 > 1 \text{ Pa s}$) como para evitar la sedimentación del Ti y asegurar su estabilidad. El polvo de Ti tiene densidad media ($4,51 \text{ g / cm}^3$), pero un alto tamaño de partícula medio (10 μm), y por lo tanto un valor

elevado de la viscosidad en reposo es esencial para evitar la sedimentación durante el conformado. Por último, la viscosidad a alta cizalla es lo suficientemente baja ($\eta_{\infty} < 0,15 \text{ Pa s}$) como para asegurar que ninguna de estas suspensiones plantea dificultades en el proceso de homogeneización por molienda.

Tabla 4.1 Parámetros reológicos de las suspensiones de Ti con 4MC

Contenido en sólidos	η_0 (Pa·s)	η_{∞} (mPa·s)	$\eta_{5s^{-1}} - \eta_{10s^{-1}}$ (Pa·s)
50 vol.%	0,43	10	0,43-0,41
55 vol.%	1,38	10	1,22-1,18
57 vol.%	3,23	150	4,00-3,69

Para el conformado de Ti en capa, se ha utilizado la técnica de inmersión (dip-coating) en la que el espesor de la capa está relacionado con la viscosidad de la suspensión, por ello es necesario que ésta cumpla los siguientes requisitos: la viscosidad debe ser lo suficientemente baja para asegurar un flujo de masa homogéneo durante la inmersión y, además, debe exhibir un comportamiento pseudoplástico. Esto significa que la viscosidad debe ser constante en el intervalo de velocidad de cizalla de $5-10 \text{ s}^{-1}$ para favorecer la formación de una capa con un espesor uniforme durante la retirada del sustrato. Sin embargo, la viscosidad debe aumentar rápidamente en reposo, para suprimir el flujo incontrolado y el goteo de la suspensión después de dar forma al recubrimiento, y así asegurar la evaporación uniforme del disolvente (en este caso agua) y propiciar un secado homogéneo [3]. Como dijimos anteriormente, la Figura 4.2 muestra como la viscosidad en reposo aumenta con la concentración de Ti, por lo que la suspensión con 57% en volumen de contenido en sólidos podría exhibir las mejores condiciones para la inmersión ($\eta_0 = 3,23 \text{ Pa s}$). Sin embargo, esta suspensión tiene valores de viscosidad muy altos a la velocidad de cizalla de $5-10 \text{ s}^{-1}$ (4,00- 3,69 Pa s).

Los sustratos de acero inoxidable (AISI304 sin tratamiento superficial específico a excepción del su limpieza) se sumergieron en las suspensiones de Ti, y después de 10 segundos de inmersión, se retiraron a diferentes velocidades de extracción (1-5 mm/s). La figura 4.3 muestra la dependencia del espesor de la capa con la velocidad de retirada del sustrato en suspensiones con 50, 55 y 57% en volumen de sólidos. Como se observa, el espesor de las capas de Ti aumenta con la velocidad de extracción, así como con el contenido de sólidos de la suspensión, desde 100 hasta 225 μm . Las

capas producidas mediante esta técnica mostraron una buena adherencia al sustrato. Sin embargo, la suspensión con un 50% en volumen de contenido de sólidos gotea tras la extracción, debido a la baja viscosidad en reposo ($\eta_0 = 0,43 \text{ Pa s}$), y con 57% en volumen se obtienen capas heterogéneas con defectos a lo largo de la superficie y los bordes, debido a la elevada viscosidad de la suspensión (4,00- 3,69 Pa s). Estas capas no se ajustan al comportamiento lineal esperado. Ambos defectos y la heterogeneidad del espesor son una consecuencia de la reología de la suspensión (imagen (B) en la figura 4.3). Por el contrario, las capas obtenidas a partir de la suspensión preparada con un 55% en volumen de partículas son homogéneas, sea cual sea la velocidad de extracción, y de echo muestran un crecimiento lineal con el aumento de la velocidad de extracción [4]. La imagen (A) en la figura 4.3 muestra un recubrimiento homogéneo conformado sobre el sustrato de acero.

El espesor de los recubrimientos obtenidos a partir de la suspensión de 55% en volumen de Ti oscila desde 125 hasta 175 micras. Se ha seleccionado una velocidad de extracción de 1,8 mm / s para conformar capas de Ti.

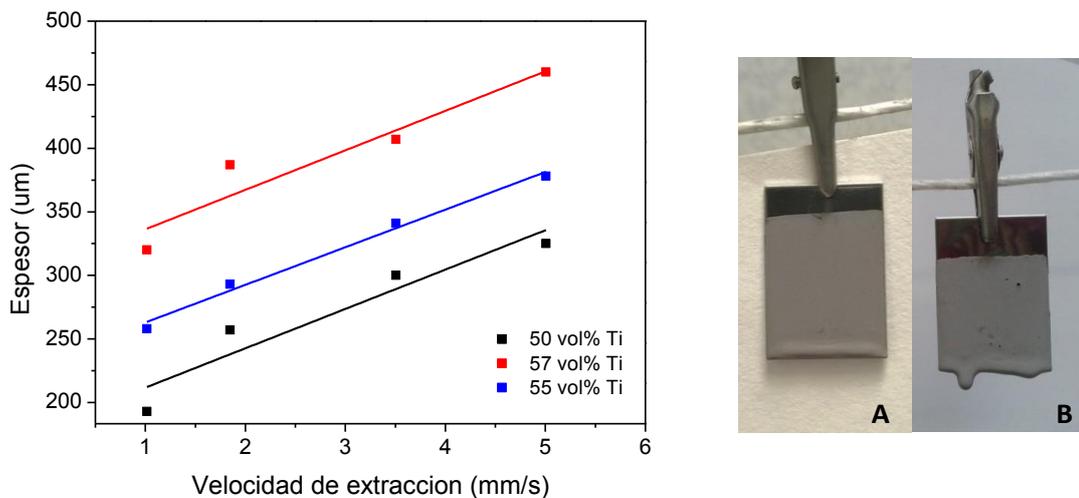


Figura 4.3 Espesor de las capas vs velocidad de extracción de los sustratos para suspensiones de Ti con un contenido en sólidos de 50 (●), 55 (▲) y 57% (■) en volumen

Con el fin de ajustar el tratamiento térmico de calcinación de las capas de Ti conformadas por inmersión, los polvos de Ti se han caracterizado térmicamente. Para ello, se ha realizado un análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) del polvo de Ti.

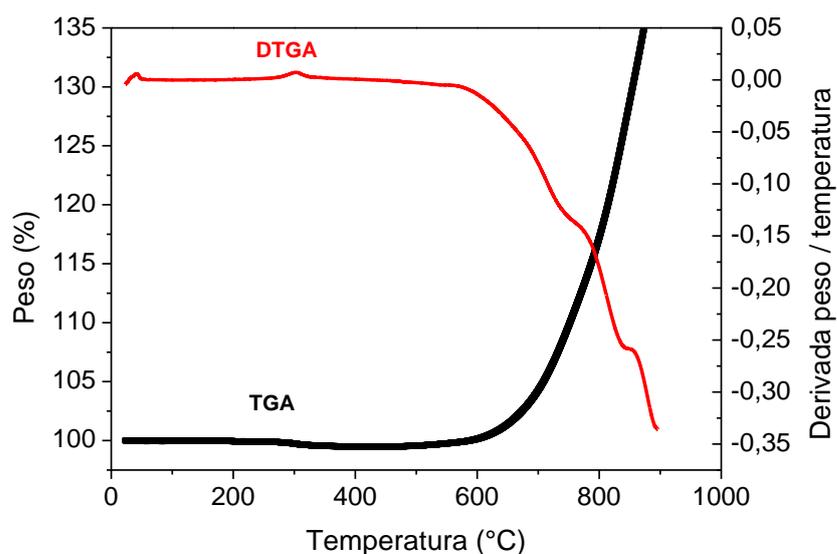


Figura 4.4 ATD-TG del polvo de titanio

El ATD-TG del polvo de Ti (figura 4.4) revela dos efectos térmicos. El primero de ellos ocurre a una temperatura de aproximadamente 250°C, a la que se observa una pequeña pérdida de peso que se debe a la oxidación superficial del Ti [5]. Mientras que la oxidación masiva de los polvos de Ti tiene lugar a 600°C. También se observan otros efectos térmicos pero más débiles entre 770-840°C, los cuales se atribuyen a cambios en la estructura cristalográfica del TiO_2 que recubre la partícula de Ti. En base a los datos extraídos del ATD-Tg, los recubrimientos de Ti fabricados por inmersión sobre un sustrato de acero inoxidable, se trataron térmicamente a 300°C durante 30 min en atmósfera de Ar, para aumentar la adhesión de la capa al sustrato y la cohesión de la propia capa compactada, sin oxidar ni el sustrato ni las partículas de Ti.

La figura 4.5 muestra una micrografía de la capa de Ti una vez ha sido tratada térmicamente. Como se observa, las partículas de Ti están homogéneamente compactadas. Llama la atención el llenado de huecos entre partículas de Ti de tamaño elevado por la fracción de finos, lo que sin duda incrementa el grado de empaquetamiento de la capa y por tanto su densidad. Este tipo de compactación propicia un elevado empaquetamiento máximo, que supera el valor de 68% que determinan las teorías clásicas [6]. De hecho las suspensiones de Ti dispersadas con PEI alcanzan empaquetamientos del 74% (tabla 3.6) según la aproximación de Krieger-Dougherty.

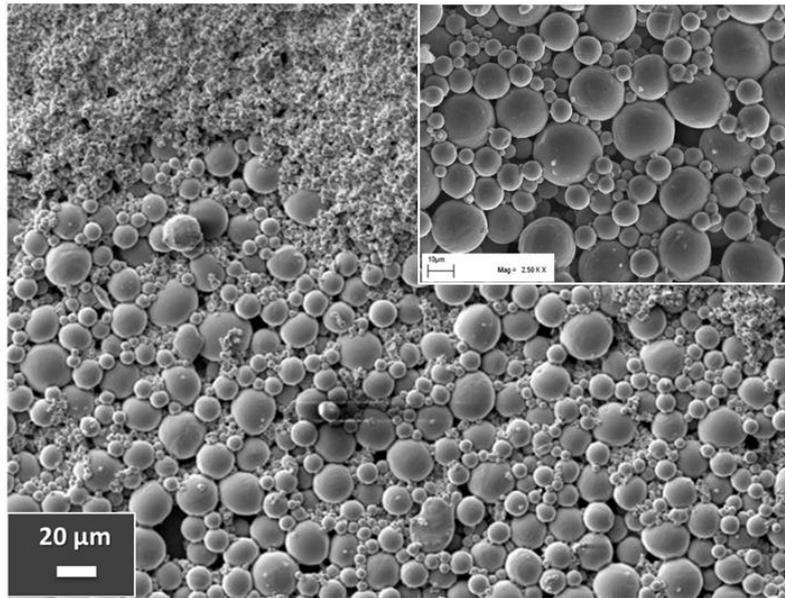


Figura 4.5 Micrografía de la superficie de la capa de Ti fabricada por inmersión. Detalle de la distribución homogénea de partículas.

4.2 Conformado de Esponjas de Ti como réplica de una exo-plantilla de poliuretano

Para la técnica de réplica o replicación de estructuras porosas con exo-plantillas es necesario que la suspensión tenga una viscosidad moderada a la hora de impregnar la esponja de poliuretano, para conseguir una buena distribución y mojado de la suspensión por toda la estructura. Sin embargo, una vez terminada la impregnación, la suspensión ha de quedar retenida en la estructura, y por tanto su viscosidad en reposo (η_0) ha de ser elevada.

En el conformado del Ti en forma de material poroso se han considerado los tres contenidos en sólidos anteriores (50, 55 y 57% en volumen), y tres estructuras porosas diferentes (diferentes esponjas de poliuretano). En la figura 4.6 se muestra la estructura de las exo-plantillas.

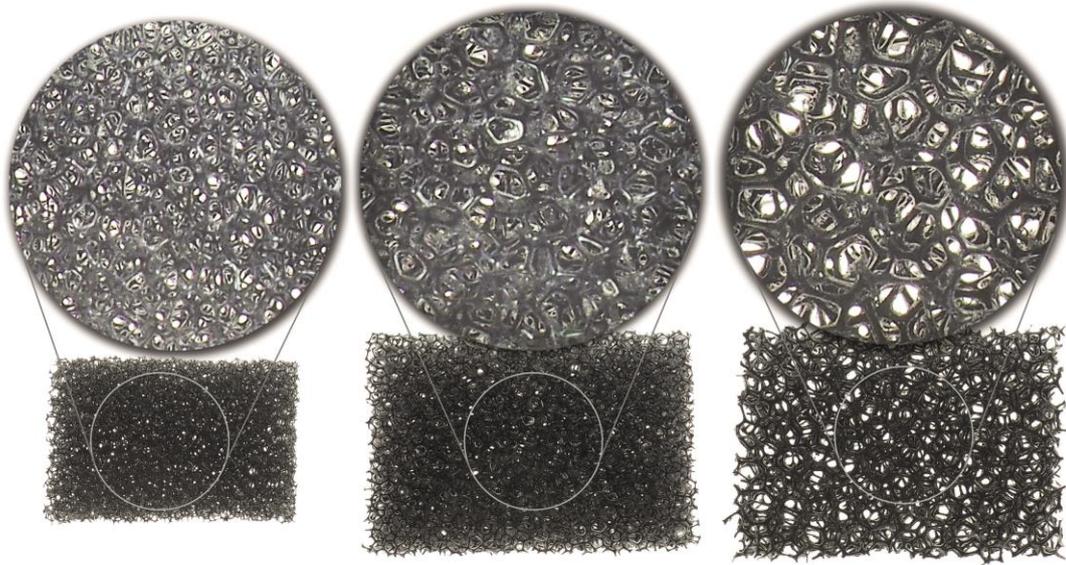


Figura 4.6 Esponjas de poliuretano con diferente estructura porosa

Tanto con suspensiones al 50 como al 55% en volumen no es posible conseguir una buena impregnación de la esponja, ya que la viscosidad en reposo de la suspensión no es suficientemente elevada para quedarse retenida en ella. Por el contrario, la viscosidad de la suspensión preparada al 57% en volumen es suficientemente baja para fluir entre los poros durante la impregnación ($\eta_5\text{-}\eta_{10} = 4,00\text{-}3,69 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ en tabla 4.1), y su viscosidad en reposo ($\eta_0=3.23 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, en tabla 4.1) suficientemente alta como para proporcionar una buena adherencia a la estructura porosa. Por lo tanto, ésta ha sido la elegida para fabricar porosos con estos tipos de esponja.

Una vez conformadas las muestras, se procede al ciclo de eliminación por combustión de la réplica, y la posterior sinterización de la esponja. El ciclo térmico utilizado para la pirolisis de la exo-plantilla se muestra en la figura 4.7. Este ciclo se ha diseñado a partir del ATD-Tg (figura 4.4), y consta de dos palieres, el primero de ellos de 10 min a 300°C, y el segundo de 15 min a 450°C. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 5°C/min, y el tratamiento se realizó en aire.

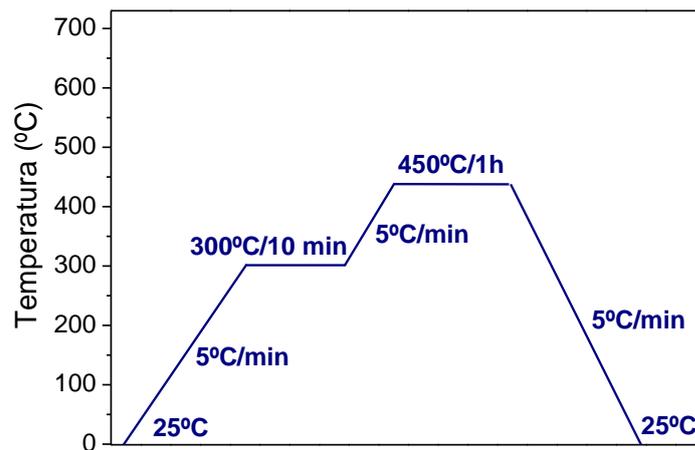


Figura 4.7 Ciclo de eliminación de la exo-plantilla

Con el fin de ajustar el tratamiento térmico de sinterización se realizó una dilatometría de polvo compactado [5]. La figura 4.8 muestra la dilatometría de un compacto de Ti realizada en atmosfera de Ar hasta 1300°C con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. La curva de contracción del compacto de Ti muestra como a 900°C comienza a ser visible la contracción del material, por lo que puede decirse que a esa temperatura las partículas de Ti empiezan a formar cuellos. El punto de inflexión de la curva de contracción se encuentra sobrepasados los 1100°C, por lo que puede deducirse que a esta temperatura el material puede haber alcanzado su densidad total. Una mayor temperatura propiciaría la evolución térmica de la microestructura del Ti hacia un mayor tamaño de grano [5], [7]. En base al estudio dilatométrico, se eligió como temperatura de sinterización de las piezas porosas 1100°C con un palier de 30 min, y unas rampas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, manteniéndolo en ultra-alto vacío para evitar la masiva oxidación del metal.

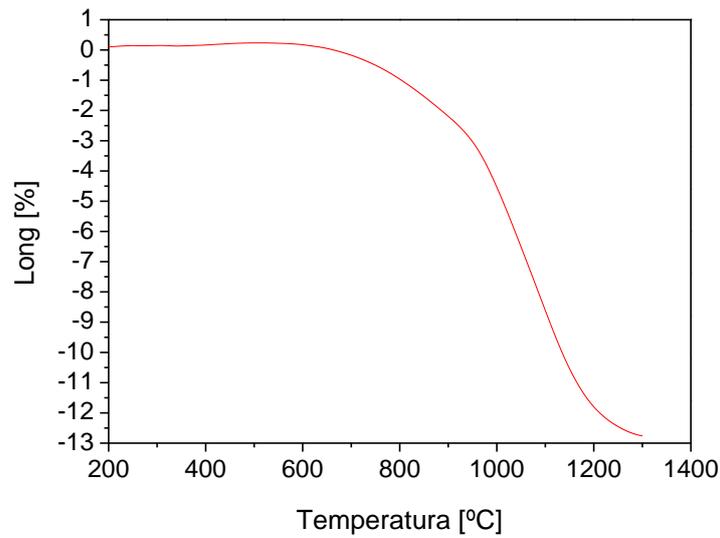


Figura 4.8 Dilatometría del polvo de titanio

En la figura 4.9 se observa el aspecto de la esponja con la estructura porosa intermedia después del ciclo de pirólisis y sinterización. Con los otros dos tamaños (figura 4.6 a) y c)) de porosidad no ha sido posible conseguir una buena réplica de la esponja de poliuretano. En el caso de la estructura con los poros más pequeños no es posible una buena impregnación de toda la exo-plantilla, ya que la viscosidad de la suspensión es muy elevada, impidiendo su distribución homogénea por todo el esqueleto. Mientras que en el caso de la réplica con mayor diámetro de poro, no se consigue una buena adherencia, lo que provoca una falta de continuidad en el recubrimiento de las hebras de poliuretano que plantea un problema de consistencia del material tras la sinterización al eliminar la exo-plantilla.

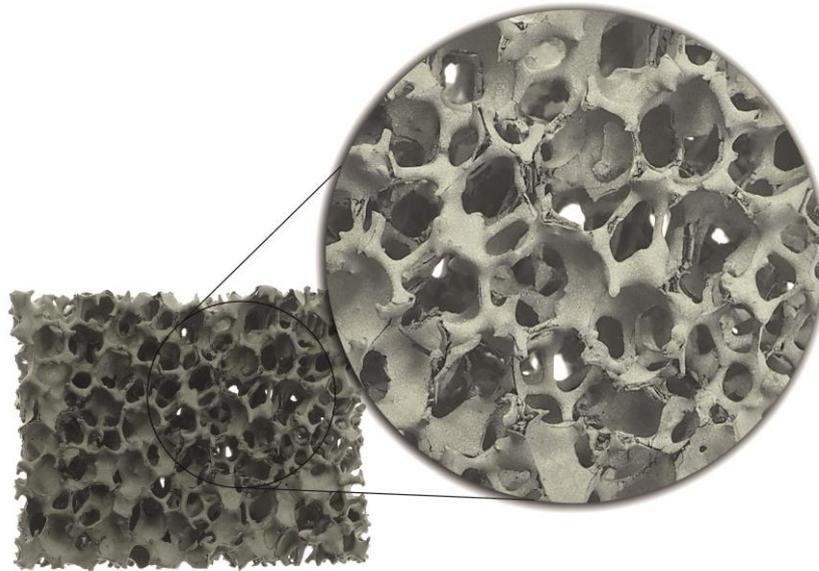


Figura 4.9 Esponjas de poliuretano de porosidad intermedia impregnadas por la técnica de réplica

Con se observa en la foto de la figura, se conformaron esponjas de Ti por replica con un elevado grado de porosidad, una estructura continua, pero no muy estable. Los resultados del análisis de la porosidad se han recogido en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Caracterización de la porosidad de la esponja de Ti conformada por replica de exo-plantillas de poliuretano (ver apartado experimental)

P_{Total}^*	P_{cerrada}	P_{abierta}	$P_{\text{micro-meso}} (<50 \text{ nm})$	$P_{\text{macro}} (<200 \mu\text{m})$	$P_{\text{supra-macro}} (>200 \mu\text{m})$
87,5%	3,5%	80,9%	<0,005%	23,7%	60,2%

* determinada por medida geométrica, y considerando la densidad teórica: 4.61 g/cm^3 ; el error de la medida de densidad geométrica de las piezas es $\pm 0,1\%$

Como se observa en la tabla 4.2, la esponja tiene una porosidad total muy elevada, de aproximadamente un 87,5%. Se ha determinado la densidad del esqueleto por picnometría de He, sin embargo, debido a la alta porosidad de las muestras, el equipo no tiene suficiente precisión, y los datos obtenidos pueden considerarse solo como aproximados. Por ello se ha tomado como valor de referencia para la porosidad cerrada, el obtenido en una muestra de titanio preparada por colaje en molde de

escayola a partir de suspensiones dispersas [5], este valor es aproximadamente de un 3,50%.

Por otro lado para caracterizar la porosidad abierta total se han utilizado técnicas como el porosímetro de Hg, que determina la porosidad en cantidad y tamaño en el rango 50 nm - 200 μm , y la adsorción/desorción de N_2 , que determina la cantidad y tamaño de los poros en el rango micro-meso (<50 nm según IUPAC). De la interpretación de estas dos medidas se tiene que las micro-mesoporosidad en las esponjas de Ti es despreciable, mientras que la porosidad macro abierta (tamaño de poro <200 μm) alcanza valores del 23,7%. Por diferencia con la porosidad total, se obtienen el porcentaje de porosidad supra-macro o porosidad celular (tamaño de poro >200 μm) presente en la pieza, que en este caso corresponde a un 60,2%.

En la figura 4.10 se muestra la distribución de la porosidad en el rango que mide el porosímetro de Hg, observándose una curva bimodal con un primer pico que corresponde a un tamaño medio entre 3-6 μm , y un segundo pico que corresponde a poros de un diámetro un poco mayor, de 80-100 μm .

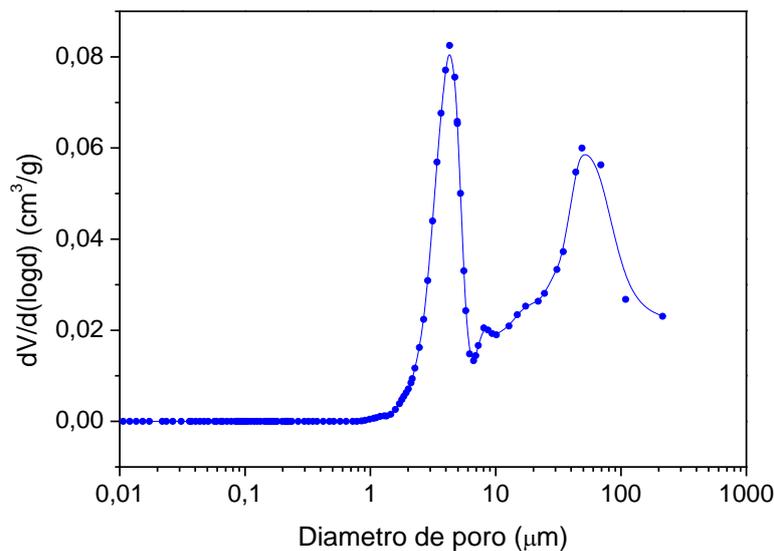


Figura 4.10 Distribución de la porosidad determinada mediante porosimetría de Hg.

A continuación, la figura 4.11 muestra las microscopias de los materiales sinterizados, en donde es posible corroborar que la estructura de Ti está consolidada tras el tratamiento térmico de sinterización, además de la existencia de una elevada cantidad

de poros en el rango de las 3-6 μm , mientras que la fracción de poros correspondiente al diámetro 80-100 μm es minoritaria.

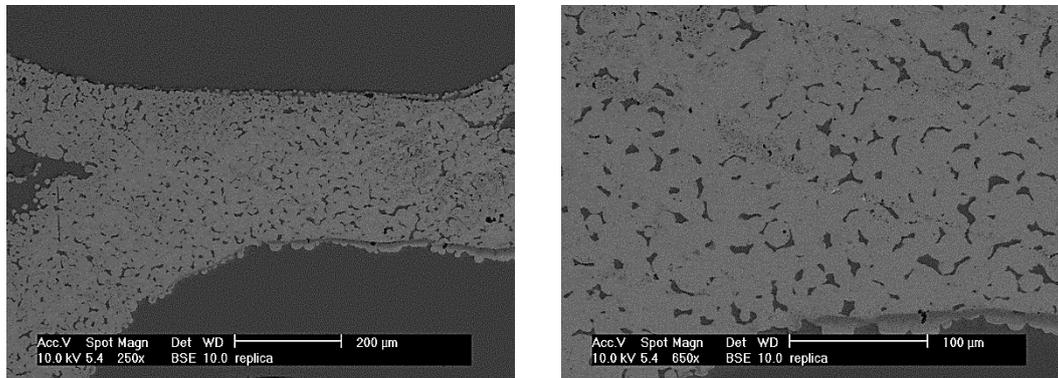


Figura 4.11 Micrografías de las esponjas de Ti sinterizadas obtenidas por replica de exo-plantillas de poliuretano

4.3 Conformado de Espumas con estructuras reforzadas a partir de emulsiones

Además de las técnicas convencionales para conformar estructuras porosas [8], [9], M. Fukushima y P. Colombo [10], [11] describieron en 2010 y 2012 una nueva ruta para la fabricación de espumas macro-celulares a partir de un sistema coloidal suspensión-aire obtenido por emulsión de una fase alcana altamente concentrada y una suspensión. En la fase alcana se disuelven los precursores cerámicos y un tensioactivo, cuyo rol es estabilizar las burbujas de aire de la emulsión, mientras que el polvo de relleno (componente mayoritario de la pieza final) se estabiliza en una suspensión acuosa. La mezcla se emulsiona mediante agitación mecánica y se cuela por vertido en un molde no poroso. Los materiales de este tipo alcanzan porosidades del 90% y tamaños celulares de poro, que van de 3 a 200 micras.

Los precursores cerámicos que contienen silicio, silanos y carbosilanos, ofrecen la posibilidad de combinar el conformado y la síntesis de composiciones cerámicas. Las emulsiones pueden ser conformadas por técnicas de fabricación de formas netas (*Near-Net-Shaping technologies*), y posteriormente convertidas en estructuras cerámicas mediante tratamientos térmicos por encima de 800°C. Se ha demostrado que estos precursores cerámicos pueden reaccionar con micro o nanopartículas de relleno de diversa naturaleza, incluyendo metal, óxido o siliciuros, para dar óxidos o carburos. En el caso del procesamiento de materiales porosos, el uso de estos

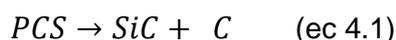
precursores cerámicos mezclados con polvos de Ti en suspensión, sería una inmejorable alternativa para proveer de una fase cerámica homogéneamente distribuida a la estructura del esqueleto de Ti a modo de refuerzo.

Por ello en este apartado se describe la incorporación de polycarbosilanos a suspensiones acuosas de TiH_2 por emulsión, para la fabricación de espumas o porosos celulares. De forma que en el material final, tras un tratamiento térmico en atmosfera inerte, parte del polvo de TiH_2 reaccione con el polycarbosilano dando lugar a una fase secundaria bien dispersada de Ti_3SiC_2 en una matriz de Ti. Esta ruta podría ser una alternativa excelente para resolver el problema que plantea las elevadísimas temperaturas de sinterización que tienen las fases MAX debido a su fuerte carácter covalente. Entre las composiciones que se pueden usar como refuerzo del Ti, se ha seleccionado la fase MAX Ti_3SiC_2 debido a la combinación de sus propiedades estructurales, mecánicas y funcionales, tales como una baja densidad, su estructura laminar y, una elevada conductividad térmica y eléctrica.

Para el conformado de emulsiones, se han preparado suspensiones de TiH_2 optimizadas, estabilizadas con PEI, tal y como se describe en el apartado 2.2.4. Como espesante o aglomerante, se ha usado una metilcelulosa de baja viscosidad (4MC). Como en los apartados anteriores, el estudio que se describe a continuación hará especial hincapié en el decisivo rol de la MC en la fabricación de espumas.

4.3.1 Obtención de las fases MAX Ti_3SiC_2

Desde 1960 se han explorado varias rutas de síntesis para la obtención de Ti_3SiC_2 , como son la deposición química de vapor (CVD), la síntesis de alta temperatura (SHS), prensado isostático en caliente, etc, pero debido a que son técnicas con alto coste energético, en 2008, Lue y col. [12]–[14] sintetizaron esta fase mediante la reacción in situ del titanio metálico junto con un polycarbosilano a $1400^\circ C$ en atmosfera de argón, proponiendo el siguiente mecanismo de reacciones.



Los datos demostraron que el uso de policarbosilano como fuente de carbono y de silicio favorece la formación de Ti_3SiC_2 , debido a que la pirólisis del policarbosilano produce carbono y silicio altamente activos lo que intensifica la formación de esta fase. A partir de entonces, varios autores propusieron mejoras para este proceso, como por ejemplo el ratio óptimo entre Ti:Si:C es 3:1:2 y la formación de Ti_3SiC_2 se maximiza a una temperatura de 1400°C [12][13] y con la adición de un catalizador (CaF_2) al 4% en peso [14].

Por ello, para la obtención de la fase MAX Ti_3SiC_2 por reacción en estado sólido de polvos a alta temperatura, es necesario ajustar las condiciones de sinterización considerando la termodinámica del proceso y las posibles fases que se pueden formar. Para ello, se mezcló y prensó (12 MPa) la mezcla de precursor cerámico (PCS) y TiH_2 , y las piezas obtenidas se trataron a temperaturas que oscilan entre 1000 y 1600°C durante 2 h en atmósfera de Ar (con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min) para tratar de maximizar formación de fase MAX. En la figura 4.12 se representan los patrones de DRX de los productos pirolizados, en la cual se observa que los picos de difracción del TiH_2 sólo aparecen en el patrón de las muestras en verde, indicando que las partículas de TiH_2 no reaccionan con el PCS a temperatura ambiente. Sin embargo, estos polvos reaccionan por completo en todos los tratamientos térmicos considerados. Así, cuando la temperatura aumenta hasta 1000°C-1200°C, el DRX muestra la presencia de dos fases, TiC (JCPDS 00-0032-1383) y Ti_5Si_3 (JCPDS 00-0029-1362), principalmente. Para temperaturas más altas, > 1400°C, una nueva fase puede identificarse en el espectro, Ti_3SiC_2 (JCPDS 00-0040-1132). Sin embargo un aumento adicional de la temperatura de reacción hasta 1600°C, conlleva a la desaparición del patrón de Ti_3SiC_2 , lo que indica que el contenido de esta fase disminuye en favor de una mayor formación de TiC. En todos los tratamientos térmicos se forma la fase residual Ti_5Si_3 .

En la tabla 4.3 se resume el balance estimado entre las diferentes fases obtenidas después de los diferentes tratamientos térmicos. Este análisis de fase semi-cuantitativo revela que el contenido de Ti_3SiC_2 , es máximo a 1400°C. Estos datos también demuestran que el uso de PCS como fuente de carbono y de silicio propicia la formación de Ti_3SiC_2 , puesto que la pirólisis del PCS produce carbono activo y silicio, lo que promueve la formación de esta fase.

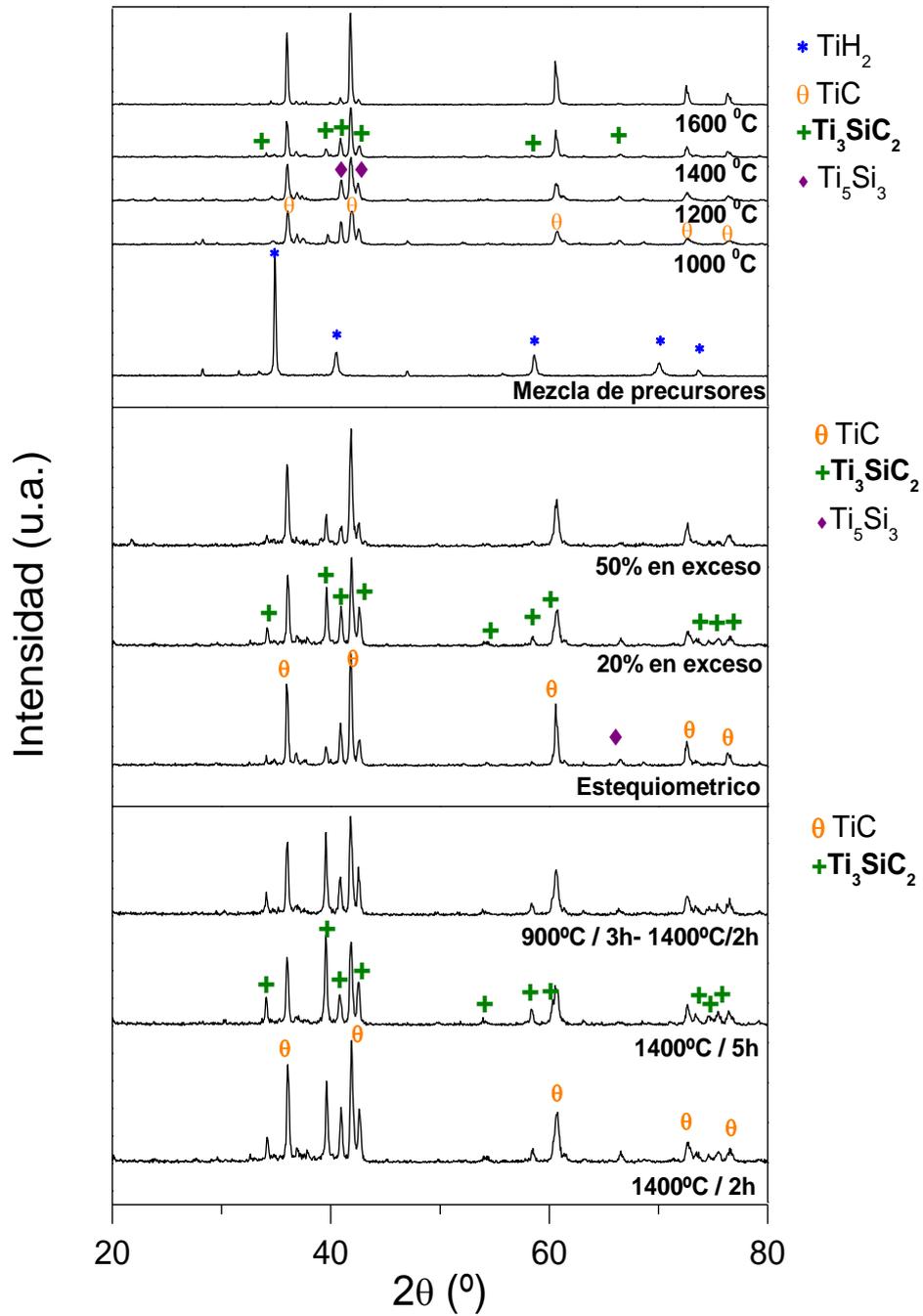


Figura 4.12 Patrones de XRD de los productos pirolizados de la mezcla de PCS y TiH_2 tratados en Ar, (a) a diferentes temperaturas con una duración 2h, (b) adicionando un 20% y un 50% en exceso de PCS en la mezcla de precursores para el mismo tratamiento y (c) diferentes ciclos térmicos con un 20% de PCS sobre la cantidad estequiométrica.

Con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción de formación de Ti_3SiC_2 , se han realizado dos estudios. En el primero de ellos se ha considerado un aporte inicial en exceso del precursor cerámico (en un 20% y 50% en peso de PCS) sobre la estequiometría de la reacción (Ec. 4.1- 4.3) para comprobar si forzando una rápida descomposición del PCS se consigue incrementar la cantidad de fase MAX obtenida. Como se observa en la misma tabla, la cantidad de Ti_3SiC_2 alcanza un 38% con el 20% de PCS en exceso, mientras que un aumento adicional del precursor cerámico no consigue mejorar este resultado. Con este estudio se consigue aumentar la cantidad de fase MAX, pero todavía el TiC aparece como fase mayoritaria. En el segundo estudio llevado a cabo, se han probado diferentes ciclos térmicos con el mismo objetivo, maximizar la formación de Ti_3SiC_2 . El ciclo 1 consiste en la intercalación de un palier de 2 horas a $900^{\circ}C$, para favorecer la descomposición PCS (Ec. 2.1), mientras que el ciclo 2 comprende un tiempo de permanencia más largo (5h) a $1400^{\circ}C$. En los espectros de DRX de la figura 4.12 se puede ver la eficacia del aumento del tiempo de permanencia a $1400^{\circ}C$ obteniéndose una composición final de 73% de Ti_3SiC_2 , 21% de TiC y 6% de Ti_5Si_3 .

Resumiendo, las condiciones óptimas para maximizar la cantidad de fase MAX obtenida a partir de la mezcla de PCS y TiH_2 son: un ciclo térmico a $1400^{\circ}C$ con una permanencia de 5h y adicionar un 20% de PCS en exceso sobre la cantidad estequiométrica de la reacción.

Tabla 4.3 Análisis semicuantitativo de las fases obtenidas

	% TiC	% Ti ₃ SiC ₂	% Ti ₅ Si ₃
Variación de la temperatura durante un tratamiento térmico de 2 horas y con una mezcla estequiométrica de precursores			
1000°C	40	4	56
1200°C	87	0	13
1400°C	79	16	5
1600°C	97	2	1
Variación de PCS/TiH₂ para un tratamiento térmico de 1400°C durante 2h			
Stoichiometric	79	16	5
+20%PCS	58	38	4
+50% PCS	90	10	0
Variación del tiempo para 1400°C y un 20% PCS en exceso			
2h	58	38	4,0
900°C	59	41	0
5h	21	73	6

Tras la optimización del tratamiento térmico, se formuló la mezcla TiH₂/PCS cuyo producto es un compuesto de Ti/ Ti₃SiC₂ 70/30% en peso, para obtener materiales con la fase MAX dispersa en una matriz metálica de Ti. Para ello, el precursor PCS y el polvo de TiH₂ se mezclaron y peletizaron en proceso dividido en dos pasos. Primero se mezclaron y sinterizaron a 1400°C durante 5 h a una velocidad de 5° C/min, las dos fases precursoras de la fase MAX, con objeto de maximizar la formación de la fase Ti₃SiC₂ en la composición del polvo. Posteriormente, el polvo resultante se peletizó y mezcló con el polvo de TiH₂ en exceso (o de relleno), y las piezas obtenidas tras el prensado de esta segunda mezcla se sometieron a un segundo tratamiento térmico a una velocidad de 5°C/min hasta una temperatura de 1100°C durante 30 minutos, con objeto de consolidar la estructura final del material compuesto.

La figura 4.13 muestra los resultados del análisis de DRX del material compuesto Ti/ Ti_5Si_3 fabricado en dos etapas, mientras que la figura 4.14 muestra micrografías de estos materiales. Los patrones de difracción evidencian la presencia de 4 fases diferentes: Ti, TiC, Ti_5Si_3 y Ti_3SiC_2 . Los picos con mayor intensidad de dos de las fases (Ti_5Si_3 y Ti_3SiC_2) se superponen por lo que la identificación de las fases se complica por esta técnica. Por esta razón, se ha llevado a cabo un análisis preliminar semicuantitativo de las fases empleando el software EVA y un análisis de EDX para una mejor comprensión de los resultados (tabla 4.4). Analizando estos resultados se comprueba que no existe evidencia de la fase MAX con este estudio de sinterización en dos fases y los resultados obtenidos con el análisis con el Software EVA muestra la presencia de 3 fases: Ti, TiC y Ti_5Si_3 en un 73%, 21% y 6%, respectivamente.

Para confirmar los resultados del estudio semi-cuantitativo, se realizó un análisis EXD mostrando también la existencia de tres fases, en el cual, la fase principal (fase blanca en figura 4.14) pertenece a la matriz de Ti, y las otras dos Ti_5Si_3 y TiC, corresponden a las fases de colores gris clara y gris oscuro, de la misma figura respectivamente.

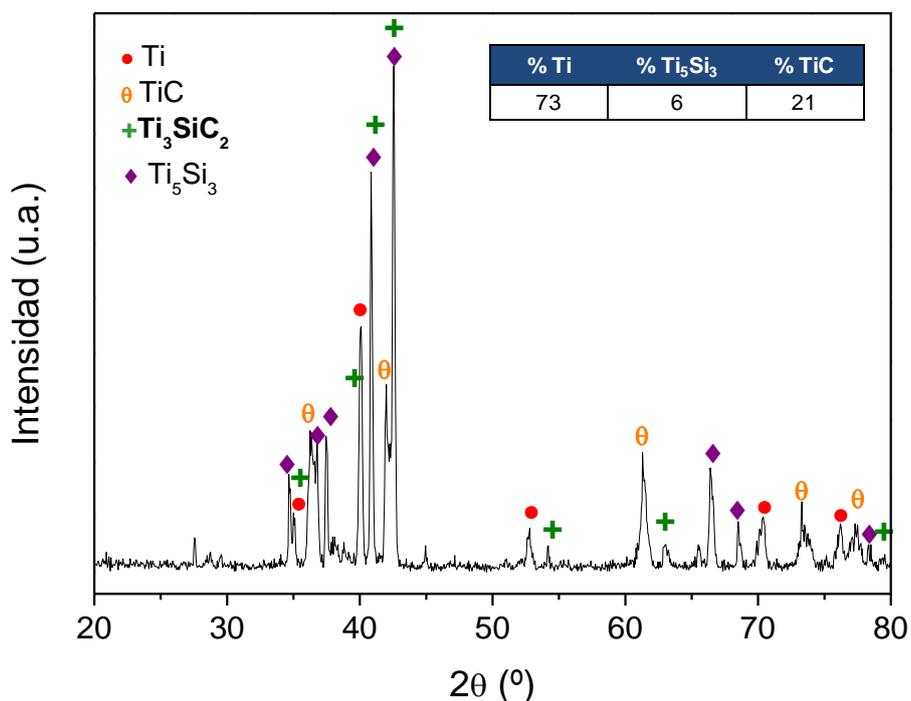


Figura 4.13 Patrones de difracción de rayos X de los productos obtenidos de un compuesto Ti/MAX sinterizado en dos etapas

Tabla 4.4 Análisis EDX de los compuestos obtenidos de un compuesto denso Ti/ MAX fabricados por mezclado de polvo seco y sinterizados en dos etapas

Elemento	Ti (Fase Blanca)		Ti ₅ Si ₃ (Fase gris clara)		TiC (Fase gris oscura)	
	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)
C	0,26	1,01	2,47	7,80	4,83	16,72
Si	1,40	2,35	26,59	35,96	1,24	1,83
Ti	98,34	96,64	70,94	56,24	93,93	81,46

Otro dato importante en la sinterización en dos etapas se muestran en las siguientes micrografías (figura 4.14) en las que se puede observar que las fases no están bien dispersas, mostrando una baja homogeneidad a lo largo de todo el compuesto. También aparecen zonas de pequeña porosidad en algunas áreas de la muestra lo que indica que el proceso de sinterización no se ha realizado de manera uniforme.

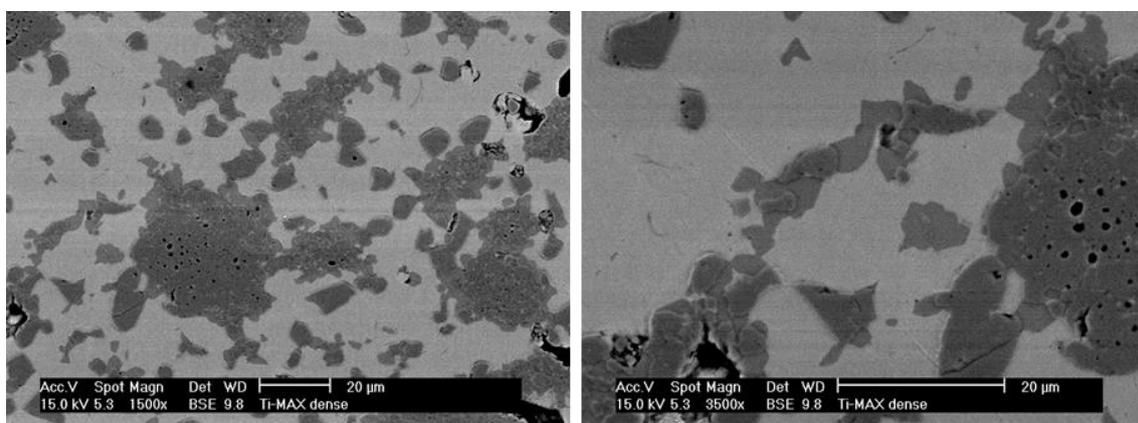


Figura 4.14 Microscopias de un composite denso sinterización en dos etapas

Como consecuencia de este estudio previo, se optó por otra ruta de preparación y sinterización de los materiales compuestos Ti/ Ti₅Si₃. Esta nueva ruta comprende solo un paso, que consiste en la mezcla inicial de los precursores y el polvo de TiH₂ (incluido el exceso o relleno) y la sinterización en un solo paso a 1400°C durante 5 horas. En el material compuesto obtenido, el análisis de DRX (figura 4.15) confirma la presencia de 3 fases: Ti y TiC, como en el caso anterior, y Ti₃SiC₂ como nueva fase,

en un porcentaje relativo de 72%, 16% y 12%, respectivamente. También se observa que la cantidad relativa de TiC es menor que en el caso de la sinterización en dos pasos, debido a que en la formación de la fase MAX es necesario parte del carbono final (Ti_3SiC_2).

Para verificar los resultados obtenidos se realizó un estudio de EDX (tabla 4.5) que confirma que la fase principal vuelve a ser la matriz de Ti (fase blanca en figura 4.16), y las zonas oscuras corresponden a dos fases refuerzo diferentes: TiC (fase de color gris oscuro en figura 4.16) y Ti_3SiC_2 (fase de color gris claro en figura 4.16) corroborando así los resultados obtenidos con el software EVA. La estequiometría de la fase de color gris claro se aproxima la de Ti_3SiC_2 , por lo que se puede decir que con este tratamiento térmico en un solo paso se consigue fabricar un material de Ti con dos fases refuerzo, TiC y Ti_3SiC_2 , homogéneamente dispersas en la matriz.

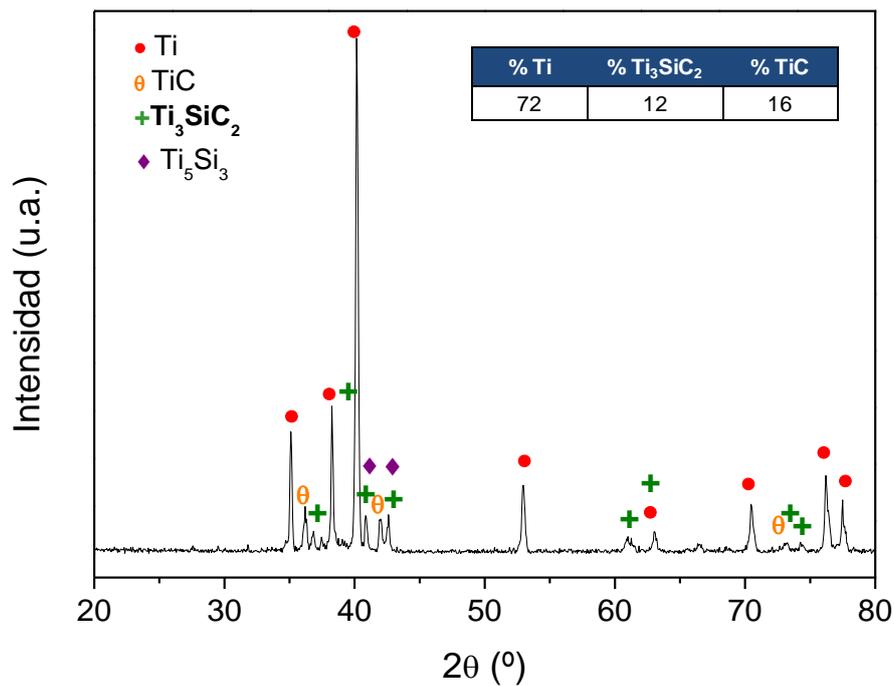


Figura 4.15 Patrones de difracción de rayos X de los productos obtenidos de un compuesto Ti/MAX sinterizado en solo una etapa

Tabla 4.5 Análisis EDX de los compuestos obtenidos de un compuesto denso Ti/ MAX fabricados por mezclado de polvo seco y sinterizados en una sola etapa

Elemento	Ti (Fase Blanca)		Ti ₅ Si ₃ (Fase gris clara)		TiC (Fase gris oscura)	
	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)
C	0,15	0,59	3,96	12,08	6,41	21,39
Si	2,08	3,47	26,66	34,81	0,52	0,74
Ti	97,77	95,94	69,38	53,11	93,07	77,87

Por último, en la figura 4.16 se muestra la microestructura de este material compuesto, donde se observa una mejor distribución de las fases a lo largo de toda la muestra en comparación con la muestra sinterizada de dos pasos, también se observa como la pequeña porosidad que aparecía en las zonas más oscuras (TiC) desaparece ya que existe una mejor homogeneidad y dispersión de todas las fases a lo largo de la microestructura.

Para estudios posteriores sobre la fabricación de estos compuestos, se ha seleccionado el tratamiento térmico de sinterización con un solo paso, ya que es donde se ha confirmado la presencia de las fases MAX en la matriz metálica de Ti.

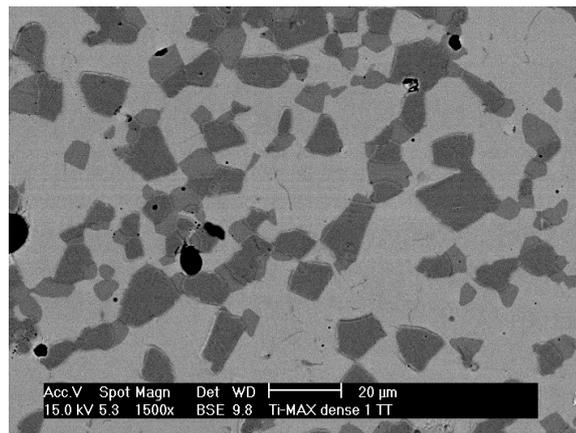


Figura 4.16 Microscopía de un composite denso sinterización en un solo paso

4.3.2 Resistencia al desgaste del material compuesto denso

La medida de la resistencia al desgaste de este tipo de materiales, ha sido seleccionada para comprobar que en efecto la presencia de una fase dispersa TiC/Ti₃SiC₂ refuerzan el material. Para ello, se ha utilizado un material denso de Ti pulvimetalúrgico como referencia [5]. En la figura 4.17 se muestran las micrográficas de los materiales sometidos a desgaste, y en ellas se puede observar una única fase para el material de Ti, y la presencia de tres fases en el material compuesto (Ti, TiC y Ti₃SiC₂).

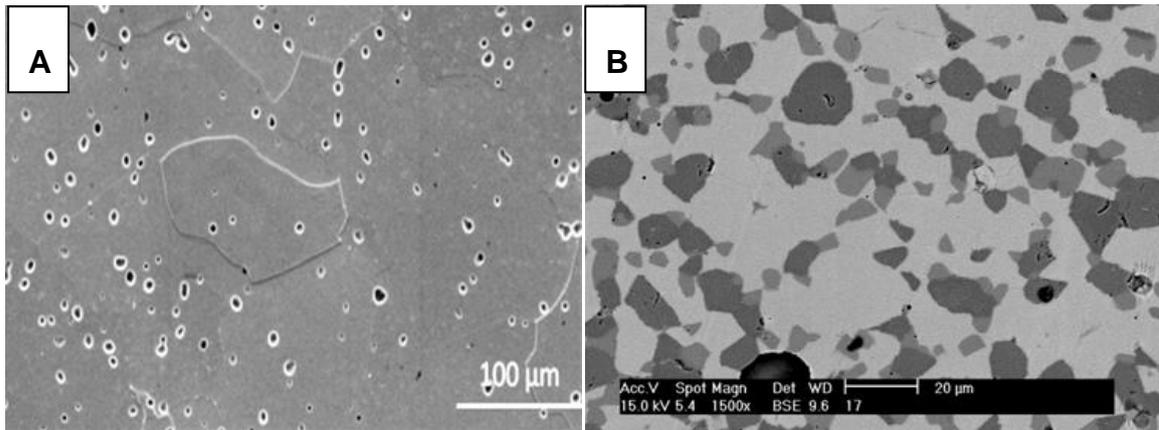


Figura 4.17 Microscopía de a) material denso de Ti y b) composite denso

Los ensayos se llevaron a cabo con una frecuencia de oscilación de 25 Hz, con una velocidad lineal de $0,125 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, lo que da una distancia total de deslizamiento de 225 m. Se aplicaron cargas de 5 N y se realizaron al menos 3 ensayos para cada muestra. Las gráficas de la figura 4.18 muestran los resultados obtenidos en el estudio comparativo de resistencia al desgaste de estos dos materiales. La gráfica de la figura 4.18 a) muestra la evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento, mientras que el gráfico de barras en la figura 4.18 b) muestra el volumen de muestra desgastado. En las gráficas se observa como la muestra que contiene las fases de refuerzo (TiC y Ti₃SiC₂) presenta un menor volumen de desgaste, bajo idénticas condiciones de ensayo, así como un coeficiente de fricción más bajo. Las pruebas de desgaste evidencian el extraordinario refuerzo de la estructura de Ti que supone incorporar TiC y Ti₃SiC₂ como fases dispersas, ya que la huella de desgaste disminuye un 80%.

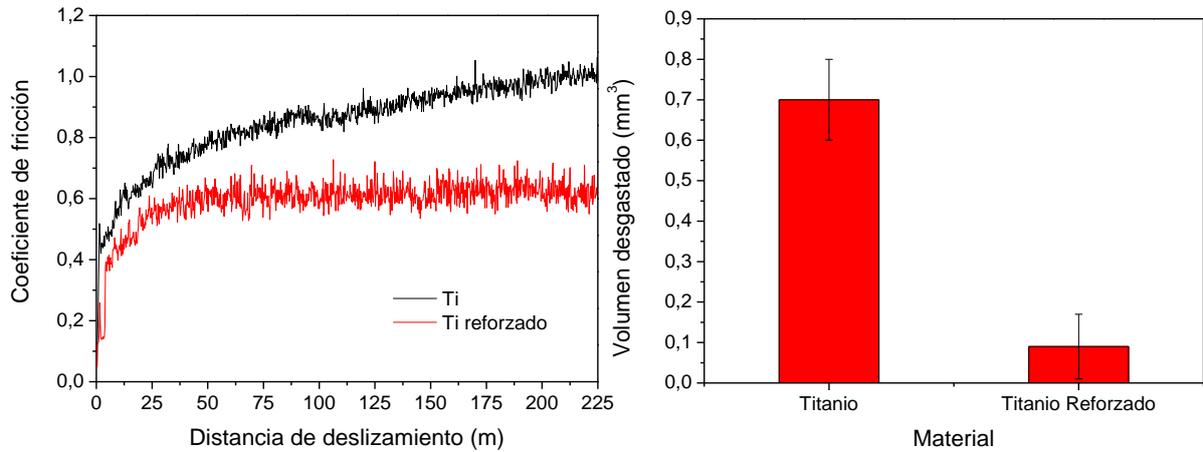


Figura 4.18 Resistencia al desgaste de dos materiales densos, Ti y Ti/MAX

Finalmente en las imágenes de la figura 4.19 se muestra la huella de desgaste para ambas muestras, observándose que en el caso de la muestra de Ti denso la huella de desgaste tiene una profundidad alrededor de 160 μm , mientras que la huella del material compuesto Ti/ Ti_3SiC_2 tiene una profundidad de 30 μm aproximadamente.

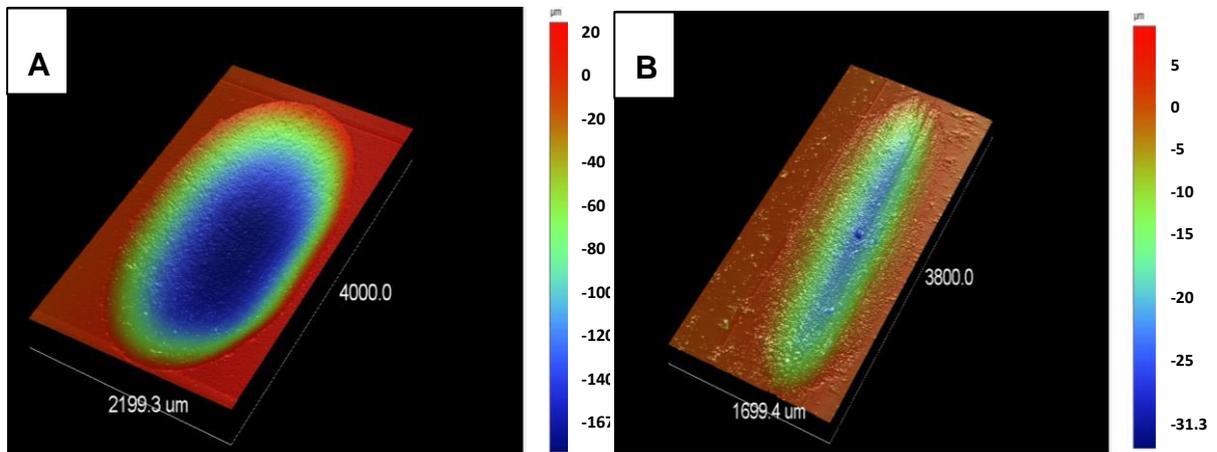


Figura 4.19 Huella de desgaste de los dos materiales compuestos densos: a) Ti y b) Ti/MAX

4.3.3 Preparación de Emulsiones y Conformado de Espumas de Ti reforzadas

Tras el ajuste de las condiciones de sinterización reactiva de los precursores del material compuesto $\text{Ti/Ti}_3\text{SiC}_2$, se procedió al conformado espumas macrocelulares porosas de Ti reforzado. Para ello, se prepararon emulsiones siguiendo el protocolo establecido en el capítulo de Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización. De forma resumida, la emulsión se prepara mezclando dos fases líquidas inmiscibles. Una de ellas es una disolución de PCS y el catalizador (CaF_2) en hexano, mientras que la fase acuosa es una suspensión estable de TiH_2 al 40% en volumen de contenido sólidos, estabilizada con 1% en peso de PEI a $\text{pH} < 7-8$ (figura 3.9). A esta fase acuosa es necesario añadirle un espesante con el doble objetivo de ajustar la reología de la emulsión y proporcionar integridad estructural a la pieza en verde. Como se comenta al principio de este capítulo, como espesante se ha seleccionado una metilcelulosa de baja viscosidad (4MC). Estas dos fases se mezclan mediante agitación vigorosa, añadiendo el tensoactivo (0,22% en volumen respecto al volumen de suspensión) el cual estabiliza las burbujas formadas. Por último, la mezcla de líquidos y por tanto los ratios de PCS y TiH_2 se ajustaron para una composición final del material $\text{Ti/Ti}_3\text{SiC}_2$ de 70%/30% en peso, manteniendo constante el balance entre las fases líquidas (60% en volumen de disolución de PCS en hexano, y 40% de suspensión acuosa de TiH_2), y variando la cantidad de 4MC adicionado: 0,54; 2,77 y 5,55 g/l.

Con el fin de identificar la cantidad óptima de 4MC necesaria para el conformado de las espumas de Ti reforzado, se ha realizado un estudio reológico de cada una de las emulsiones con las diferentes adiciones. Como se puede observar en la figura 4.20, la curva de flujo del polvo de TiH_2 sin 4MC presenta un comportamiento dilatante, mientras que la misma suspensión con las diferentes adiciones de 4MC exhibe un comportamiento pseudoplástico. El comportamiento dilatante es típico de materiales con anisotropía cristalina, pero en nuestro caso es debido a la morfología irregular de las partículas de TiH_2 . Como se observa en la gráfica, este comportamiento se corrige con la adición del espesante o aglomerante, lo que conlleva a la obtención de suspensiones más estables, homogéneas y manipulables.

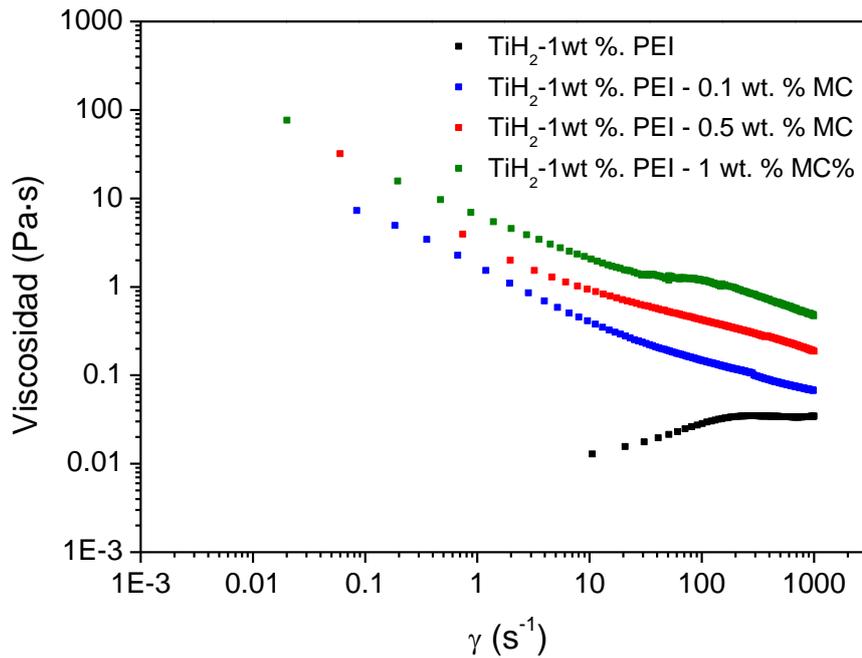


Figura 4.20 Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla de una emulsión al 40% vol de sólidos de TiH_2 con diferentes adiciones de MC

Estas suspensiones se han ajustado al modelo reológico correspondiente al comportamiento pseudoplastico, en concreto se ajustan al modelo de Cross, el cual como ya se ha explicado permite extrapolar los valores de viscosidad en reposo (η_0) y a alta cizalla (η_∞). La tabla 4.6 recoge los valores de η_0 , η_∞ , y $\eta_{100s^{-1}}$ para cada una de las suspensiones, así como el punto de flujo necesario para que la suspensión empiece a fluir (τ_0) obtenido aplicando el modelo de Casson. Como ya se ha comentado en capítulos previos, el valor de la viscosidad en reposo es un parámetro relevante que debe ser controlado y optimizado durante el conformado de materiales, especialmente por colaje o vertido, ya que es un indicativo de la estabilidad de las suspensiones frente a la sedimentación y / o la segregación de las fases. La viscosidad a alta cizalla está relacionada con la eficiencia de los procesos de mezclado y homogeneización, como la molienda u otros métodos de agitación. Otro parámetro reológico determinante del propio proceso de colado, es la viscosidad a velocidad de cizalla $100 s^{-1}$ ($\eta_{100s^{-1}}$), este valor debe ser $<0.1 Pa s$ para evitar defectos de llenado de moldes.

Tabla 4.6 Parámetros reológicos de la formulación de la suspensión acuosa de TiH_2

Aditivo	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
0,5 g/L MC	11,36	30	147	1,62
2,8 g/L MC	57,30	45	448	2,13
5,5 g/L MC	73,39	249	1261	2,82

En la figura 4.21 donde se muestran las imágenes de las piezas obtenidas a partir de las tres suspensiones con 4MC, observándose como con la adición de 0,5 g/L de 4MC no es posible mantener la integridad estructural del material colado. La proliferación de burbujas formadas durante la agitación provoca una falta de cohesión en el empaquetamiento de la estructura, y la rotura del material durante el secado. En cuanto a las muestras preparadas con 2,8 y 5,5 g/L de 4MC, se puede ver cómo se secan de forma uniforme, manteniendo la forma externa. Los valores de η_0 son lo suficientemente elevados (57,30 y 73,39 Pa s) para mantener la estructura y evitar la segregación de fases. Sin embargo, la suspensión con 5,5 g/L de 4MC presentan unos valores de viscosidad a 100 s⁻¹ de 1,261 Pa·s, muy por encima de 0,1 Pa·s, lo que dificulta su vertido y el llenado del molde. En cuanto a los valores de viscosidad a alta cizalla, solamente la viscosidad de la suspensión con 5,5 g/L 4MC parece excesivamente elevada, por ello esta suspensión podría plantear problemas de homogeneización y mezclado. Por otro lado, se comprueba que a medida que se adiciona más cantidad de 4MC, el punto de flujo que hay que superar para que la suspensión comience a fluir aumenta llegando a duplicarse. Es por tanto la suspensión con un contenido en 4MC de 2.8 g/L, la que presenta mejores características reológicas para su homogeneización y mezclado. Su conformado por vertido, proporciona la suficiente integridad estructural a la pieza tras su secado.



0,5 g/l de 4MC

2,8 g/l de 4MC

5,55 g/l de 4 MC

Figura 4.21 Muestras obtenidas a partir de las diferentes adiciones de MC

En la figura 4.22 se muestra la estructura que presentan estos materiales, donde se observa una estructura completamente porosa por dentro a pesar de parecer un material denso por fuera.



Figura 4.22 Estructura de una muestra obtenida por el método de emulsión

Las espumas preparadas con 0,5 y 2,8 g/L de 4MC se sinterizaron a 1400°C durante 5 h en Ar, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Se ha estudiado la microestructura y la cristalografía por DRX y EDX de ambas muestras. En la figura 4.23 se muestra el DRX (a) y la microestructura (b) de la pieza conformada con 0,5 g/L de 4MC. El difractograma evidencia la posible presencia de las fases Ti, TiC, Ti₅Si₃ y Ti₃SiC₂ en el material final. Debido al solapamiento de los picos más intensos de los

patrones de Ti_5Si_3 y Ti_3SiC_2 , se recurre al estudio por EDX de la microestructura para la identificación del compuesto. Los resultados se muestran en la tabla 4.7, pudiendo concluir que las fases presentes son Ti, TiC y Ti_5Si_3 . En la microestructura de la figura 4.23 b, la fase principal de la matriz es Ti (fase blanca), la fase de color gris claro corresponde a Ti_5Si_3 (presente en un 32%) y la zona más oscura corresponde a TiC (en 10%).

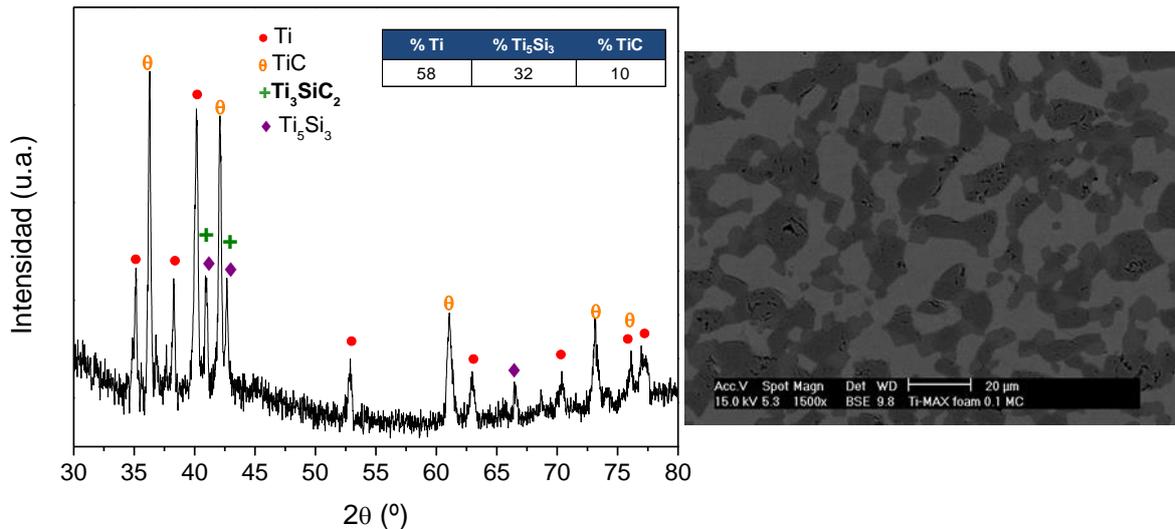


Figura 4.23 Patrones de difracción de rayos X de los productos obtenidos de un emulsión con un 0,5 g/l de 4MC y microscopia de este material

No obstante, en la micrografía de esta espuma (figura 4.23 b) se observa la uniforme y homogénea distribución de todas las fases secundarias en la matriz de Ti. Si comparamos la microestructura de la espuma con las de los materiales compuestos densos, se aprecia una clara mejoría en la distribución de las fases minoritarias. La mejora y uniformidad en la distribución de las fases dispersas se debe al mezclado en fase líquida de los precursores, PCS y TiH_2 .

Tabla 4.7 Análisis EDX de los compuestos Ti/ Ti_5Si_3 fabricados mediante vertido de una emulsión con 0,5 g/l en peso de 4MC

Elemento	Ti (Fase blanca)		Ti_5Si_3 (Fase gris clara)		TiC (Fase gris oscura)	
	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)
C	1,39	5,27	0,00	0,00	4,59	16,03
Si	1,31	2,13	27,63	39,44	0,64	0,96
Ti	97,30	92,60	72,37	60,56	94,77	83,01

De forma análoga se ha analizado la espuma conformada a partir de suspensiones con 2,8 g/l de 4MC. En el difractograma de DRX de la figura 4.24 de nuevo parece que las cuatro fases: Ti, TiC, Ti_5Si_3 y Ti_3SiC_2 , podrían encontrarse en la espuma. Sin embargo, el análisis de EDX (tabla 4.8) evidencia esta vez la formación de la fase MAX de Ti_3SiC_2 , en lugar de Ti_5Si_3 . Por lo que el análisis semicuantitativo de DRX arroja porcentajes de 54% de Ti, 11% de TiC y 35% de Ti_3SiC_2 .

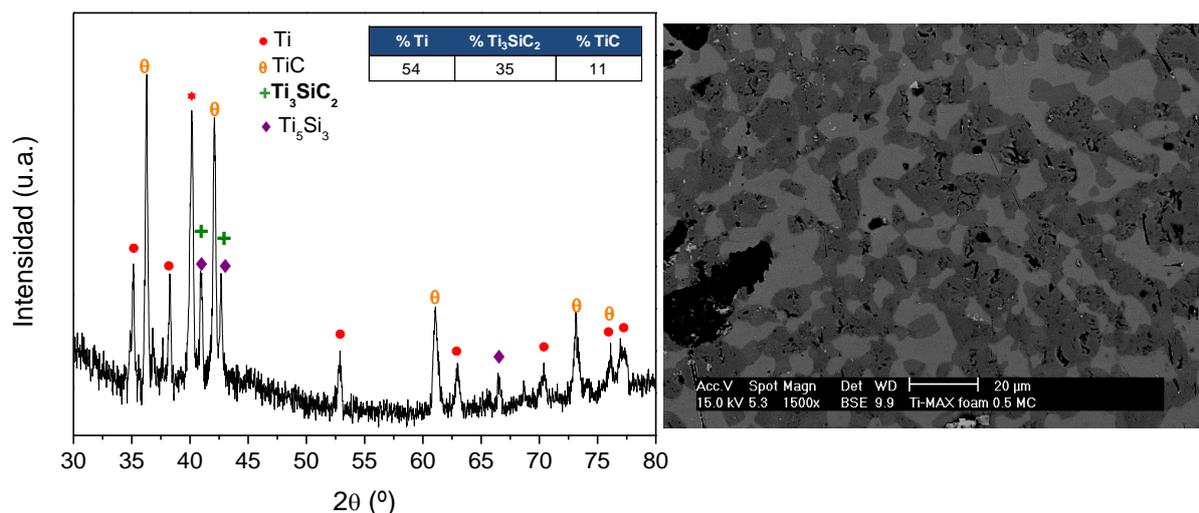


Figura 4.24 Patrones de difracción de rayos X de los productos obtenidos de un emulsión con un 2,7 g/l de 4MC y microscopia de este material

Comparando las microestructuras de las figuras 4.23 y 4.24, se observa una mayor cantidad de mayor cantidad de fases oscuras, que corresponden a las fases de refuerzo (gris claro y gris oscuro que corresponden a Ti_3SiC_2 y TiC , respectivamente) en las espuma con 2,8 g/l de 4MC. Sin embargo, la micrografía de esta espuma muestra una elevada cantidad de poros, por lo que se hace también patente la capacidad de la suspensión con 2,8 g/l de 4MC en ocluir y estabilizar las burbujas de aire de la emulsión.

Tabla 4.8 Análisis EDX de los compuestos Ti/Ti_5Si_3 fabricados mediante vertido de una emulsión con 2,8 g/l de 4MC

Elemento	Ti (Fase blanca)		Ti_5Si_3 (Fase gris clara)		TiC (Fase gris oscura)	
	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)	peso (%)	at (%)
C	0,37	1,46	12,40	32,08	8,42	26,76
Si	1,27	2,12	29,19	26,78	0,45	0,61
Ti	98,36	96,42	63,41	41,14	91,13	72,63

En ambos casos, se observa que con el método de espumación directa es posible obtener un material compuesto de matriz Ti con fases dispersas cerámicas que actúan como refuerzo (TiC y Ti_3SiC_2), las cuales aparecen homogéneamente distribuidas, después de un tratamiento térmico de $1400^{\circ}C$ y 5 h. De las diferencias puestas de manifiesto por el análisis microestructural y cristalográfico de las dos espumas, se pueden concluir que el carbono procedente de la descomposición del PCS no es suficiente para sintetizar la fase MAX, siendo necesario un aporte extra de carbono procedente de la 4MC para obtener esta fase, Ti_3SiC_2 . Es decir, la cantidad de 4MC adicionada a la emulsión, no solo proporciona integridad estructural a la espuma, sino que también es una fuente de carbono extra, necesario para obtener las fases MAX de refuerzo así como para mejorar la estequiometría de las fases, y por tanto mejorar el rendimiento térmico de la reacción de sinterización reactiva.

En los materiales densos preparados por prensado en el subcapítulo de optimización de la síntesis de la fase MAX, el ratio entre las fases de refuerzo determinado de forma semicuantitativa por DRX es 73/21 para Ti_3SiC_2/TiC (tabla 4.3). Comparando estos resultados con los obtenidos para la espuma con 2,8 g/l de 4MC, se puede observar que se obtienen datos similares. Ambas fases están presentes en un 35% para Ti_3SiC_2 y un 11% para TiC (tabla en la figura 4.24 a), que corresponde con un ratio de aproximadamente 76/24 para Ti_3SiC_2/TiC . Sin embargo, en el caso de los materiales compuestos densos, el ratio entre ambas fases es mucho menor, se obtiene un 12% de fase MAX y un 16% de TiC (figura 4.15) lo que conlleva un ratio entre las fases reforzantes de 43/57 para Ti_3SiC_2/TiC . Esto puede deberse a la peor homogeneización de las fases en el material denso que ha sido procesado por mezclado en seco de polvos. Sin embargo, en el caso de la espuma conformada por procesamiento coloidal, y haciendo uso de la ruta de espumación directa de un polycarbosilano, se consigue una distribución homogénea del refuerzo en la matriz metálica de Ti con un alto rendimiento térmico.

Referencias

- [1] R. G. Neves, B. Ferrari, a. J. Sanchez-Herencia, C. Pagnoux, and E. Gordo, "Role of stabilisers in the design of Ti aqueous suspensions for pressure slip casting," *Powder Technol.*, vol. 263, pp. 81–88, 2014.
- [2] Y. Castro and R. Moreno, "Electrophoretic Deposition (EPD) Coatings of Sol-Gel Solutions," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 23, no. 2, pp. 187–189, 2002.
- [3] B. Ferrari, a. J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, "Nickel-alumina graded coatings obtained by dipping and EPD on nickel substrates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 2205–2212, 2006.
- [4] B. Ferrari, S. Bueno, and C. Baudín, "Cerámica y Vidrio Consolidation of flaw-tolerant layered structures by the insertion of reactive layers," pp. 261–266.
- [5] R. García Das Neves, "Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas," Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [6] F. F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability," *J. Am. Ceram. Soc. J2 - J Am Ceram Soc*, vol. 72, no. 1, pp. 3–15, 1989.
- [7] L. Bolzoni, "Diseño y Procesado de Aleaciones de Titanio mediante técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas," Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [8] U. T. Gozenbach and A. Et, "Processing of particle-stabilized wet foams into porous ceramics," *2007*, vol. 90, no. 11, pp. 3407–3414, 2007.
- [9] I. et al. Garrn, "Clot-forming: The use of proteins as binders for producing ceramic foams," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 3, pp. 579–587, 2004.
- [10] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, and S. Costacurta, "Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 20, pp. 5425–5455, 2010.
- [11] M. Fukushima and C. Colombo, "Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 503–510, 2012.

- [12] L. Yongming, Z. Zhimin, M. Xuening, and X. Caihong, "Synthesis and phases evolution of Si-C-Ti from polycarbosilane (PCS) and metal Ti," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 26–30, 2009.
- [13] L. Yongming, Z. Zhimin, X. Caihong, and M. Xuening, "Polycarbosilane derived Ti₃SiC₂," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3570–3572, 2008.
- [14] Y. Luo, Z. Zheng, X. Mei, J. Hu, and C. Xu, "Synthesis and phase evolution of Si – C – Ti powder derived from poly (methylsilaacetylene) and Ti," vol. 62, pp. 4232–4234, 2008.

CAPÍTULO 5

***Gelificantes sin interacción
específica con la partícula***

5 Gelificantes sin interacción específica con la partícula para el conformado de materiales porosos

Este capítulo recoge los resultados obtenidos del uso de la gelificación térmica como método de compactación y conformado de suspensiones, para la obtención de materiales porosos de diferente naturaleza (bio-estructuras porosas de Ti y HA, y electrocatalizadores de Ni-YSZ).

En los procesos de conformado por gelificación térmica es imprescindible el uso de aditivos específicos de procesamiento: los gelificantes. Concretamente, los gelificantes térmicos son sustancias capaces de formar geles a una temperatura determinada (temperatura de gelificación), mediante el entrecruzamiento físico ordenado de sus cadenas, previamente disueltas en el vehículo de suspensión. El entrecruzamiento físico o gelificación térmica lleva asociado un cambio en la viscosidad de la suspensión, que pasa a ser un líquido viscoelástico, sirviendo de guía a la compactación de las partículas y el conformado del material. El resultado del proceso de gelificación de una suspensión, es la distribución uniforme y homogénea de partículas embebidas en la red del gel.

Algunas propiedades físicas de los gelificantes, tales como la solubilidad en agua, la viscosidad o el mismo proceso de gelificación, pueden verse alteradas o modificadas en función del grado de ramificación de la cadena del gelificante, es decir, si sus cadenas son lineales perfectas, o ramificadas. En este capítulo se ha seleccionado como gelificante el mismo polímero o derivado de la celulosa que en el capítulo anterior se utilizó como espesante: una metilcelulosa de baja viscosidad (4MC), que polimeriza a baja temperatura ($< 100^{\circ}\text{C}$), formando un entramado polimérico que inmoviliza las partículas durante la compactación de la pieza. La 4MC no tiene carga, por lo que no tiene interacción específica con la partícula, y como vimos en el capítulo anterior, al disolverse en agua promueve el espesamiento plástico de la suspensión. El esquema de la Figura 5.1 describe de una forma sencilla el proceso de gelificación de una suspensión.

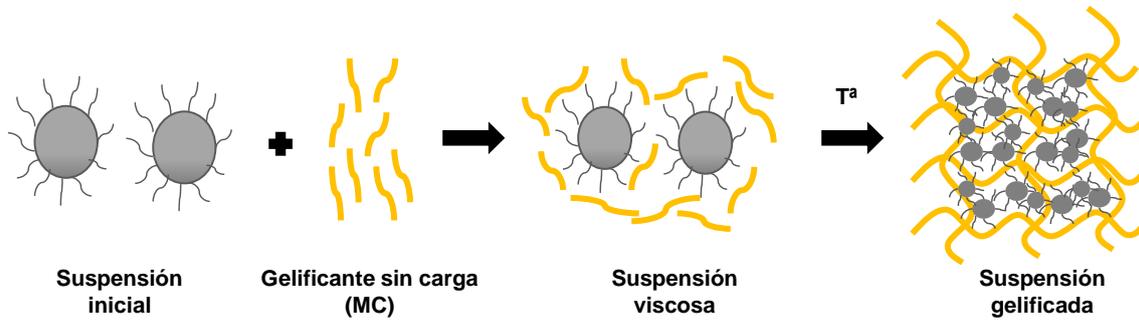


Figura 5.1 Esquema de la suspensión con MC como gelificante

La MC es uno de los gelificantes más utilizados en procesos coloidales. Los grupos hidroxilo de este polímero forman una red altamente ordenada de enlaces de hidrógeno que garantiza la vinculación segura de la celulosa formando la estructura de gel. Como vimos en el capítulo anterior, en la formación de porosos por retención de burbujas de gas (burbujas de aire en el caso de las espumas de Ti reforzado con fases MAX), la cantidad de MC añadida como espesante determina tanto la reología de la suspensión como la estructuralidad de la pieza, es decir determina la viabilidad del método de conformado. Al aplicar la gelificación a la formación de un poroso utilizando gases como espaciadores, el tipo de entramado que forma la cadena polimérica o gel, es especialmente relevante en la retención y estabilización del gas en el seno de la suspensión. La fortaleza de gel de la MC [1] hace que este polímero sea especialmente adecuado, y por ello se han seleccionado para su estudio en este trabajo.

En este capítulo, se ha estudiado una ruta de conformado partiendo de sistemas coloidales liquido-gas para la formación de estructuras macroporosas. En este caso concreto se propone el uso de bicarbonato amónico (BA), que descompone en el rango de temperaturas de gelificación de la MC, desprendiendo CO₂, según la ecuación 5.1:



Al simultanear la gelificación y la descomposición del BA, el CO₂ desprendido quedará atrapado en la red del gel, por lo que el BA tomará el rol de formador de poro. De este modo, el gas proveniente de la descomposición del BA queda ocluido en el entramado polimérico durante la gelificación, dejando espacios vacíos o porosidad residual en la pieza conformada (figura 5.2). Así el rol de la MC en este proceso, no es solo compactar piezas con formas definidas, sino también atrapar las burbujas de CO₂. En

este tipo de técnica habitualmente se emplean unos niveles de concentración de polímero menores del 5% en peso de la cantidad de polvo en suspensión, considerando un contenido en sólidos del 50-60%.

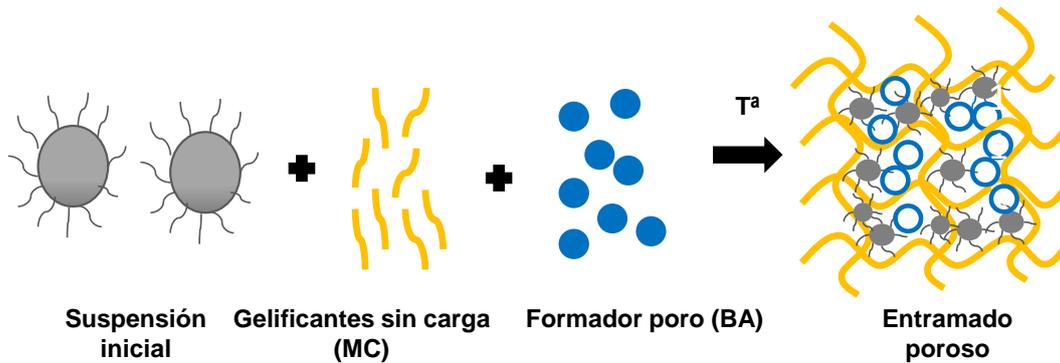


Figura 5.2 Esquema de la suspensión con MC como gelificante y BA como formador de poros

Este capítulo recoge los resultados obtenidos del estudio de la gelificación de suspensiones de diferentes partículas, con objeto de ver la influencia que tiene el tamaño y la densidad de éstas sobre el proceso de gelificación y la formación de porosidad, para la adición de una cantidad fija de gelificante y de formador de poro. Por ello, se han seleccionado dos materiales ligeros como son el Ti y la HA de densidad 4,51 y 3,16 g/cm³, respectivamente, y el cermet Ni-YSZ, con partículas de mayores densidades (8,3 y 6,0 g/cm³ respectivamente).

Para elegir el contenido en sólidos adecuado a cada materia prima es necesario hacer uso de la ecuación de Krieger Dougherty (ec. 5.1) que, como se ha explicado anteriormente, relaciona la viscosidad de la suspensión con el contenido en sólidos o fracción volumétrica de la suspensión (ϕ), permitiendo calcular el contenido en sólidos máximo o empaquetamiento máximo (ϕ_m) para cada sistema. En la figura 5.3 se muestra a efectos comparativos la evolución de la viscosidad de referencia (η_{100s-1}) de todos los sistemas estudiados en el capítulo 1 de Resultados (HA, Ti y Ni-YSZ) con el contenido en sólidos, y los correspondientes ajustes de Krieger Doguerthy, seleccionando como agente dispersante el PEI a pH 9-10 para el Ti, PEI a pH 7-8 para la HA y el D-3005 a pH 9-10 para el Ni-YSZ.

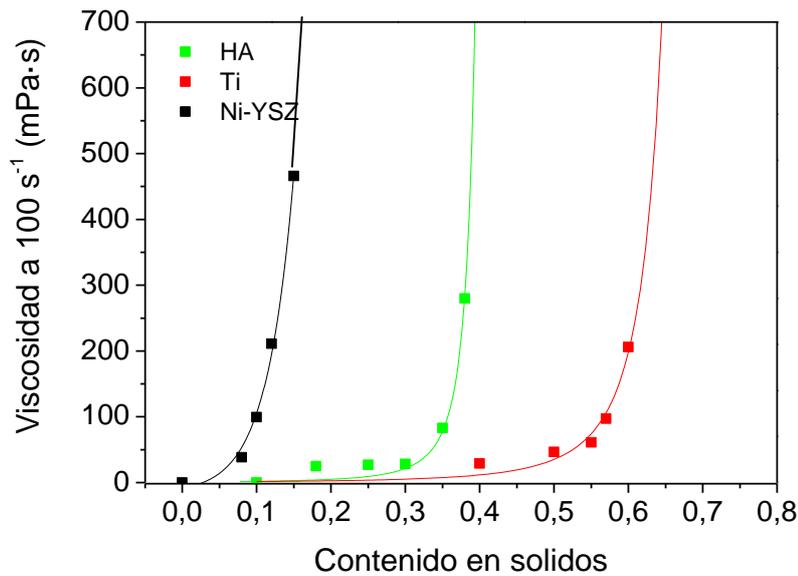


Figura 5.3 Variación de la viscosidad con la fracción volumétrica del sistema de HA, Ti y Ni-YSZ

Como se puede observar en la figura existen diferencias en el empaquetamiento máximo que puede alcanzarse con cada una de las suspensiones de Ti, HA y Ni-YSZ, una vez estabilizadas. Así, tenemos un contenido en sólidos límite para el colado de cada suspensión, y un empaquetamiento máximo diferente para cada materia prima

En la tabla 5.1 se muestra el empaquetamiento máximo para cada una de las suspensiones estabilizadas. Considerando la viscosidad límite para el colaje de suspensiones 100 mPa s para una velocidad de cizalla a 100 s⁻¹, existen diferencias apreciables en cada uno de los sistemas. Atendiendo a la viscosidad límite de colaje, para el Ti, el contenido en sólidos máximo sería del 57% en volumen con un empaquetamiento máximo del 74%, para el caso de la HA sería del 36% en volumen con un empaquetamiento máximo del 49%, y en el caso del compuesto Ni-YSZ sería del 10% con un empaquetamiento máximo del 15%. A la vista de los resultados se puede establecer que la partícula que permite alcanzar un mayor grado de empaquetamiento es el Ti, seguido de la HA y por último la mezcla Ni-YSZ.

Tabla 5.1 Empaquetamiento máximo de cada uno de los sistemas

Polvo	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa s)	$\phi_{100s^{-1}}$	ϕ_m	ρ_{verde} ($\pm 0,1$)
Ti	99	57%	74%	65,2%
HA	78	36%	49%	50,9%
Ni-YSZ	105	10%	15%	~30% [2]

El contenido en sólidos seleccionado para cada partícula para poder añadir el agente gelificante (4MC) dependerá de la viscosidad de la suspensión estabilizada, ya que hay que tener en cuenta que como se ha visto en la capítulo anterior de resultados la MC hace aumentar considerablemente la viscosidad de la suspensión. Y si bien los rangos de viabilidad para las viscosidades de las suspensiones preparadas para gelificación no son tan estrictos como en el colaje en molde de escayola, el comportamiento reológico de las suspensiones, una vez se ha añadido el gelificante, ha de permitir el llenado del molde. Así, para las suspensiones de Ti se seleccionó un contenido en sólidos del 50% en volumen, para la HA del 30% en volumen y para el cermet Ni-YSZ de un 10% en volumen.

5.1 Preparación de suspensiones de alto contenido en sólidos.

Para la preparación de las suspensiones con el aditivo gelificante de los diferentes materiales se ha seguido un mismo protocolo mostrado en la figura 5.4, el cual ha sido descrito con más detalle en el capítulo de procedimiento experimental.

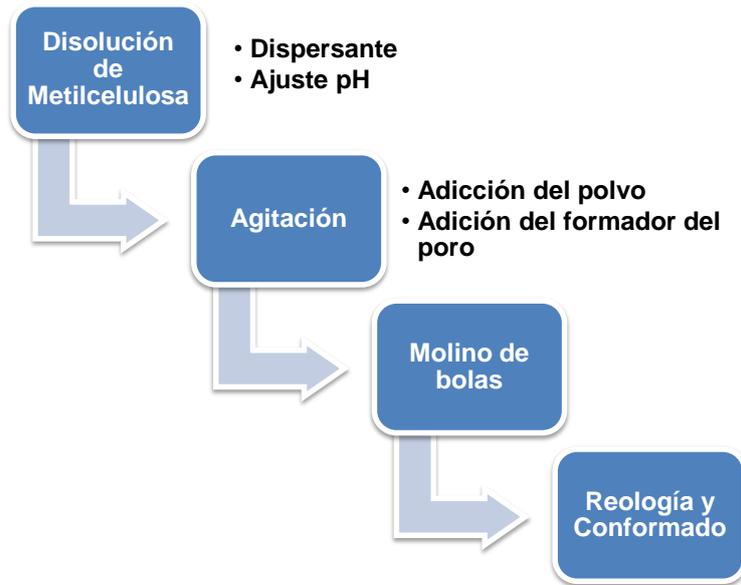


Figura 5.4 Esquema del protocolo de preparación de las suspensiones

5.2 Reología de las suspensiones con MC

Se han estudiado la adición de diferentes cantidades de 4MC a suspensiones estables de Ti, HA y Ni-YSZ, ya que la concentración de gelificante determinará el grado de polimerización durante la gelificación, y con ello la fortaleza de la estructura de gel. En un primer paso se determinó el límite de disolución de la 4MC en agua, ya que tal y como se muestra en la figura 5.4 la 4MC se añade en disolución acuosa al principio de la preparación de la suspensión. El límite de solubilidad de la 4MC en agua se estableció en 25 g/L, por lo que se seleccionaron concentraciones de 8 a 12 g/L de 4MC para realizar el estudio comparativo de la reología en las diferentes materias primas utilizadas.

La figura 5.5 muestra la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para el contenido en sólidos seleccionado para cada suspensión (Ti (a), HA (b) y Ni-YSZ(c)) con concentraciones de 4MC de 8, 10 y 12 g/L.

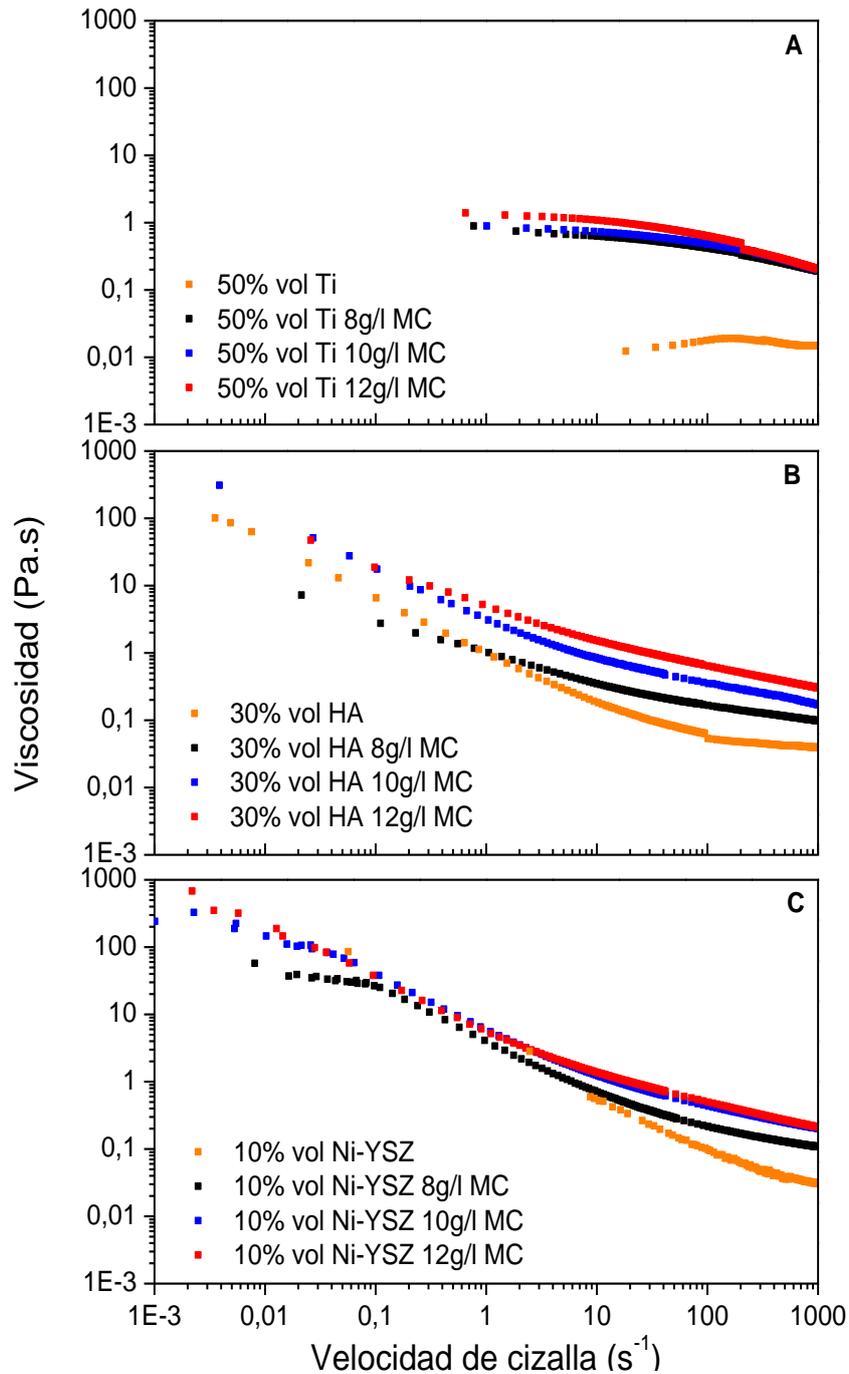


Figura 5.5 Curvas de viscosidad vs velocidad de cizalla para a) 50% vol Ti, b) 30% vol HA y c) 10% vol Ni-YSZ con 8,10 y 12g/l de 4MC

Las suspensiones de Ti (figura 5.5 a)) presentan un comportamiento plástico, al disminuir la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizalla. También se observa como la viscosidad aumenta a la vez que se incrementa la cantidad de 4MC. En este caso la adición de la 4MC cambia totalmente el comportamiento reológico de la suspensión, haciendo desaparecer la dilatancia propia de las suspensiones de Ti. Al

igual que en capítulos anteriores, los parámetros principales del ajuste de la reología de las suspensiones de Ti a los modelos de Cross (η_0 , η_∞ , $\eta_{10s^{-1}}$ y $\eta_{100s^{-1}}$) se recogen en la tabla 5.2. El término η_0 (viscosidad en reposo) da información sobre la estabilidad de la suspensión frente a fenómenos de segregación de fases y sedimentación de partículas pesadas. Cuanto mayor sea η_0 , menor será la movilidad de las partículas y por tanto más estable será la suspensión en reposo. Por otro lado, η_∞ (viscosidad a alta cizalla) aporta información sobre la efectividad de los procesos de homogenización y dispersión de la suspensión. A menor valor de η_∞ mayor es la eficiencia de los procesos de homogeneización de alta cizalla de suspensiones y mezclas, como es el caso de la molienda de bolas.

De los valores recogidos en la tabla 5.2 se desprende que todas las suspensiones presentan valores adecuados de η_0 ($>0,1$ Pa·s), y por tanto pueden considerarse estables en reposo. Por otro lado, los valores de la viscosidad a alta cizalla son bajos, por lo que las suspensiones no presentan problemas de homogeneización.

A pesar de esto, la suspensión que presenta mayor estabilidad frente a la sedimentación en reposo es la que contiene un 12 g/L de 4MC, ya que es la que presenta un mayor valor de η_0 . Por el contrario, en el caso de la viscosidad a alta cizalla, la suspensión que presenta una mayor capacidad de homogeneización es la suspensión con 8 g/L de 4MC, ya que $\eta_\infty < 0,1$ Pa·s. Si nos fijamos en el valor de viscosidad en el tramo de cizallas de $10-100$ s⁻¹, se observan valores bastantes elevados con respecto a los obtenidos en la tabla 3.7 del capítulo Estabilizantes y semejantes a los que recoge la tabla 4.6 del capítulo de Aglomerantes, corroborando el efecto espesante que tiene la 4MC cuando se añade a la suspensión, esta vez de partículas de Ti.

La reología de las suspensiones de HA se muestran en la figura 5.5 b). De igual forma que en el caso del Ti, las suspensiones con 4MC acentúan su comportamiento pseudoplástico, y a medida que aumenta la cantidad de gelificante, la viscosidad también es mayor. Sin embargo, en este caso, la variación del comportamiento reológico de la suspensión no es tan drástica, ya que la suspensiones de HA estabilizadas con PEI ya se comportaban como fluidos pseudoplásticos.

Tabla 5.2 Parámetros reológicos de la suspensión de Ti con MC

Aditivo	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	$\eta_{10s^{-1}}$ (mPa·s)	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)
Sin 4MC	-	-		61
8 g/L 4MC	0,76	95	620	396
10 g/L 4MC	0,90	108	735	458
12 g/L 4MC	1,37	121	1070	515

Ajustando las curvas de la gráfica 5.5 b) a los modelos de Cross y Casson se comprueba que las suspensiones de HA con 4MC son estables en reposo ($\eta_0 > 10$ Pa·s), y tienen valores de viscosidad superiores a las del Ti en dos órdenes de magnitud. Las viscosidades a alta cizalla de las suspensiones de HA son también mayores que las de Ti, pero en menor medida, aunque para 10 y 12 g/L la homogeneidad de la suspensión podría verse comprometida ($\eta_\infty > 0.1$ Pa·s). Sin embargo, los valores del punto de flujo y de la viscosidad de referencia (τ_0 , $\eta_{10s^{-1}}$ y $\eta_{100s^{-1}}$) son moderados e indican que las suspensiones de HA con 4MC pueden colarse sin plantear problemas de llenado del molde. Ambos parámetros aumentan al aumentar la cantidad de 4MC adicionada a la suspensión, es decir, cada vez es necesario superar un esfuerzo umbral más elevado para que la suspensión empiece a fluir, y al fluir, lo hace con mayor dificultad.

Tabla 5.3 Parámetros reológicos de la suspensión de HA con MC

Aditivo	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	$\eta_{10s^{-1}}$ (mPa·s)	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
Sin 4MC	25,38	37	-	38	0,82
8 g/L 4MC	9,30	90	315	166	0,59
10 g/L 4MC	75,60	171	810	352	1,56
12 g/L 4MC	125,50	301	1540	641	2,86

Es importante resaltar que a pesar de que las suspensiones de Ti y HA tienen diferentes reologías, los valores de viscosidad a velocidades de cizalla de 10 s^{-1} a 100

s^{-1} están en el mismo rango (siendo $\eta_{10s^{-1}}$ 620-1070 mPa s para el Ti y 315-1540 mPa s para la HA, y $\eta_{100s^{-1}}$ 166-641 mPa-s para el Ti y 396-515 mPa-s para la HA).

Por último, la gráfica de la figura 5.5 c) muestra la evolución de la viscosidad de las suspensiones de Ni-YSZ a las que se ha añadido 4MC, mientras que la tabla 5.4 resume los parámetros reológicos principales. En estas suspensiones la adición de 4MC apenas hace variar la reología de la suspensión sin gelificante. En este caso, las suspensiones agudizan su comportamiento pseudoplástico, por lo que de nuevo se han ajustado a los modelos de Cross y Casson.

Tabla 5.4 Parámetros reológicos de la suspensión de Ni-YSZ con MC

Aditivo	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	$\eta_{10s^{-1}}$ (mPa·s)	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	τ_0 (Pa)
Sin 4MC	11,55	22	551	99	1,87
8 g/L 4MC	39,23	88	635	216	2,04
10 g/L 4MC	196,10	149	1315	433	2,66
12 g/L 4MC	358,60	152	1355	497	2,86

Las suspensiones 10% en volumen de Ni-YSZ tienen viscosidades en reposo muy elevadas ($\eta_0 = 11-360$ Pa s) lo que asegura una alta estabilidad y que no haya segregación de fases por sedimentación de las partículas más pesadas, en este caso las del Ni. Por el contrario, las viscosidades a alta cizalla se mantienen en rangos similares a las de las suspensiones de Ti e HA, incluso menores que esta última en el caso de la adición de 12 g/L de 4MC. Los valores de η_∞ se mantiene en torno a 100-150 mPa s, lo que asegura la efectividad de los procesos de homogeneización, vitales para esta suspensión mezcla de dos tipos diferentes de polvos. De igual forma la viscosidad de las suspensiones a velocidades de cizalla de 10 y 100 s^{-1} están en el rango de los sistemas anteriores, 551-1355 mPa s y 99-500 mPa-s, respectivamente. Por su parte, el punto de flujo es en este sistema bastante elevado y apenas varía con la adición de 4MC (se mantiene en 2,5 Pa).

Del análisis de la reología de las suspensiones de Ti, HA y Ni-YSZ al adicionar 4MC podemos concluir que, tanto el parámetro que define la eficiencia del mezclado o preparación de la suspensión (η_∞), como los valores de la viscosidad representativa

(rango $\eta_{10s-1}-\eta_{100s-1}$), que define la viabilidad del proceso de colado por vertido, son similares en todas las suspensiones, y todos ellos permiten preparar suspensiones homogéneas y verterlas en un molde de silicona. Sin embargo, existe una diferencia cualitativa en las viscosidades que alcanzan estas suspensiones en reposo. La viscosidad en reposo varía en función del tipo de partícula y de la cantidad de gelificante. Y este parámetro es precisamente el que define la captura y oclusión de las burbujas de gas durante la gelificación. Por tanto, en una primera aproximación podemos decir que la sinergia de gelificación 4MC-partícula será diferente para cada suspensión.

En función de los resultados obtenidos, se estudió la influencia de la viscosidad de las suspensiones en el proceso de gelificación. Para ello se midió la evolución de la viscosidad de las suspensiones al aumentar la temperatura para una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} (gráficas a (Ti), b (HA) y c (Ni-YSZ) de la figura 5.6. Las tablas 5.5-5.7 recogen los parámetros más relevantes que determinan la evolución del proceso: la viscosidad de la suspensión a 30°C ($\eta_{30^\circ\text{C}-10s-1}$), la temperatura de gelificación (T_{gel}) y el gap o salto de viscosidad durante la gelificación ($\Delta\eta$). La temperatura de gelificación y el incremento de viscosidad determinarán cuando gelifica la suspensión y la resistencia del gel formado, respectivamente.

En todas las suspensiones los saltos de viscosidad en la gelificación son relevantes, y por lo general aumentan al incrementar la cantidad de 4MC disuelta en la suspensión. Además en todas las curvas se observa una bajada de viscosidad al aumentar la temperatura justo antes de que tenga lugar la gelificación. Esto puede deberse a la mejor disolución de la 4MC al comenzar a calentar la suspensión ($30-45^\circ\text{C}$). La temperatura de gelificación de las suspensiones está en el rango de $50-60^\circ\text{C}$, siendo mayor la sinergia partícula-gelificante al aumentar la cantidad de 4MC en disolución, lo que hace que la temperatura de gelificación disminuya.

De la observación de los parámetros recogidos en las tablas 5.5-5.7, se puede concluir diferencias entre la gelificación de las diferentes suspensiones. A iguales concentraciones de 4MC, la temperatura de gelificación es ligeramente mayor en las suspensiones de Ti ($57-55^\circ\text{C}$), y similares para las suspensiones de HA y Ni-YSZ ($55-50^\circ\text{C}$). Este hecho podría estar relacionado con la cantidad de polvo en suspensión, que en el caso del Ti es la más elevada. Se podría decir que la elevada cantidad de partículas de Ti homogéneamente dispersas en la suspensión retrasan o perturban el entrecruzamiento de las cadenas del gel.

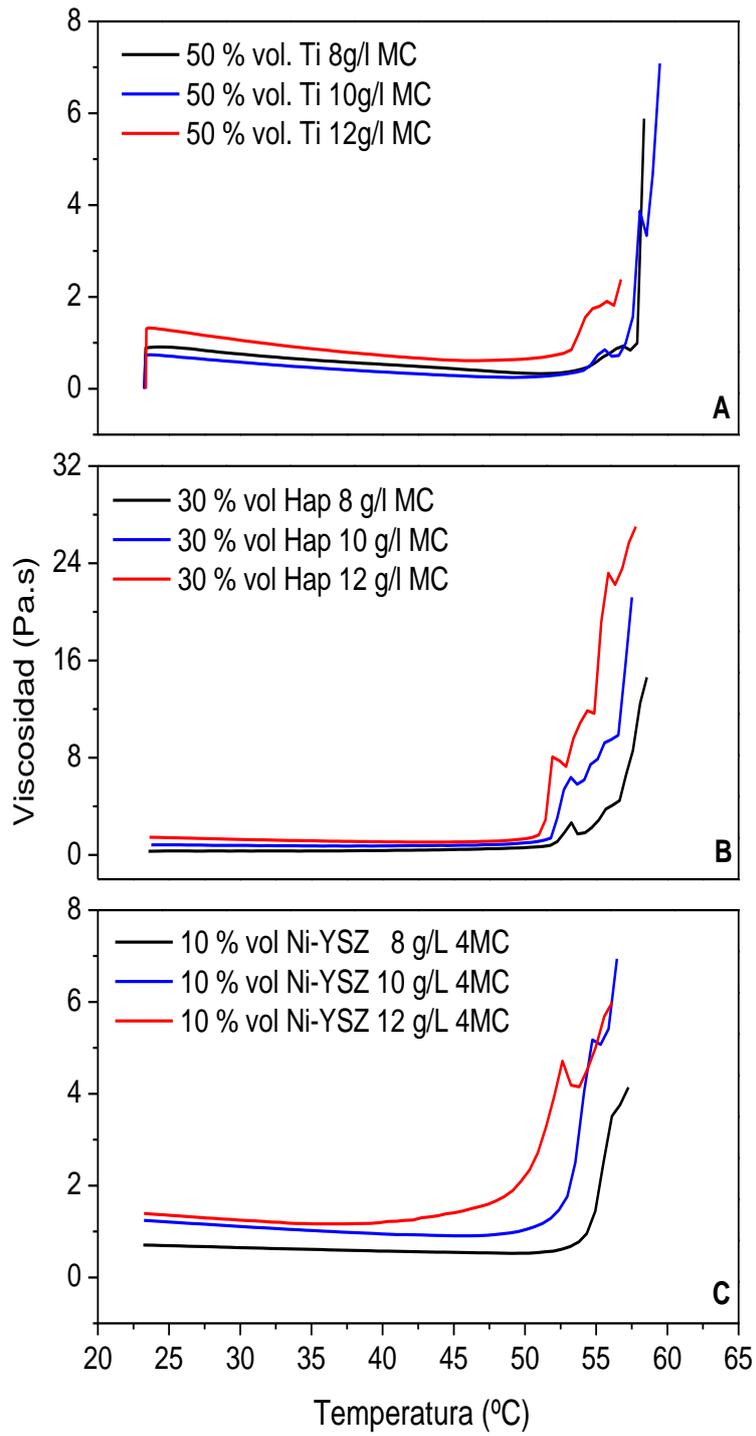


Figura 5.6 Saltos de gelificación de las suspensiones de Hap al 30% vol con 8,10 y 12 g/l MC

Por el contrario, las suspensiones de HA son las que mayor salto o gap de viscosidad presentan al formarse el gel ($\Delta\eta= 14-26$ Pa s), mientras que en las suspensiones de Ti y Ni-YSZ los saltos de gelificación son un orden de magnitud menores que los de la HA, siendo variables en el caso de la Ti ($\Delta\eta= 5-1$ Pa s) y prácticamente constantes en el caso del cermet ($\Delta\eta= 4-6$ Pa s). La diferencia en la fortaleza de la estructura del gel formado tiene su razón en las propiedades morfológicas de las partículas. El gel más robusto y de fortaleza variable es el formado por la partícula más pequeña y ligera: la HA con un tamaño medio de ~ 3 μm y una densidad de $3,16$ g/cm^3 , mientras que el gel más débil es el que forma la partícula más grande: el Ti con un tamaño medio de ~ 10 μm y una densidad de $4,51$ g/cm^3 . Y por último el gel que mantiene sus propiedades aun incrementando la concentración de gelificante, es el gel que forma las partículas más densas y con mayor factor de forma (morfología filiforme de Ni). En consecuencia, se podría concluir que las características del gel formado están directamente relacionadas con la morfología de las partículas en suspensión, de forma que cuanto mayor es su densidad y más compleja su morfología más interfieren y predominan en el proceso de gelificación.

Una vez determinado el efecto de la adición de la 4MC a las suspensiones de Ti, HA y Ni-YSZ, y establecidas las diferencias que las propiedades de las partículas acarrearán en el proceso de gelificación, se analizó la influencia de la adición del formador de poro (Bicarbonato amónico, BA) a cada uno de los sistemas por separado para fabricar bioestructuras porosas de Ti e HA y electrocatalizadores de Ni-YSZ.

Como ya se ha demostrado anteriormente, la temperatura de gelificación es un parámetro decisivo en este proceso de conformado de estructuras porosas, ya que determina cuando y a qué velocidad se produce la reacción de gelificación. Sin embargo, la temperatura de gelificación también determina la reacción de descomposición del BA. En condiciones normales (ec. 5.1) el BA descompone a 35°C , pero la cinética de la reacción de descomposición dependerá de la cantidad de BA disuelta en la suspensión. Además, una temperatura de gelificación elevada ($T_{\text{gel}} \gg 35^\circ\text{C}$) provocará una rápida descomposición del BA, ocasionando la aparición rápida de burbujas de gran tamaño y facilitando así la formación de porosidad interconectada en el interior de la pieza metálica o cerámica. En contraposición, una temperatura menor fomentará una reacción de descomposición más lenta, y con ello porosidades de menor tamaño en la pieza.

Tabla 5.5 Parámetros reológicos de la gelificación de la suspensión de Ti con 4MC

Aditivo	$\eta_{30^{\circ}\text{C}-10\text{s}-1}$ (mPa·s)	$\Delta\eta$ (Pa·s)	T_{gel} (°C)
8 g/L 4MC	590	5,23	57
10 g/L 4MC	780	6,34	56
12 g/L 4MC	1070	1,30	55

Tabla 5.6 Parámetros reológicos de la gelificación de la suspensión de HA con 4MC

Aditivo	$\eta_{30^{\circ}\text{C}-10\text{s}-1}$ (mPa·s)	$\Delta\eta$ (Pa·s)	T_{gel} (°C)
8 g/L 4MC	230	14,23	55
10 g/L 4MC	925	20,31	53
12 g/L 4MC	1275	25,94	50

Tabla 5.7 Parámetros reológicos de la gelificación de la suspensión de Ni-YSZ con 4MC

Aditivo	$\eta_{30^{\circ}\text{C}-10\text{s}-1}$ (mPa·s)	$\Delta\eta$ (Pa·s)	T_{gel} (°C)
8 g/L 4MC	635	4,40	55
10 g/L 4MC	1315	5,79	53
12 g/L 4MC	1355	4,81	50

5.3 Bioestructuras porosas de Ti: Diseño experimental

Para el conformado por gelificación de estructuras porosas de Ti se han utilizado suspensiones al 50% en volumen de polvo de Ti, estabilizadas con 1% en peso de PEI a pH 9-10. El aditivo gelificante (4MC) se añade disuelto en agua en concentraciones de 8,10 y 12 g/L, según el protocolo que define el diagrama de flujo de la figura 5.4. El formador de poro (BA) se disuelve también en el vehículo de suspensión, como paso previo a la adición de polvo. Las cantidades de BA consideradas abarcan concentraciones del 5% al 25% en peso en relación al contenido en sólidos. Con el fin

de determinar el peso específico de las variables principales del proceso en el resultado final, se ha aplicado un diseño experimental basado en un modelo polinómico de segundo orden. El objetivo del diseño experimental es obtener y validar ecuaciones que relacionen las variables del proceso y las propiedades finales de la pieza conformada, y que en último término permitan diseñar a priori la porosidad de los materiales, y encontrar las condiciones óptimas de operación.

En este sentido se han determinado cuales son las variables que más afectan al conformado final de las piezas, estableciendo como variables del proceso: la concentración del gelificante, la concentración del formador de poro y la temperatura de gelificación. De igual forma se ha caracterizado el proceso y las propiedades de nuestro material final, determinando la viscosidad en reposo de la suspensión de Ti, midiendo la densidad geométrica de las piezas conformadas y el tamaño medio de poro. En las tablas 5.8 y 5.9, se recogen los valores normalizados para el diseño experimental de las variables de estudio y los experimentos propuestos.

Tabla 5.8 Variables de estudio normalizadas

Diseño experimental normalizado			
Variación estadística	-1	0	+1
Gelificante (X_G); g/L	8	10	12
Formador de poro (X_{BA}); %	15	20	25
Temperatura de gelificación (X_T); °C	60	70	80

Utilizando los datos experimentales para cada una de las variables dependientes del proceso (viscosidad en reposo, densidad aparente y tamaño medio) para los distintos experimentos del diseño experimental, y procediendo con ellos a un análisis de regresión múltiple, utilizando el programa BMDP [3], considerando todos los términos de la ecuación 2.9 (Capítulo Procedimiento experimental y Técnicas de Caracterización) y eliminando aquellos términos cuyos valores de F de Snedecor sean menores que 1,5 utilizando el método de stepwise [4], se establecerán ecuaciones que relacionen las variables dependientes con las independientes. No obstante, a continuación se resumen los resultados experimentales para cada una de las variables del proceso extraídos de los experimentos propuestos en la tabla 5.9.

Tabla 5.9 Experimentos propuestos por el diseño experimental

Núm. Experimento	Diseño	X_G (g/L)	X_{BA} (%)	X_T (°C)
1	0,0,0	10	20	70
2	1,1,1	12	25	80
3	-1,1,1	8	25	80
4	1,1,-1	12	25	60
5	-1,1,-1	8	25	60
6	1,-1,1	12	15	80
7	-1,-1,1	8	15	80
8	1,-1,-1	12	15	60
9	-1,-1,-1	8	15	60
10	0,1,0	10	25	70
11	0,-1,0	10	15	70
12	0,0,1	10	20	80
13	0,0,-1	10	20	60
14	1,0,0	12	20	70
15	-1,0,0	8	20	70

- **Estudio de la viscosidad en reposo (η_0):**

De los 15 experimentos seleccionados para el diseño experimental, se han medido las curvas de flujo correspondientes a la variación de concentración de gelificante y concentración de formador de poro. En este estudio, la variable temperatura no influye sobre las medidas, ya que es una variable que no interfiere en la realización del estudio reológico de las suspensiones. Por lo tanto pasamos a tener 9 ensayos para evaluar.

Las gráficas de la figura 5.7 representan la evolución de la viscosidad con la concentración de BA, al fijar la concentración de 4MC a 8 g/L (a), 10 g/L (b) y 12 g/L

(c). En líneas generales se observa como manteniendo constante la cantidad de 4MC, la adición de un 15% en peso de BA genera una disminución de la viscosidad de la suspensión. Este hecho favorece el procesamiento del material, ya que se podrían colar piezas con una porosidad relevante sin comprometer la viscosidad del sistema y con ello la viabilidad del proceso de conformado. La disminución de la viscosidad en las suspensiones al adicionar una sal (BA) se debe a la atenuación de la interacción electrostática entre partículas debido al aumento de la concentración iónica del medio de suspensión. Sin embargo, una concentración mayor de BA en disolución provoca el efecto contrario, un aumento de la viscosidad, ya que el excesivo incremento de la concentración iónica del medio puede hacer coagular la suspensión [5].

En general las suspensiones de Ti con el gelificante y el formador de poro son pseudoplásticas, por lo que como en ocasiones anteriores los parámetros reológicos principales (η_0 , η_∞ y $\eta_{100s^{-1}}$) se han ajustado al modelo de Cross, con objeto de determinar entre otros parámetros del modelo, la viscosidad en reposo para cada uno de los 15 experimentos. En la tabla 5.10 se muestran todos los parámetros del ajuste de las 9 suspensiones estudiadas. En líneas generales, en esta tabla se observa que al adicionar el formador de poro la suspensión de Ti se vuelve más pseudoplástica, incrementándose los valores de la viscosidad en reposo (η_0), y manteniéndose en el mismo rango los valores de η_∞ y $\eta_{100s^{-1}}$.

Tabla 5.10 Resultados experimentales de reología.

Núm. Experimento	X_G (g/L)	X_{BA} (% peso)	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)
7 & 9	8	15	0,25	165	143
15	8	20	0,74 +	183	190
3 & 6	8	25	1,34	194	233
11	10	15	1,32	344	166
1 & 12	10	20	1,72 +	355	179
10	10	25	-	539	646
6 & 8	12	15	0,28	67	153
14	12	20	0,34 +	127	187
2 & 4	12	25	0,35	191	205

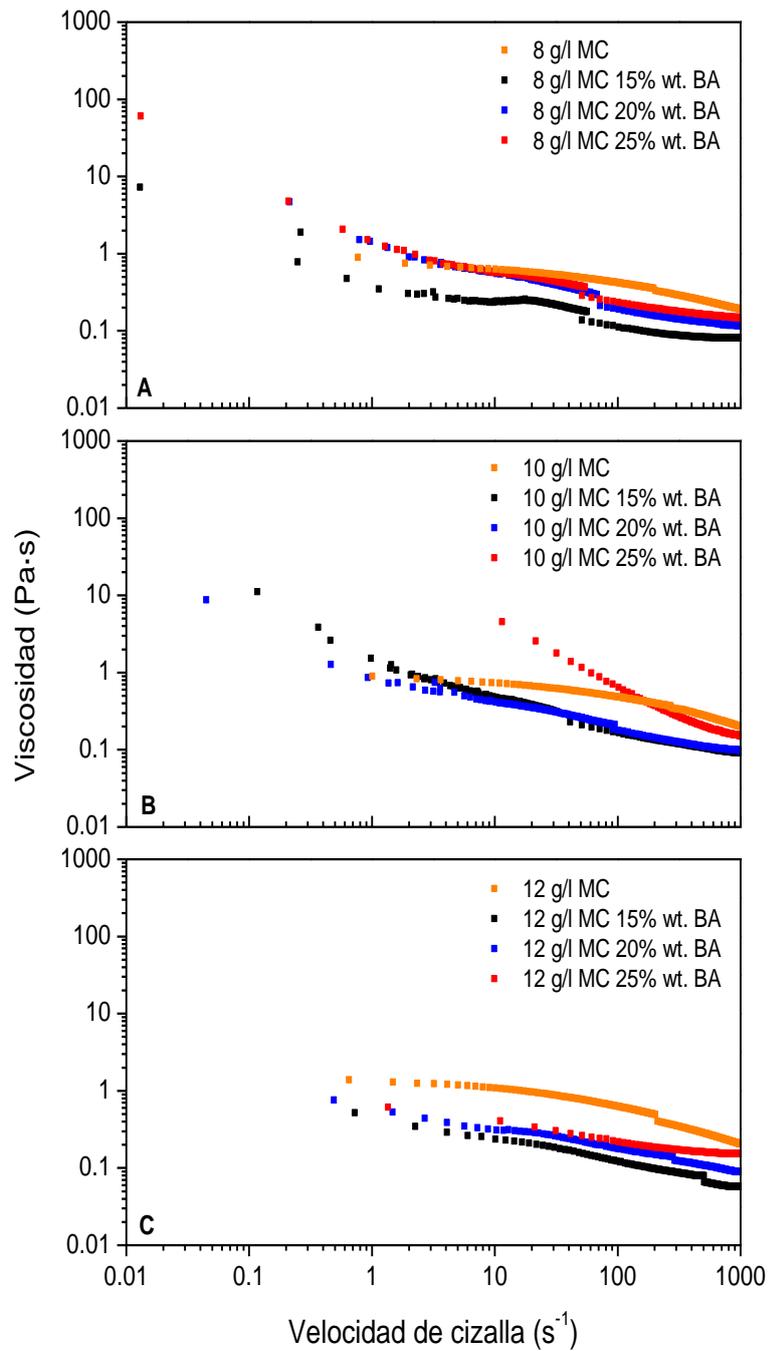


Figura 5.7 Evolución de la viscosidad con la cizalla de suspensiones con a) 8g/l MC, b) 10 g/l MC y c) 12g/l MC

Del análisis detallado de estos datos, se observa que un aumento de la cantidad de formador de poro (BA), proporciona a la suspensión una mayor viscosidad en reposo (η_0). Ocurre algo similar cuando aumentamos la cantidad de gelificante (de 8 g/L a 12 g/L) la viscosidad en reposo aumenta, sea cual sea la cantidad de BA. Con respecto a los otros parámetros, comentar que todas las suspensiones presentan unos valores bajos de viscosidad a alta cizalla ($\eta_\infty < 0,1$ Pa s), por lo que no existen problemas de

homogeneización. Por último, los valores de la viscosidad de referencia ($143 \text{ mPa s} < \eta_{100\text{s}^{-1}} < 646 \text{ mPa s}$) nos indican que a medida que se adiciona más cantidad de BA para una misma concentración de 4MC la viscosidad puede aumentar y dificultar el colado de la suspensión y el llenado del molde.

- **Estudio de la densidad aparente**($\delta_{aparente}$):

Las medidas de esta variable se han llevado a cabo sobre las piezas conformadas mediante colado y gelificación de suspensiones en moldes de silicona. Considerando la densidad teórica del Ti ($4,51 \text{ g/cm}^3$), las densidades de las piezas coladas se encuentran en un rango de 39,25% - 56,76%. Para ver la influencia que tienen cada una de las variables de proceso en la densidad, los datos se desglosan en distintos apartados:

- *Variación de la densidad en función de la concentración de formador de poro:* Se ha fijado la concentración de 4MC y la temperatura, variando la cantidad de BA, tabla 5.11.

Analizando los datos de la tabla se puede concluir que, sea cual sea la cantidad de 4MC y la temperatura, un aumento de la cantidad de BA provoca una disminución de la densidad aparente de la pieza en verde. Esta disminución es debida al aumento de formación de burbujas de gas debido a la descomposición masiva del BA. Este aumento provoca la formación de mayor cantidad de poros con una distribución homogénea en la pieza en verde.

- *Variación de la densidad en función de la concentración de gelificante:* Se ha fijado la concentración de formador de poro y la temperatura, y se ha variado la cantidad de 4MC, tabla 5.12.

Analizando los datos de esta tabla se observa que, sea cual sea la concentración de BA y la temperatura de gelificación, un aumento de la cantidad de 4MC adicionado a la suspensión hace disminuir la densidad aparente de la pieza en verde. Un aumento de la concentración de gelificante aumenta la capacidad de la suspensión para retener las burbujas de gas en la descomposición de BA. Los poros encontrados en la pieza en verde serán de menor tamaño pero estarán mejor distribuidos, haciendo que la densidad disminuya.

- *Variación de la densidad en función de la temperatura:* Se ha fijado la concentración de 4MC y de BA, y se ha variado la temperatura, tabla 5.13.

Analizando los datos de la tabla se observa que, sean cuales sean las concentraciones de 4MC y BA, cuando aumenta la temperatura de gelificación también aumenta la densidad aparente de la pieza en verde. Un aumento de la temperatura de gelificación provoca un aumento de la velocidad de reacción de descomposición del BA, y de esta manera se genera más rápido el burbujeo del gas en la suspensión, provocando a su vez la coalescencia de estas burbujas e impidiendo su retención en la red de gel. Los poros en la pieza en verde serán de mayor tamaño pero estarán mal distribuidos, haciendo que la densidad aumente.

Tabla 5.11 Variación de la densidad aparente con la concentración de BA

Núm. Experimento	X_G (g/L)	X_{BA} (% peso)	X_T (°C)	D (g/cm ³)
9	8	15	60	2,24
5		25		1,98
7	8	15	80	2,44
3		25		2,15
11	10	15	70	2,5
1		20		2,38
10		25		2,46
8	12	15	60	1,95
4		25		1,85
6	12	15	80	2,37
2		25		1,77

Tabla 5.12 Variación de la densidad aparente con la concentración de 4MC

Núm. Experimento	X_G (g/L)	X_{BA} (% peso)	X_T (°C)	D (g/cm ³)
9	8	15	60	2,24
8	12			1,95
7	8	15	80	2,44
6	12			2,37
15	8	20	70	2,01
1	10			2,38
14	12			1,99
5	8	25	60	1,98
4	12			1,85
3	8	25	80	2,15
2	12			1,77

Tabla 5.13 Variación de la densidad aparente con la la temperatura

Núm. Experimento	X_G (g/L)	X_{BA} (% peso)	X_T (°C)	D (g/cm ³)
9	8	15	60	2,24
7			80	2,44
5	8	25	60	1,98
3			80	2,15
13	10	20	60	2,22
12			80	2,56
8	12	15	60	1,95
6			80	2,37

- **Estudio de la porosidad (tamaño medio de poro):**

Las medidas de esta variable se han llevado a cabo por porosimetría de Hg sobre las piezas conformadas mediante el colado de suspensiones en moldes de silicona. En la siguiente tabla se recogen los valores de tamaño medio de poro, expresados como P, para los 15 experimentos seleccionados, tabla 5.14.

Tabla 5.14 Diámetro medio de poro.

Núm. Experimento	X _G (g/L)	X _{BA} (% peso)	X _T (°C)	P (μm)
1	10	20	70	7,07
2	12	25	80	6,27
3	8	25	80	7,17
4	12	25	60	9,28
5	8	25	60	7,11
6	12	15	80	6,22
7	8	15	80	6,62
8	12	15	60	7,33
9	8	15	60	6,41
10	10	25	70	9,93
11	10	15	70	6,98
12	10	20	80	6,09
13	10	20	60	6,49
14	12	20	70	7,24
15	8	20	70	6,13

En líneas generales el tamaño medio de los macroporos determinado por porosimetría de mercurio, se encuentra en el estrecho rango de 6,09 - 9,93 μm. Para ver la

influencia que tienen cada una de las variables de proceso en la distribución de tamaño de poros, los datos se desglosan en distintos apartados:

- *Variación de la distribución del tamaño de poro en función de la cantidad de formador de poro:* se ha fijado la concentración de gelificante (4MC) y la temperatura.

Sobre este estudio, figura 5.8, se observa que la distribución de tamaño de poro se encuentra en un rango de 4-10 μm . A su vez, un aumento de la cantidad formador de poro, en líneas generales, provoca un aumento del número de poros dentro del rango 4-10 μm y fuera del rango medio ($> 10 \mu\text{m}$). Estos resultados se corresponden también con el estudio sobre la densidad aparente y la variación de la cantidad de formador de poro, en el que se detallaba que al aumentar la cantidad de formador de poro, encontramos piezas más porosas con menor densidad aparente

- *Variación de la distribución del tamaño de poro en función de la cantidad de gelificante:* se ha fijado la concentración de formador de poro (BA) y la temperatura.

En este estudio, que se observa en la figura 5.9, sobre la variación de la distribución de poro en función de la concentración de gelificante, se puede apreciar de nuevo la presencia de un diámetro medio de poro ente 4 y 10 μm , observándose como a mayor cantidad de 4MC se produce una mayor cantidad de poros dentro del rango medio. También se puede observar que a mayor concentración de gelificante los poros se encuentran mejor distribuidos y son de tamaño más similar, disminuyendo así la cantidad de poros mayores de 10 μm . Estos resultados observados corroboran el estudio realizado sobre la densidad aparente en función de la cantidad del gelificante, en el que se veía como con una mayor cantidad de 4MC los poros se encontraban mejor distribuidos

- *Variación de la distribución del tamaño de poro en función de la temperatura:* se ha fijado la concentración de (4MC) y de formador de poro (BA).

Según se puede ver en este estudio, figura 5.10, sobre la distribución de poro para la variación de la temperatura todas las piezas coladas tienen una distribución de tamaños de poros similar en el rango de 4 a 10 μm , con un volumen más o menos representativo de porosidad con tamaño entre 10-30 μm . Sin embargo, es en la fracción de poros grandes ($>10 \mu\text{m}$) donde se observan mayores diferencias. Así, en todas ellas se observa como a medida que aumenta la temperatura para una misma

concentración de 4MC y BA, hay una mayor cantidad de poros en el rango de 4-10 μm , y una menor cantidad de poros mayores de 10 μm .

La tabla 5.16 resume la experiencia del estudio del proceso parámetro a parámetro. A partir de estos experimentos se puede concluir de forma cualitativa que una concentración elevada de gelificante (4MC) propicia una distribución homogénea de poros, mientras que la concentración del formador de poro (BA) marca el tamaño de la porosidad. Por otra parte, la temperatura de gelificación ha de ser moderada, ya que un incremento brusco de la misma acelera la descomposición del BA y el gel no es lo suficientemente robusto para preservar la estructura de la pieza.

Tabla 5.15 Variables de estudio normalizadas

Variables Fijas	Variable	Conclusiones
$X_G; X_{BA}$	X_T	<p>El incremento de la Temperatura hace:</p> <ul style="list-style-type: none"> • aumentar la densidad aparente • aumentan la cantidad de poros de 4-10 μm y disminuye los poros de > 10 μm <p><i>Los poros son de mayor tamaño y están mal distribuidos. La densidad en verde aumenta</i></p>
$X_{BA}; X_T$	X_G	<p>El incremento de la concentración de 4MC hace:</p> <ul style="list-style-type: none"> • aumenta la viscosidad en reposo • disminuir la densidad aparente • aumentan la cantidad de poros de 4-10 μm y disminuye los poros de > 10 μm <p><i>Los poros son de menor tamaño y están bien distribuidos. La densidad en verde disminuye</i></p>
$X_G; X_T$	X_{BA}	<p>El incremento de la concentración de BA hace:</p> <ul style="list-style-type: none"> • aumenta la viscosidad en reposo • disminuir la densidad aparente • aumentan la cantidad de poros de 4-10 μm y de > 10 μm <p><i>Los poros son de mayor tamaño y están bien distribuidos. La densidad en verde disminuye</i></p>

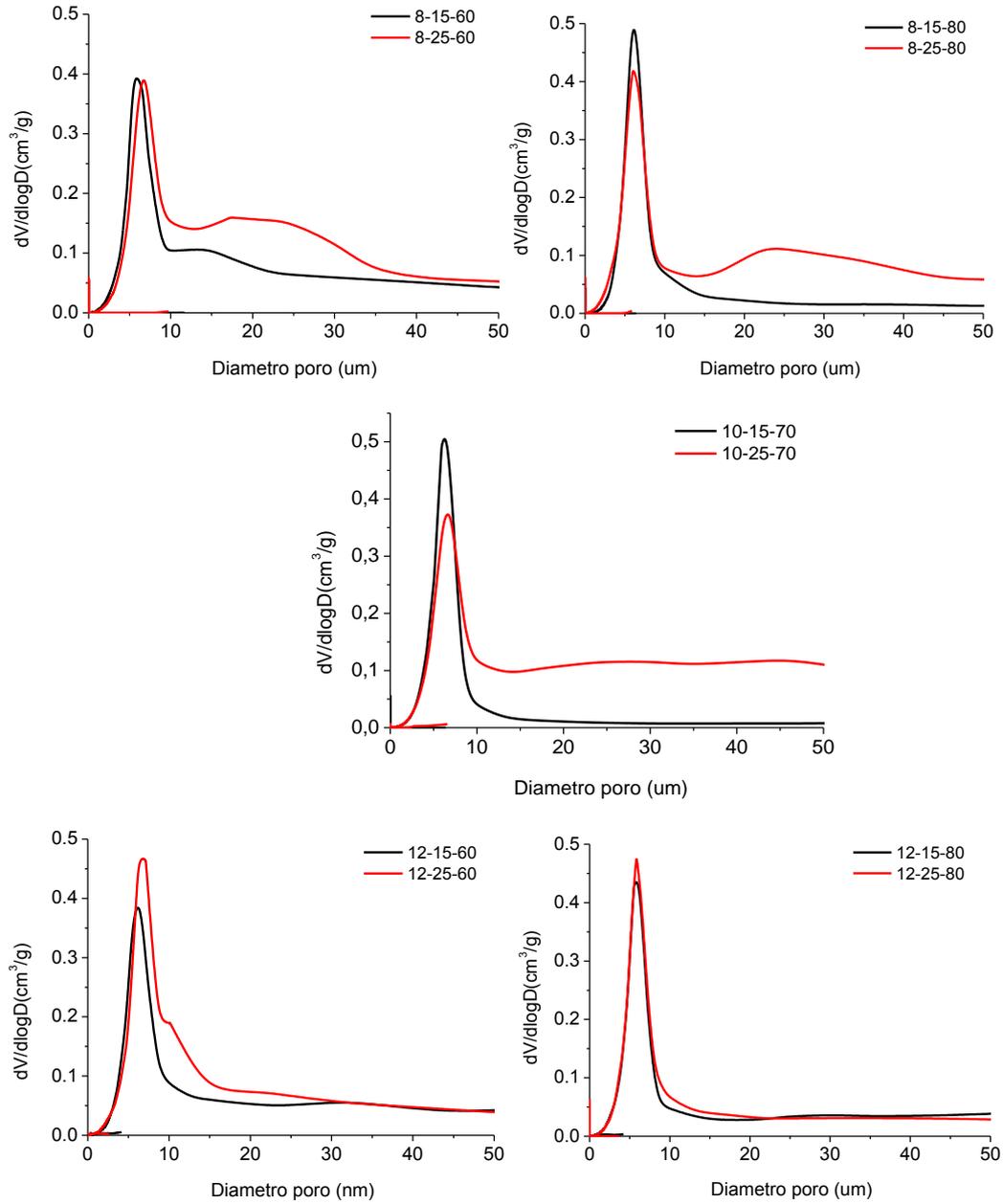


Figura 5.8 Distribuciones de poro en función de X_{BA} , fijando X_T y X_G siendo X_{BA} la cantidad de formador de poro, X_G la cantidad de gelificante (4MC), y X_T la temperatura de gelificación (T^a). En todos los casos, la nomenclatura (x-y-z) corresponde con la X_G , X_{FP} y X_T

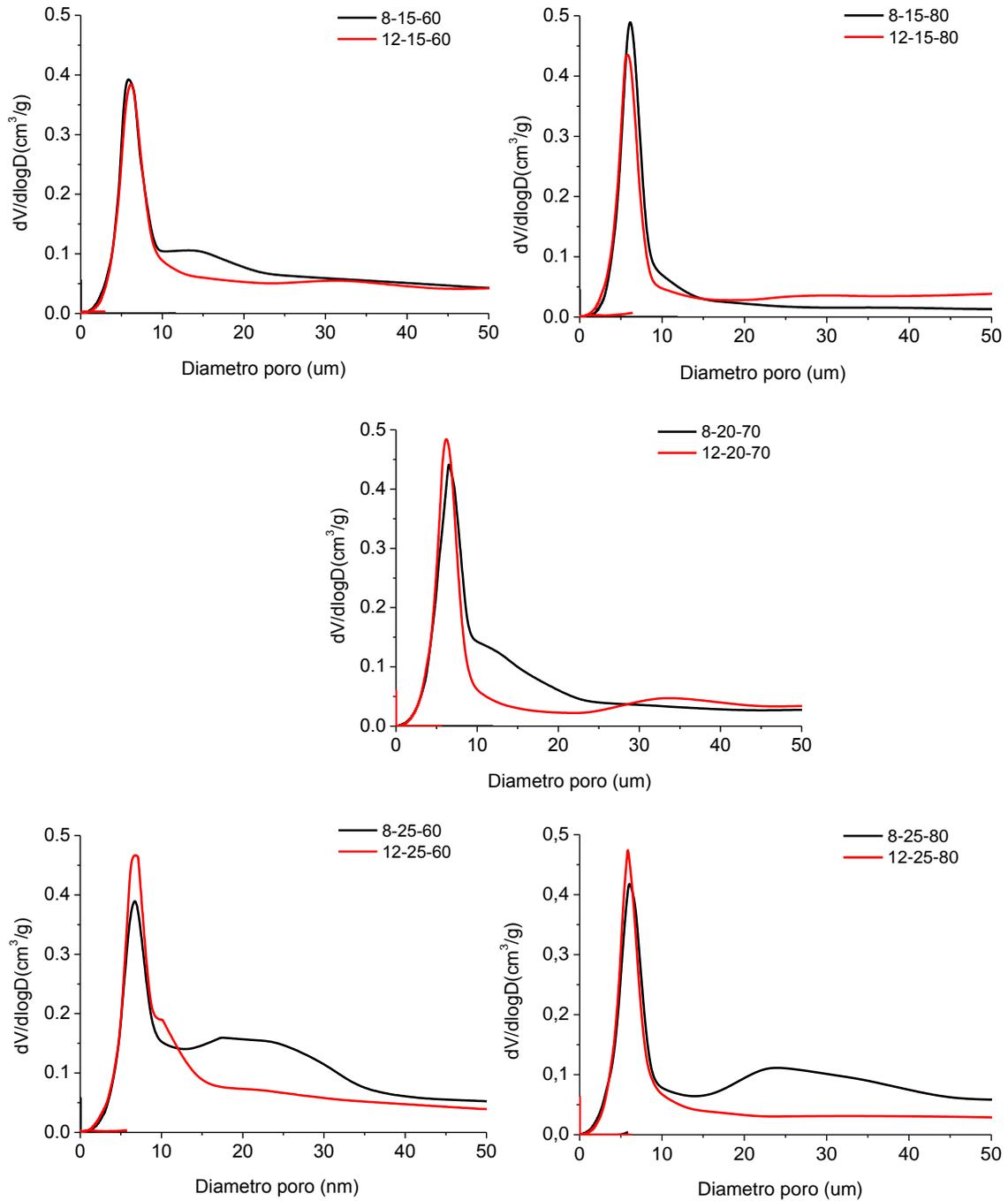


Figura 5.9 Distribuciones de poro en función de X_G , fijando X_T y X_{BA} siendo X_G la cantidad de gelificante (4MC), X_{BA} la cantidad de formador de poro, y X_T la temperatura de gelificación (T^a). En todos los casos, la nomenclatura (x-y-z) corresponde con la X_G , X_{FP} y X_T

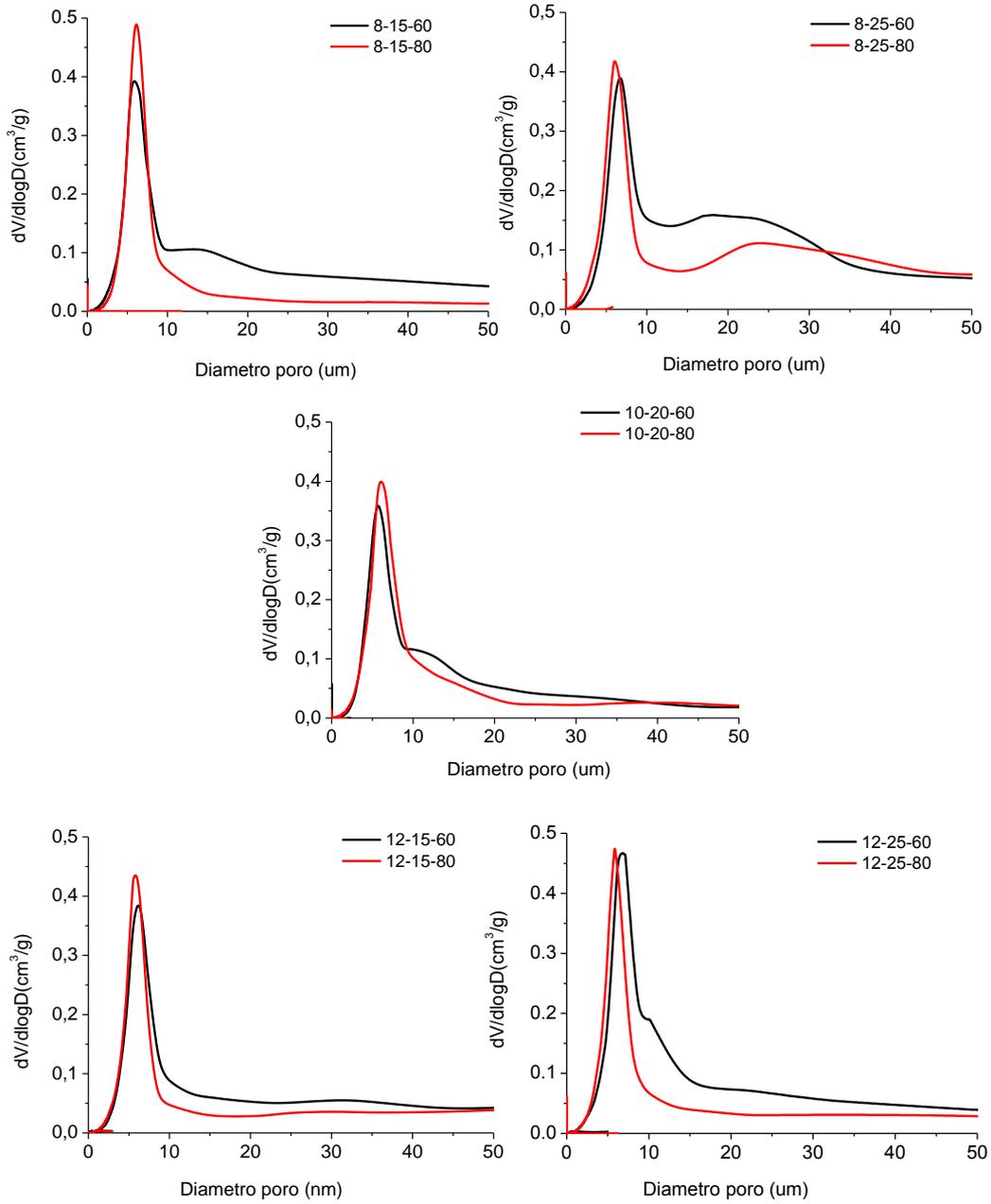


Figura 5.10 Distribuciones de poro en función de X_T , fijando X_G y X_{BA} siendo X_T la temperatura de gelificación (T^a), X_G la cantidad de gelificante (4MC) y X_{BA} la cantidad de formador de poro. En todos los casos, la nomenclatura (x-y-z) corresponde con la X_G , X_{FP} y X_T

5.3.1 Diseño experimental

La tabla 5.16 recoge las variables del proceso y las propiedades determinadas en el epígrafe anterior.

Tabla 5.16 Resultados experimentales.

Resultados de las variables de estudio							
Núm. Experimento	Diseño	X _G (g/L)	X _{BA} (% peso)	X _T (°C)	D (g/cm ³)	η ₀ (Pa s)	P (μm)
1	0,0,0	10	20	70	1,99	1,71	7,07
2	1,1,1	12	25	80	1,77	0,35	6,27
3	-1,1,1	8	25	80	2,15	1,34	7,17
4	1,1,-1	12	25	60	1,85	0,35	9,28
5	-1,1,-1	8	25	60	1,98	1,34	7,11
6	1,-1,1	12	15	80	2,37	0,27	6,22
7	-1,-1,1	8	15	80	2,44	0,25	6,62
8	1,-1,-1	12	15	60	1,95	0,27	7,33
9	-1,-1,-1	8	15	60	2,24	0,25	6,41
10	0,1,0	10	25	70	2,46	187	9,93
11	0,-1,0	10	15	70	2,50	1,32	6,98
12	0,0,1	10	20	80	2,56	1,71	6,09
13	0,0,-1	10	20	60	2,22	1,72	6,49
14	1,0,0	12	20	70	1,99	0,34	7,24
15	-1,0,0	8	20	70	2,01	0,74	6,13

A partir de dichos valores se ha estimado las siguientes ecuaciones:

$$D = 2,2863 + 0,1493 \cdot X_{FP}^2 - 0,089 \cdot X_G + 0,105 \cdot X_T - 0,1290 \cdot X_{FP} - 0,3307 \cdot X_G^2$$

(ec 5.2)

$$\eta_0 = 1,6946 - 0,2538 \cdot X_G \cdot X_{FP} - 0,2350 \cdot X_G + 0,2983 \cdot X_{FP} - 1,1396X_G^2$$

(ec 5.3)

$$P = 7,1257 - 0,345 \cdot X_G \cdot X_{FP} - 0,3970 \cdot X_G + 0,7557 \cdot X_{FP}^2 - 0,8093 \cdot X_T^2 - 0,5170 \cdot X_T + 0,704 \cdot X_{FP}$$

(ec 5.4)

donde D representa la densidad aparente de la muestra, V la viscosidad inicial de la suspensión, P el tamaño medio de poro, y X_G , X_{FP} , y X_T son los valores normalizados de la Concentración de Gelificante, la concentración del Formador de Poro y la Temperatura, respectivamente.

Los valores de densidad, viscosidad y tamaño medio de poro de las piezas conformadas, se ajustan satisfactoriamente a la ecuación del modelo polinómico ensayado, con 5, 4 y 6, términos distintos que contienen las variables independientes (variables de operación), sus valores al cuadrado o combinaciones binarias de las citadas variables, respectivamente.

Como se observan en las ecuaciones anteriores, existen interacciones significativas entre las tres variables de entrada seleccionadas (Concentración de Gelificante, X_G , Concentración del formador de poros, X_{FP} y la Temperatura, X_T) en cada una de las variables de salida (densidad aparente, D, viscosidad inicial de la suspensión, V, y tamaño medio de poro, P)

Los modelos polinómicos ensayados proporcionan un buen ajuste de los datos experimentales para el cálculo de todas las variables respuesta, como lo indican los valores de R-múltiple, R^2 y R^2 -ajustada de los ajustes de las ecuaciones 5.2 a 5.4, así como los valores mayores de p y los menores de F de Snedecor para los términos de las citadas ecuaciones (para un intervalo de confianza del 95%); todos ellos se presentan en la tabla 5.17.

Tabla 5.17 Datos de ajuste de las variables respuesta

Ecuación	Múltiple-R	R ²	R-ajustada	p <	F >
D [5.2]	0,86	0,73	0,59	0,16	2,34
P [5.3]	0,85	0,73	0,52	0,24	1,61
η₀ [5.4]	0,99	0,99	0,99	1,12E-8	381,20

En la siguiente tabla se muestran los errores calculados a partir de los datos experimentales y los valores estimados mediante las ecuaciones 5.2 a 5.4.

Tabla 5.18 Datos variables de estudio, estimación y error

Diseño	D (g/cm ³)	D estimada	Error (%)	η ₀ (Pa s)	η ₀ estimada	Error (%)	P (μm)	P estimada	Error (%)
0.0.0	2,38	2,29	3,78	1,72	1,69	1,48	7,33	7,13	2,79
1.1.1	1,77	1,99	12,53	0,35	0,36	4,15	6,13	6,53	6,32
-1.1.1	2,15	2,17	0,92	1,34	1,34	0,15	7,11	8	12,53
1.1.-1	1,85	1,78	3,68	0,35	0,36	4,15	7,24	7,55	4,3
-1.1.-1	1,98	1,96	1,02	1,35	1,34	0,59	9,28	9,04	2,64
1.-1.1	2,37	2,25	5,07	0,28	0,28	1,62	6,2	5,8	4,93
-1.-1.1	2,44	2,43	0,5	0,26	0,24	8,48	6,27	5,9	5,85
1.-1.-1	1,95	2,04	4,61	0,28	0,28	1,62	6,98	6,83	2,1
-1.-1.-1	2,24	2,22	0,99	0,26	0,24	8,48	7,07	6,94	1,88
0.1.0	2,46	2,31	6,24	-	-	-	9,93	8,59	13,54
0.-1.0	2,5	2,56	2,58	1,32	1,4	5,78	6,23	7,18	15,21
0.0.1	2,56	2,39	6,59	1,72	1,69	1,48	6,41	5,8	9,53
0.0.-1	2,22	2,18	1,74	1,72	1,69	1,48	6,62	6,83	3,22
1.0.0	1,99	1,87	6,2	0,34	0,32	5,88	6,48	6,73	3,84
-1.0.0	2,01	2,04	1,72	0,74	0,79	6,76	7,17	7,52	4,92

Analizando los errores obtenidos en la variable de la densidad (D) se observa que en el peor de los casos el valor estimado mediante la ecuación 5.2 reproduce el resultado experimental, con un error del 12,53%. Este valor corresponde al experimento con las condiciones máximas de operatividad (12 g/L de 4MC, 25% en peso de BA y 80°C de T) por lo tanto el ajuste realizado es más preciso con valores medio-bajo de las variables de operación. El resto de datos estimados reproduce los valores experimentales con errores inferiores al 7%.

Por otro lado, analizando los errores calculados a partir del ajuste de la variable viscosidad (V), se observa que los datos estimados a partir de la ecuación 5.3 reproducen los resultados experimentales con porcentajes de error inferiores al 9% en el peor de los casos. No obstante, el valor medio de los errores es inferior al resto de variables lo que indica un buen ajuste de los resultados experimentales. En este caso hay que indicar que dicho ajuste se realizó sin tener en cuenta los datos de la experiencia (0,1,0) cuyo valor experimental está fuera del rango de medida del equipo.

Finalmente, analizando los errores calculados a partir del ajuste de la variable tamaño medio del poro, se observa que los datos estimados a partir de la ecuación 5.4 reproducen los resultados experimentales con porcentajes de error inferiores al 15% en el peor de los casos. Existe una mayor disparidad en los errores calculados sobre esta variable a partir de este modelo.

De acuerdo con todos estos datos, se puede concluir que el ajuste de los resultados experimentales mediante las ecuaciones obtenidas, a través de un modelo polinómico de segundo orden, para el procesado de materiales porosos mediante la técnica de gelificación térmica da lugar a unos errores de 7, 9 y 15 % en el peor de los casos, para las variables densidad aparente, viscosidad en reposo y tamaño medio de poro, respectivamente.

En este estudio, los errores asignados a estos parámetros no son significativos dentro del rango de valores determinados experimentalmente, para las variables de entrada propuestas de concentración de 4MC, BA y temperatura, ya que los errores están dentro del rango de variabilidad, y por tanto el modelo propuesto es aceptable.

A partir de las ecuaciones obtenidas para cada una de las propiedades, se ha realizado un estudio para ver cuál de las variables de entrada (X_G , X_{FP} , y X_T) seleccionada influye más en cada una de las propiedades de salida (D, η_0 y P). Para ello es necesario calcular el valor máximo y mínimo de cada una de ellas y seleccionar cuál de los dos es

el óptimo para nuestros ensayos. En la tabla 5.19 se muestran los valores máximos y mínimos para cada una de las propiedades.

Tabla 5.19 Valores máximos y mínimos para cada propiedad

Propiedad	Máximo		Mínimo	
	Valores	Resultado	Valores	Resultado
Densidad	(-0,13; -1; 1)	2.672	(1; 0.43; -1)	1,74
Viscosidad	(-0,21; 1)	2.045	(-1; -1)	0,23
Porosidad	(-1; 1; -0,32)	9.409	(1; -0,236; 1)	5,35

Las matrices (x; y; z) corresponden con X_G , X_{FP} y X_T , respectivamente. Como se observa en la tabla anterior, la viscosidad solo depende de dos de las variables de entrada (X_G y X_{FP}) ya que la temperatura (X_T) es posterior a la realización del ensayo.

Para estudiar la influencia de las variables de entrada sobre cada una de las propiedades del material es necesario conocer cuál es el óptimo de cada una de ellas, y calcular como afecta una por una sobre la propiedad final del material. Para ello se fijan los valores de dos de las variables de entrada y el otro se va variando hasta que se alcance el valor máximo y mínimo de esa propiedad, y con ellos se calcula el error. Una vez obtenidos los errores de cada uno, el máximo de todos ellos es el error que corresponde a la variable más influyente sobre la propiedad (D, η_0 y P).

En este sentido hay que tener en cuenta que el objetivo es alcanzar la menor densidad posible, que corresponde al material más poroso (1; 0,43; -1), para ello:

- Si se fijan los valores de X_G y X_{FP} , y se varía T, se obtienen unos valores mínimos y máximos de densidad de 1,73 y 1,94 g/cm³, con un error del 10,80%.
- Si se varía la concentración de BA, fijando X_G y X_T , se obtienen unos valores mínimos y máximos de 1,73 y 2,04 g/cm³, con un error del 15,00%.
- Si se fija X_{FP} y X_T , el valor mínimo y máximo de densidad con la variable concentración de 4MC serían 1,73 y 2,16, con un error 19.66%.

Así, la variable que más influye en la densidad, es la concentración de gelificante, X_G , seguida de la cantidad de BA, X_{FP} , y la menos influyente es la temperatura, X_T .

De igual forma, para la variable viscosidad, precisamos el valor más alto posible de la viscosidad en reposo, para que las partículas no se segreguen o sedimenten, por lo que los valores óptimos que nos interesan son aquellos que hagan máxima esta variable (-0,21; 1). Como ya hemos dicho anteriormente la variable temperatura no entra en juego en el estudio de esta propiedad, por lo que el estudio se reduce solo a dos variables en las que se fija una u otra, hasta conseguir los valores máximos y mínimos de viscosidad. De esta forma:

- Si fijamos la X_G y variamos la X_{FP} se obtienen unos valores de viscosidad máximos y mínimos de 0,36 y 2,05, respectivamente, con un error del 82,18%.
- Fijando la otra variable, X_{FP} , y variando la X_G , obtenemos unos valores máximos y mínimos de 1,34 y 2,05, respectivamente, con un error del 34,38%.

Así podemos decir que la variable más influyente para la viscosidad en reposo es la concentración de gelificante, X_G .

Por último, en el caso de la variable porosidad, nos interesan porosidades grandes, por lo que los valores óptimos son los que harían máximo el tamaño medio de la porosidad (-1; 1; -0,32). Por tanto:

- Si fijamos X_G y X_{FP} , y variamos la temperatura obtenemos unos valores de porosidad máximos y mínimos de 9,40 y 8,00, respectivamente, con un error del 14,92%.
- Fijando la X_G y X_T , y variando X_{FP} , obtenemos unos valores de porosidad máximos y mínimos de 9,40 y 7,24 respectivamente, correspondiendo con un error del 22,98%.
- Si dejamos fijas las variables X_{FP} y X_T , y variamos X_G , obtenemos unos valores de porosidad máximos y mínimos de 9,40 y 7,93, respectivamente, que corresponde con un error del 15,76%.

En base a estos datos, la variable que más influye en el tamaño medio de la porosidad es la cantidad de formador de poro, X_{FP} , seguida de la cantidad de gelificante, X_G y la temperatura, X_T , en igual medida.

En la siguiente tabla 5.20 se muestra un resumen del estudio realizado, mostrando cuales son los errores obtenidos para cada una de las variables, y la influencia de cada una de ellas sobre las propiedades finales del material.

En definitiva, por los métodos de estudio convencional (anterior apartado) nos permite saber de qué forma influyen las variables del proceso (X_G , X_{FP} , X_T) en las propiedades del material final (densidad aparente o porosidad total, viscosidad en reposo o gelificación y tamaño medio de poro), mientras que el diseño experimental cuantifica el efecto de cada variable sobre cada propiedad.

Tabla 5.20 Errores obtenidos de los tanteos para calcular el máximo y mínimo de cada propiedad y las variables más influyentes en cada una de ellas

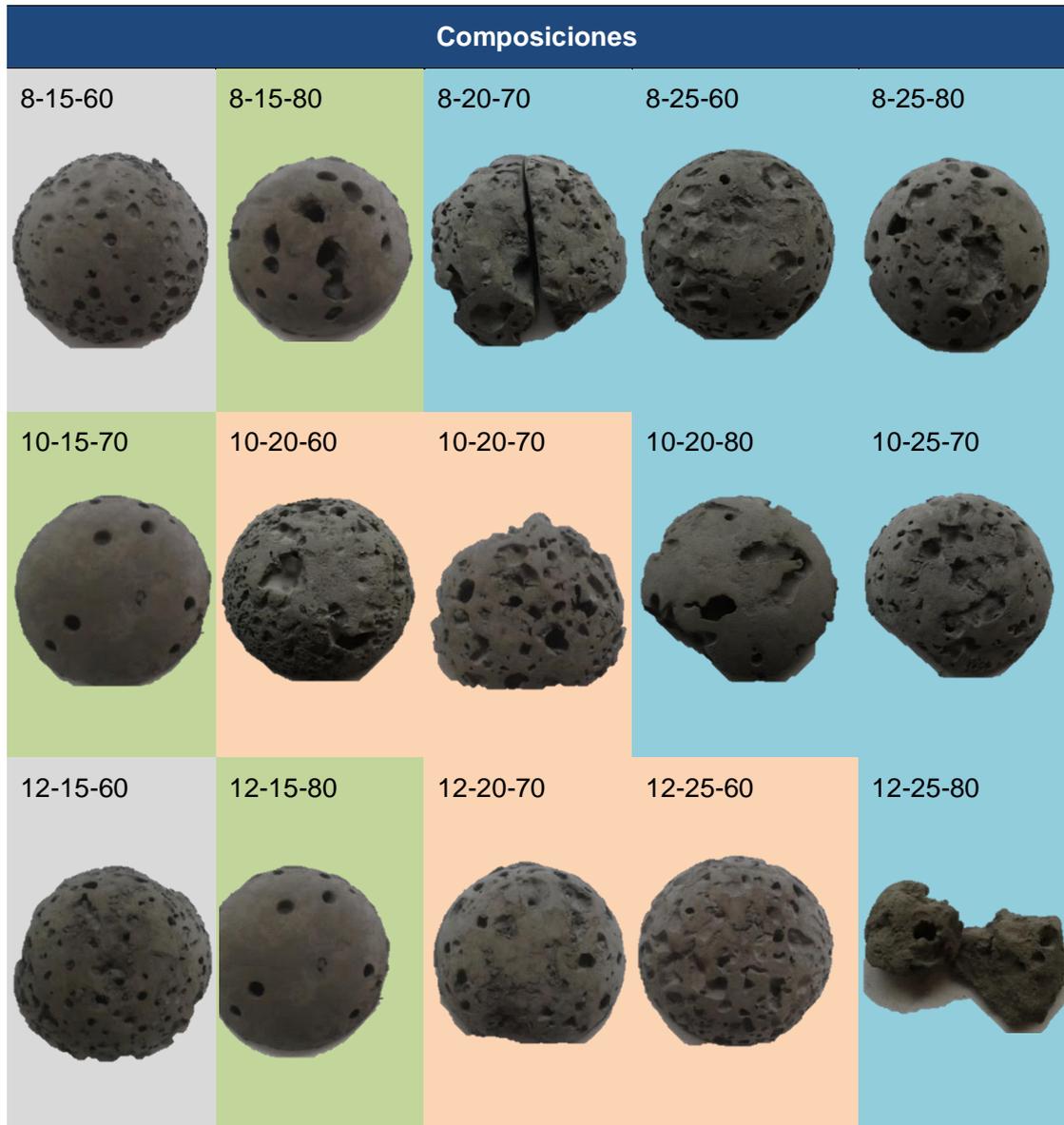
Propiedad	Condiciones	Errores	Variables más influyentes
Densidad aparente (D)	Fija: X_G , X_{FP} Variable: X_T	10,80%	$X_G > X_{FP} > X_T$
	Fija: X_G , X_T Variable: X_{FP}	15,00%	
	Fija: X_{FP} , X_T Variable: X_G ,	19,66%	
Viscosidad en reposo (η_0)	Fija: X_G Variable: X_{FP}	82,18%	$X_{FP} > X_G$
	Fija: X_{FP} Variable: X_G	34,38%	
Tamaño medio de poro (P)	Fija: X_G , X_{FP} Variable: X_T	14,92%	$X_{FP} > X_G > X_T$
	Fija: X_G , X_T Variable: X_{FP}	22,98%	
	Fija: X_{FP} , X_T Variable: X_G ,	15,77%	

5.3.2 Estudio de la porosidad

Una vez establecido como afectan las variables de procesamiento a la formación de poros, vamos a determinar el efecto de la porosidad sobre la morfología y la estructura de la pieza. La tabla 5.21 muestra todas las composiciones estudiadas y una fotografía del material en verde de todas ellas.

En la tabla, se pueden distinguir 4 tipos de materiales con estructuras diferenciadas, una primera zona A (gris) que corresponde con las condiciones más bajas de las variables de estudio, en la que se observan poros cerrados en superficie. Si aumentamos la concentración del gelificante y la temperatura se observan poros más grandes, tubulares y direccionados, que se corresponde con un segundo tipo de muestra, y define la zona B (verde). La tercera zona C (naranja) corresponde con unas condiciones medias para las tres variables del proceso, y en estas piezas se observa una mayor cantidad de poros de tamaño medio, distribuidos homogéneamente por toda la muestra. Y por último, la zona D (azul) corresponde con las condiciones más altas de las variables de estudio, y en estos materiales es palmaria las dificultades de conformado del material. En base a esta tipología se van a caracterizar muestras de los grupos A, B y C, indistintamente. Los materiales de la zona D se descartan por la inconsistencia de su estructura.

Tabla 5.21 Composiciones de todas las muestras



En la tabla 5.22 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la porosidad (abierta y cerrada) de las piezas y la determinación de la cantidad de O_2 disuelta en el material. Para este estudio, una muestra representativa de cada uno de los grupos se sinterizó a $1100^\circ C$ durante 30 min en un horno de ultra-alto vacío (Figura 4.8).

Tabla 5.22 Caracterización de la porosidad

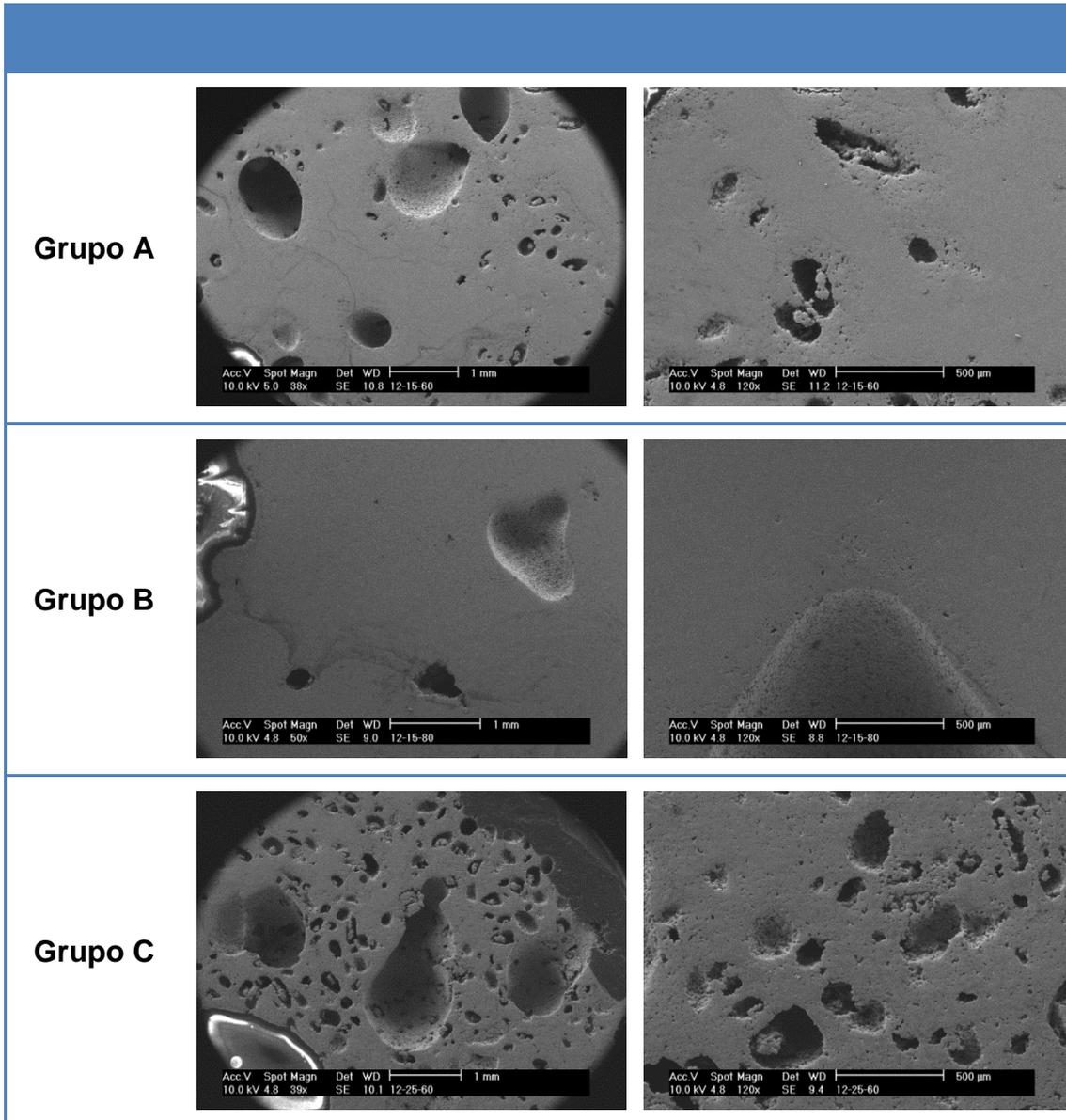
Material	P _{Total} *	P _{cerrada}	P _{abierta}	P _{micro-meso} (<50 nm)	P _{macro} (<200 μm)	P _{supra-macro} (>200 μm)	O ₂ (peso)
Grupo A	20,4%	1,7%	18,7%	<0,005%	18,3%	0,4%	1,54%
Grupo B	39,4%	0,2%	39,2%	<0,005%	20,3%	18,9%	1,31%
Grupo C	42,2%	7,8%	34,4%	<0,005%	33,1%	1,3%	2,22%

* determinada por medida geométrica, y considerando la densidad teórica: 4.61 g/cm³; el error de la medida de densidad geométrica de las piezas es ±0,1%

Como se observa en la tabla, las piezas tienen 19-39% de porosidad abierta, siendo en líneas generales la macro-porosidad de tamaño 50 nm <P< 200 μm el tipo de poro más representativo. Las piezas del grupo A y B son muestras más densas (< 2% de porosidad cerrada), y especialmente las muestras del grupo B tienen una mayor cantidad de porosidad supra-macro (~9% de poros >200 μm), fruto de la coalescencia de poros al incrementar la temperatura y la concentración de gelificante, con el mismo contenido en BA. De forma inversa, las piezas del grupo C, con una mayor cantidad de BA, a pesar de tener una elevada porosidad cerrada (~8%) tienen además la mayor cantidad de macroporos (33%). En estas últimas piezas al aumentar la cantidad de BA (>20%) y de 4MC (>10 g/L) y la temperatura de forma moderada (60-70°C), tenemos una estructura porosa pero con menos densidad de esqueleto. Por último un incremento de BA a 25% y la temperatura a 80°C resulta en una pérdida de la consistencia estructural del material en verde. Por otro lado, los valores de O₂ oscilan entre 1,31% - 2,22% (> 1% en peso), por lo que en todos los casos superan el ratio medido en materiales de Ti procesados por colaje en molde de escayola a partir de suspensiones [6]. Sin embargo, el contenido en O₂ no parece estar relacionado con la porosidad abierta, ni con la evolución de un tamaño concreto de porosidad.

Por último, en la tabla 5.23 se muestran las micrografías de una pieza de cada uno de los grupos (A, B y C). Estas imágenes corroboran los datos de porosidad anteriormente expuestos, observándose que las muestras más porosas son las pertenecientes al grupo C, las del grupo A son las menos porosas, las del grupo B son las que tienen una mayor fracción de porosidad supra-macro al coalescer los macroporos, que dan lugar a poros direccionados y un esqueleto muy denso.

Tabla 5.23 Microscopías de las materiales porosos de Ti con diferentes adiciones de 4MC, BA y T^a



5.4 Bioestructuras porosas de Hidroxiapatita

En el procesamiento de bioestructuras de Ti hemos visto que la concentración de gelificante es el parámetro determinante de la viscosidad en reposo de las suspensiones (es decir la viscosidad de la suspensión durante el proceso de gelificación) y la densidad del material, mientras que la cantidad de BA determina el tamaño de poro. En la práctica, hemos comprobado que las piezas de Ti procesadas con 15-20% de BA, y >10 g/L de 4MC a una temperatura moderada (60-70°C) tienen la estructura más porosa (34-39% de porosidad abierta). Sin embargo, mientras con un 15% de BA se obtienen esqueletos densos ($P_{\text{cerrada}} < 0,2\%$), con 20% BA la densidad

del esqueleto disminuye ($P_{\text{cerrada}} < 7,8\%$), y con un 25% de BA y temperaturas de 70-80°C, se pierde la consistencia estructural del material en verde.

Estos resultados se han transferido a las suspensiones de HA. En este sistema, se han formulado suspensiones estables de HA con un 30% en volumen de contenido en sólidos utilizando como dispersante un 1% en peso de PEI a pH 8, y se han acotado las variables del proceso de la forma siguiente:

- Concentración 4MC: 8-16 g/L
- Concentración BA: 10-20% en peso
- Temperatura: 60-70°C

Del mismo modo que con las suspensiones de Ti, se estudió la reología de las suspensiones con diferentes adiciones de 4MC y BA, con objeto de evaluar el efecto de los aditivos en el proceso de homogeneización y colado (η_{∞} y $\eta_{100s^{-1}}$) y en la gelificación (η_0). El procedimiento para preparar las suspensiones es el mismo que describe el diagrama de flujo de la figura 5.4. En la figura 5.11 se muestra la variación de la viscosidad con la cizalla para suspensiones con una misma concentración de 4MC (12 g/L) y diferentes adiciones de BA (10-20% en peso). En la gráfica se observa un comportamiento similar para todas las suspensiones, que corresponde a un comportamiento pseudoplastico, ya que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla.

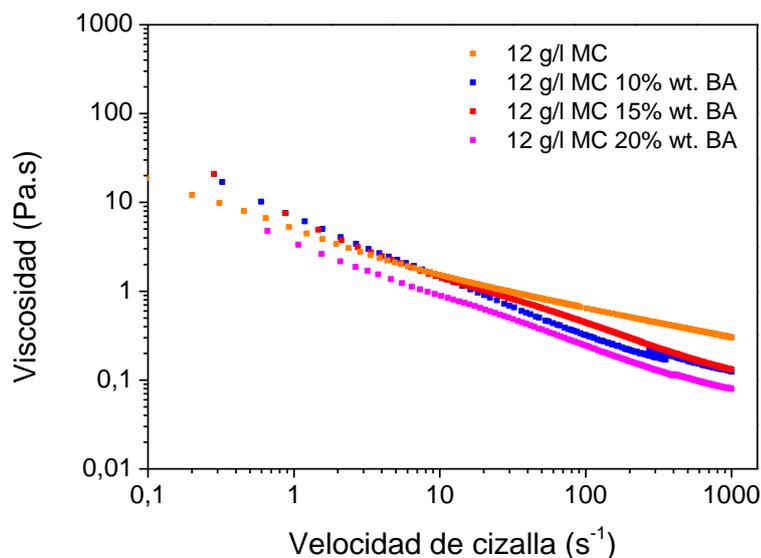
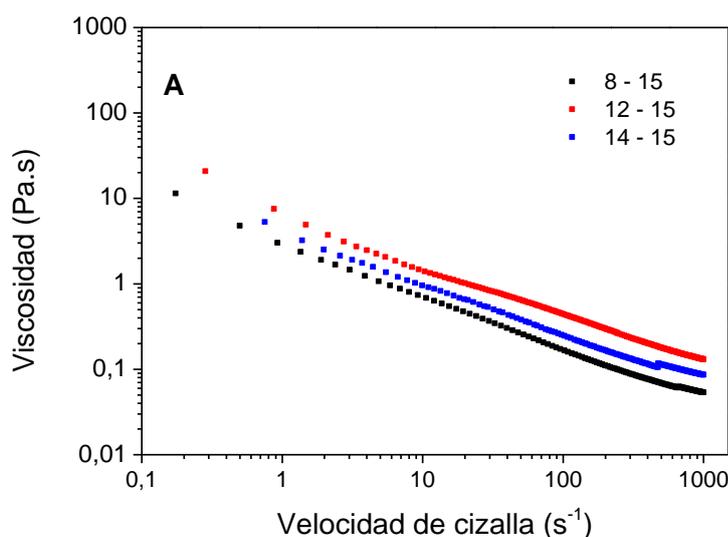


Figura 5.11 Viscosidad vs velocidad de cizalla

Se comprueba también que la viscosidad disminuye al aumentar el contenido en BA, con respecto a la suspensión sin ninguna adicción de BA. Pero sobre todo la adición de BA acrecienta el comportamiento plástico de la suspensión. El cambio de comportamiento es mayor que en el caso del Ti (figura 5.5), y aunque aumenta ligeramente la viscosidad en reposo (η_0), el cambio más agudo es la disminución de la viscosidad a alta cizalla (η_∞) y la viscosidad de referencia del colado ($\eta_{100s^{-1}}$). Este hecho se traduce en la obtención de una mayor cantidad de poros, al incrementarse la viscosidad en reposo y la cantidad de formador de poro, sin comprometer, o incluso mejorando, la viscosidad de colado y homogeneización de la suspensión. Como se dijo anteriormente, esta disminución de la viscosidad se debe a la reducción de la componente electrostática de estabilización por adición de una sal como el BA. Por otra parte, también se debe considerar que al reducirse la nube iónica que rodea a la partícula, el volumen de exclusión de agua es menor, lo que permitiría un mejor flujo de la suspensión y un mayor grado de empaquetamiento [7].

En cuanto a las curvas representadas en la figura 5.12, donde se representa la reología de las suspensiones variando la concentración de 4MC (8-16 g/L), y manteniendo constante la concentración de BA (15% en peso en la gráfica (a) y 20% en peso de BA en la gráfica (b)), se observa que en líneas generales, el aumento del contenido en gelificante hace incrementar ligeramente la viscosidad de la suspensión, independientemente del contenido de BA. Al añadir una mayor cantidad de 4MC, existe un mayor número de cadenas de polímero en la suspensión incrementando la viscosidad del sistema (igual que ocurría en el sistema de Ti).



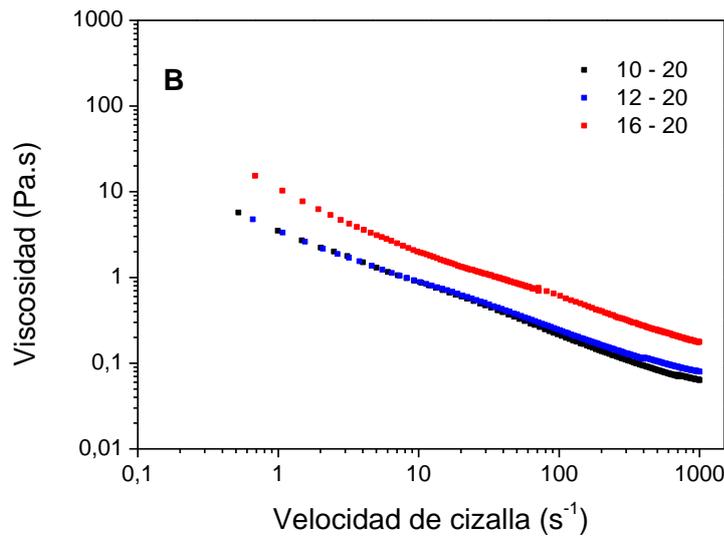


Figura 5.12 Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla para suspensiones con diferente concentración de 4MC, manteniendo constante la cantidad de BA en 15% (a) y 20% (b). En todos los casos, la nomenclatura (x-y) corresponde con la concentración de gelificante (X_G) y la de formador de poro (X_{FP}) respectivamente

El comportamiento pseudoplástico de las suspensiones permite ajustar el moldeo de Cross y extraer los parámetros que definen la reología de las suspensiones de HA (η_0 , η_∞ y $\eta_{100s^{-1}}$). Los resultados de dicho ajuste se muestran en la tabla 5.24 junto con el valor experimental de la viscosidad registrada a una cizalla de 100 s^{-1} , este último a fin de saber si tiene una viscosidad adecuada para utilizarse en el conformado por colado. Las suspensiones se denominarán a partir de ahora haciendo referencia a la concentración de 4MC, la cantidad de BA y, en su caso, la temperatura de gelificación seleccionada para cada ensayo. De esta forma la suspensión 8-15-60, es una suspensión de HA con 8 g/L de 4MC, 15% en peso de BA y gelificada a 60°C .

Tabla 5.24 Parámetros reológicos de las suspensiones de HA para las diferentes formulaciones.

Ensayos	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	η_{100s-1} (mPa·s)
8-15	11,07	26	168
10-20	18,91	23	211
12-5	874,2	165	1071
12-10	92,95	71	315
12-15	129,50	31	445
12-20	17,94	31	245
14-15	126,80	37	253
16-20	616,20	44	613
16-25	102,2	25	409

Todas las formulaciones preparadas presentan valores elevados de η_0 , (> 10 Pa.s), por lo cual se puede decir que todas tienen una alta estabilidad frente a la segregación o sedimentación del polvo cuando la suspensión está en reposo. Como ya se ha comentado anteriormente, en el caso del conformado por gelificación, este parámetro cobra especial relevancia ya que representa el valor de la viscosidad de la suspensión en el momento en el que comienza la descomposición del BA, y es por tanto un parámetro determinante de la porosidad final del material, tal y como se desprende del estudio de la influencia de las variables del proceso del diseño experimental (ec. 5.2-5.4). Sin embargo, en el caso de la HA encontramos que en todas las formulaciones de las suspensiones, una vez añadido el gelificante y el formador de poro, la viscosidad en reposo es uno o dos órdenes de magnitud superiores a las del Ti (tabla 5.2), tal y como cabría esperar del estudio de reología realizado en el primer apartado de este capítulo de resultados, al adicionar el gelificante.

Un aspecto a señalar en estos resultados, es como la estabilidad en reposo de las suspensiones 12-15 y 16-25, presentan valores comparables, lo que evidencia un posible efecto de compensación entre el contenido de BA y la concentración de 4MC sin que esto afecte a la viscosidad de las suspensiones. Esto es, para lograr mantener la estabilidad de la suspensión, a mayores contenidos de BA es necesario aumentar la

cantidad de 4MC. De esta manera, el gel formado con una mayor concentración de 4MC tendría mayor fuerza, y podría atrapar las burbujas de CO₂ generadas por la descomposición del BA, sin que esta adición genere daños significativos a la integridad estructural de la pieza en verde. Este posible efecto de compensación de la 4MC y BA, hace que dos suspensiones puedan colarse bajo las mismas condiciones, pero obteniendo diferentes propiedades en las piezas. Por ejemplo, la suspensión 12-20 tiene un comportamiento reológico similar a la 14-15, presentando valores de viscosidad de η_{100s-1} semejantes; 245 y 253 mPa.s, respectivamente; por lo que estas suspensiones cuelan de forma semejante, pero cabría esperar que la suspensión 12-20 genere piezas con mayor cantidad de poros al tener más BA, que la suspensión 14-15.

Es importante destacar, que se encontraron dos formulaciones que no satisfacían el comportamiento del patrón observado en las demás muestras, estos puntos corresponden a las suspensiones de 12 g/L de 4MC con 5% de BA, y 16 g/L de 4MC con 20% de BA (en la tabla 5.24), por lo que se puede decir que existen problemas de medición para condiciones extremas de ensayo.

Los valores de viscosidad a alta cizalla indican el grado de homogeneización a elevadas velocidades de cizalla. En el presente estudio, se encontraron valores similares para todas las formulaciones ($\eta_{\infty} < 0,1$ Pa s). Por ello, en líneas generales, podría decirse que todas las suspensiones responden adecuadamente al proceso de homogeneización por molienda.

La piezas obtenidas con estas suspensiones se sinterizaron a 1250°C durante 30 min, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, para evitar la descomposición de la HA [8]. El objetivo principal es evaluar el efecto del BA y el 4MC en la estructura final de las muestras en verde y sinterizadas, a partir del estudio de las densidades de las piezas antes y después de la sinterización.

Primero, se evaluaron muestras denominadas referencia o blancos, es decir, sin formador de poro, BA. La figura 5.13 se muestran los resultados obtenidos. En la tabla 5.25 se encuentran los valores de densidad relativa determinados para estas muestras con 0% de BA, así como los valores de viscosidad en reposo (η_0). Entre paréntesis se ha calculado el incremento de densidad debido a la sinterización del material. Al aumentar la cantidad de 4MC, y por tanto la viscosidad de la suspensión, se espera que haya una disminución de la densidad en verde de la pieza conformada, y de la sinterizada, sin embargo esto no ocurre. Al revés, el incremento de la cantidad de gel en la suspensión, no afecta a la densidad de la muestra en verde. Para muestras que

han sido conformadas sin BA, se observa que independientemente de la concentración de gel empleada, la densidad en verde de las probetas se mantiene para ambas temperaturas de gelificación. La densidad en verde para muestras conformadas a 60°C varía de 29 a 33% para las tres concentraciones de 4MC; mientras que, a 70°C la densidad se mantiene en 34-35%, con una variación mínima de 1% en función de la cantidad de gelificante.

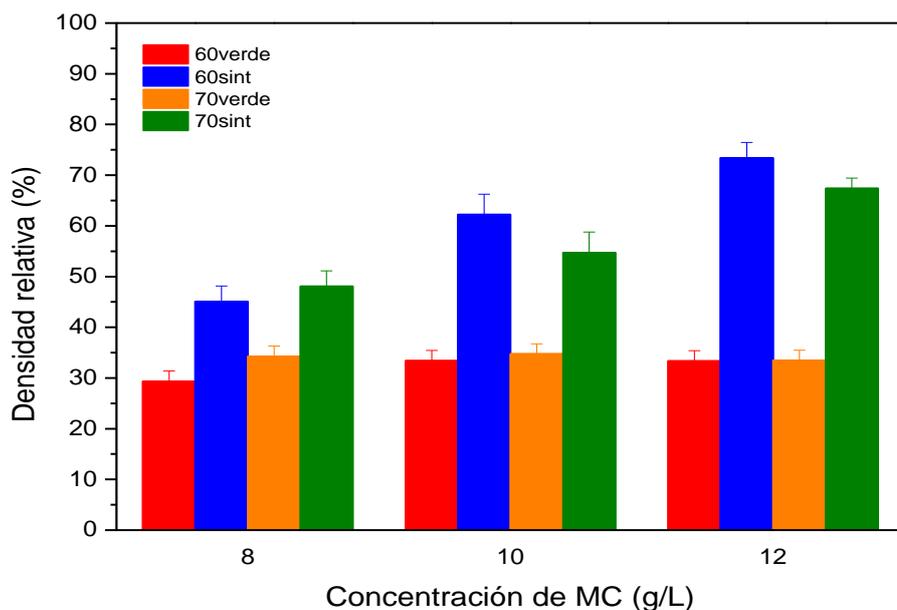


Figura 5.13 Densidad relativa para muestras con 0% BA y diferentes concentraciones de MC. Gelificadas a diferentes temperaturas y sinterizadas a 1250°C

Una vez sinterizadas, las piezas muestran una tendencia al alza en densidad final a medida que aumenta el contenido de 4MC, para ambas temperaturas de gelificación. Sin embargo, los valores de densidad son inferiores para la mayor temperatura de gelificación (70°C). Las densidades de las muestras sinterizadas son 45%, 62% y 73% para una temperatura de gelificación de 60°C, y 48%, 55% y 67% para 70°C, en suspensiones con un contenido en 4MC de 8, 10 y 12 g/L, respectivamente. La primera consecuencia es que las densidades de muchas de estas piezas son superiores a las que se obtiene por colaje en molde de escayola de una suspensión de 30% en volumen de HA estabilizada (1% en peso de PEI a pH 7-8) sin aditivos de procesamiento (63%, capítulo 3). Además, como consecuencia de los datos obtenidos, se deduce que la velocidad de entrecruzamiento de las cadenas de 4MC al gelificar tiene un impacto significativo en el empaquetamiento de las partículas, y por tanto en

la densidad del material sinterizado. A 60°C, el entrecruzamiento de la 4MC es más lento y ordenado, lo que claramente repercute en una mejor distribución tanto del aditivo, como de las partículas en el material, lo que favorece los fenómenos de difusión durante la sinterización.

El incremento del contenido de gel mejora la calidad de la gelificación en todos los sentidos. Un aumento de la concentración de 4MC hace que el gel formado sea más fuerte y por tanto el material en verde pueda manipularse sin problemas, y a la vez permite alcanzar un mayor grado de empaquetamiento y mayores densidades en el material sinterizado. Sin embargo, también la temperatura de gelificación es determinante. Para todas las concentraciones de 4MC testadas, la temperatura de gelificación de las suspensiones es aproximadamente 50-52°C por lo que 60°C es suficiente temperatura para provocar el entrecruzamiento ordenado de las cadenas de 4MC para forma el gel. Un aumento de temperatura provoca una gelificación más rápida y desordenada, que deteriora el empaquetamiento del material. Entonces, para tener una alta densidad en las paredes de la estructura porosa de HA, sería recomendable una temperatura de 60°C, si bien el incremento de la cantidad de gel (por encima de 12 g/L) mejoraría la estructura del esqueleto.

Tabla 5.25 Densidad relativa determinada para muestras con 0% de BA

Densidad relativa* (%)					
4MC (g/L)	η_0 (Pa.s)	60°C		70°C	
		Verde (± 2)	Sinterizado (± 2)	Verde (± 2)	Sinterizado (± 2)
8	9,30	29	45 (+16)	34	48 (+14)
10	75,60	33	62 (+29)	35	55 (+20)
12	125,50	33	73 (+40)	34	67 (+33)

*determinada por medida geométrica, y considerando la densidad teórica: 3,16 g/cm³; Los errores se han maximizado para igualarlos con los errores cometidos al determinar la porosidad de las piezas porosas, ya son piezas en algunos casos muy irregulares debido a la supra-macroporosidad superficial.

La figura 5.14 y en la tabla 5.26 se resume la influencia del BA sobre los valores de densidad y viscosidad de las muestras conformadas con 12 g/L de MC, y sinterizadas

a 1250°C utilizando como comparativa la suspensión sin BA. Entre paréntesis se ha calculado el incremento de densidad debido a la sinterización del material. En ella se observa que en general, la densidad en verde del material decrece a medida que aumenta la cantidad en BA, de 37% a 29% para una temperatura de 60°C, y 32% a 23% para 70°C, es decir a medida que aumenta la formación de burbujas de CO₂. De igual forma decrece el incremento de densidad de las piezas tras el tratamiento térmico. En todos los casos la viscosidad en reposo es lo suficientemente elevada como para retener el gas, ya que además un aumento de la cantidad de BA en las suspensiones de HA conllevaba un aumento de su viscosidad en reposo (un comportamiento pseudoplástico más acusado).

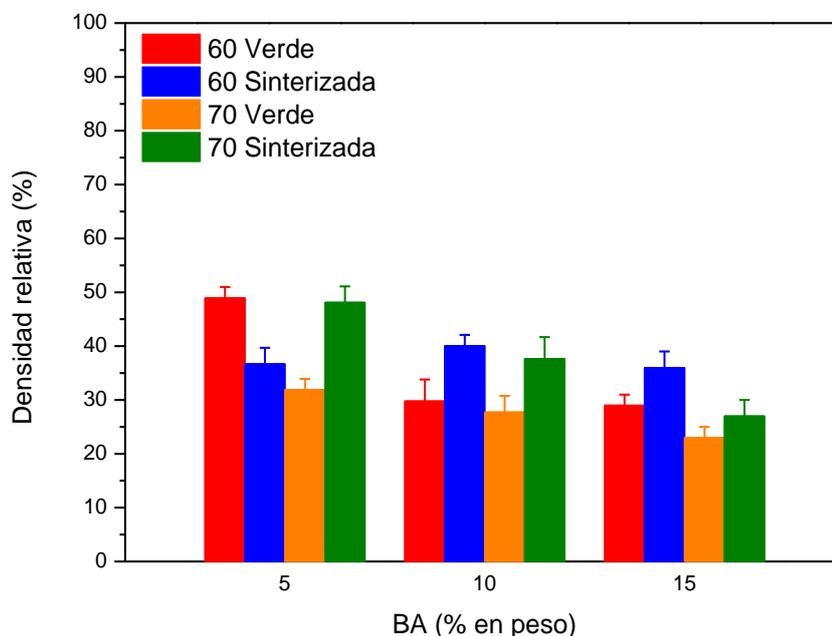


Figura 5.14 Densidad relativa para muestras con 5%, 10% y 15% BA, para una suspensión con 12 g/L 4MC

Sin embargo, aunque ahora las densidades en verde son también menores para el tratamiento térmico de 70°C, también lo son una vez sinterizado el material. Este hecho es indicativo de que un rápido entrecruzamiento permite atrapar de una forma más efectiva el CO₂ generado por la descomposición de BA, o bien que la descomposición de BA a 70°C es más rápida. Por tanto habrá que llegar a un compromiso con la temperatura de gelificación, para maximizar la densidad del esqueleto (a 60°C) y la porosidad abierta (a 70°C). Estos resultados verifican las

conclusiones del diseño experimental (tabla 5.20) realizado en las piezas de Ti, ya que la cantidad de BA es el factor dominante en la generación de porosidad, por encima de la temperatura.

Tabla 5.26 Densidad relativa determinada para muestras con 12 g/L MC y 0%-15% de BA

		Densidad relativa* (%)			
Formulación	η_0 (Pa.s)	60°C		70°C	
		Verde (± 2)	Sinterizado (± 2)	Verde (± 2)	Sinterizado (± 2)
12-0		33	73 (+40)	34	67 (+33)
12-5	874	37	49 (+12)	32	48 (+16)
12-10	93	30	40 (+10)	28	38 (+10)
12-15	129	29	36 (+7)	23	27 (+4)

* determinada por medida geométrica, y considerando la densidad teórica: 3,16 g/cm³; Los errores se han maximizado ya las piezas en algunos casos muy irregulares debido a la supra-macroporosidad superficial.

De igual forma que en los casos anteriores, la tabla 5.27 recoge los resultados de densidad en verde y sinterizadas de diferentes suspensiones (4MC-BA): 8-15, 10-20, 12-15, 14-15 y 16-20, para poder compararlas. Entre paréntesis se ha calculado el incremento de densidad debido a la sinterización del material. En ella se observa como para una concentración de 4MC de 8-15, la muestra mantiene su densidad después de la sinterización comparándola con la de 0% BA (tabla 5.25). Puede por tanto considerarse que 8 g/L de 4MC es una concentración baja de gel, si lo que se desea es retener el CO₂ de la descomposición de BA. Los resultados muestran que el gel formado durante el tratamiento térmico a 60°C no tiene la fuerza suficiente para soportar la descomposición de la sal, dejando escapar todo el CO₂ formado. Por ello, las suspensiones con 8g/L de 4MC se descartaron, ya que no existe incremento de la porosidad al aumentar el porcentaje de formador de poro adicionado.

Tabla 5.27 Densidad relativa determinada para muestras con 8-16 g/L MC y 15%-20% de BA

Densidad relativa* (%)					
Formulación	η_0 (Pa.s)	60°C		70°C	
		Verde	Sinterizado	Verde	Sinterizado
8-15	11,00	27	45 (+22)	-	-
10-20	18,90	-	-	15	24 (+9)
12-15	129,00	29	36 (+7)	23	27 (+4)
14-15	126,80	20	24 (+4)	19	21 (+2)
16-20	616,20	27	30 (+3)	24	27 (+3)

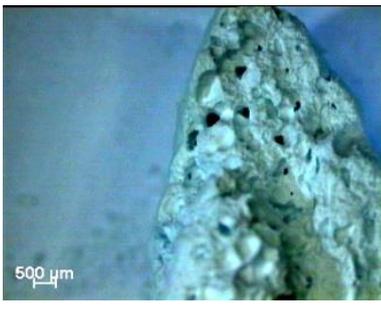
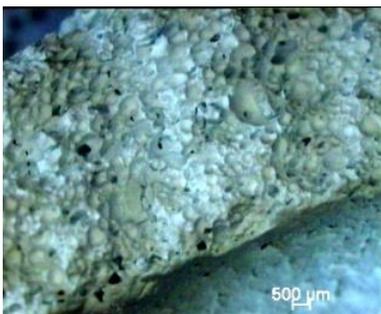
* determinada por medida geométrica, y considerando la densidad teórica: 3,16 g/cm³; Los errores se han maximizado ya que las piezas en algunos casos son muy irregulares debido a la supra-macroporosidad superficial.

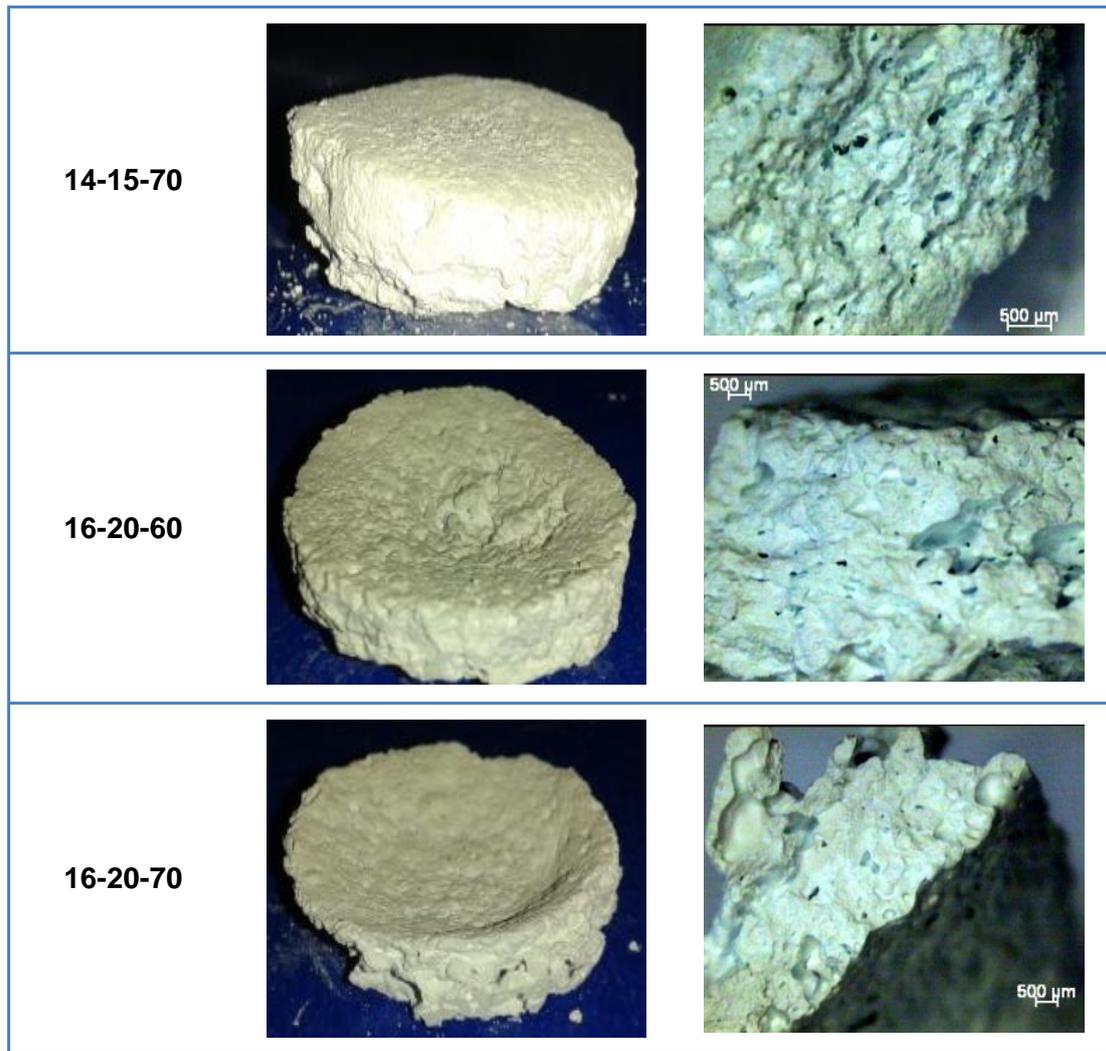
Sin embargo, el efecto que tiene un 15%/20% de BA para concentraciones de MC >10 g/L (formulaciones 10-20, 12-15, 14-15 y 16-20) desemboca en la fabricación de estructuras muy porosas. La porosidad de los materiales en verde y sinterizado son superiores para 70°C, ya que la descomposición de BA tiene lugar a mayor velocidad a esta temperatura. Los materiales obtenidos tienen densidades entre 36-21%, es decir porosidades en el orden de 64-79%.

Se observa además que cuando se adiciona BA en un 20% en peso. Para una concentración de 4MC de 10 g/L, la pieza presenta una densificación del 34% (66% de porosidad), debido a una baja relación 4MC/BA con la que el gel no tiene capacidad de retener el gas. Sin embargo, para una concentración de 4MC de 16 g/L, se obtienen piezas con el mayor porcentaje de porosidad (73%), con densidades tan bajas como 27%. Estos resultados evidencian la importancia de concentración de gelificante en la capacidad/fuerza que pueda desarrollar el gel para atrapar/encapsular el gas. Un caso extremo es el de la suspensión 14-15-70, a partir de la que se obtienen piezas de un 79% de porosidad (21% de densidad) por gelificación.

A partir de los resultados de densidad se ha realizado una comparación cualitativa, evaluando la capacidad/calidad de conformado y el porcentaje de porosidad de las piezas en verde. La evaluación de la porosidad se hizo observando a la lupa la superficie transversal de la probeta. En la tabla 5.28 se muestra dicha comparación.

Tabla 5.28 Evaluación de la porosidad de muestra de HA con diferentes cantidades de 4MC y BA

Formulación	Conformado	Vista transversal
12-15-60		
12-15-70		
12-20-60		
12-20-70		
14-15-60		



Las fotografías muestran el evidente incremento de la variabilidad en el conformado de las piezas a medida que se añade más BA, especialmente si la cantidad de 4MC es baja, como en las piezas 12-20-60 y 12-20-70. Además, se observa que la temperatura de gelificación también tiene un efecto relevante en el conformado de las piezas; un aumento de 10°C puede representar el deterioro de la estructura, y el efecto es especialmente crítico en las piezas con 16 g/L de 4MC y 20% de BA. Las piezas conformadas con un 20% de BA, ya sea con una concentración de 4MC de 12 o 16g/l, tienen una estructura muy porosa, pero también presentan una gran cantidad de defectos de conformado. Esto se debe a que el gel no es capaz de garantizar la integridad estructural para contenidos de BA elevados. En los fragmentos caracterizados se encontró una elevada cantidad de poros (densidades de 27-30% sinterizadas en los materiales preparados con 16 g/L de 4MC, pero el método de conformado empleado no permite obtener piezas uniformes.

Para evaluar el origen y tamaño de la porosidad tras la sinterización a 1250°C, se caracterizaron las piezas obtenidas a partir de las suspensiones 12-5-60, 12-10-60, 12-15-60 y 14-15-60. Las dos primeras con objeto de tener una referencia de los materiales densos o con porosidad moderada. La tabla 5.29 resume la porosidad determinada para cada rango de tamaño de poro por las diferentes técnicas descritas en el capítulo de técnicas experimentales.

Tabla 5.29 Caracterización de porosidades de estructuras porosas sinterizadas de HA

Formulación	P _{Total} *	P _{cerrada}	P _{abierta}	P _{micro-meso} (<50 nm)	P _{macro} (>50 nm)
12-5-60	51%	0,0%	51,0%	1,2%	49,8%
12-10-60	60%	0,6%	59,4%	0,8%	58,9%
12-15-60	64%	0,6%	63,4%	0,9%	62,7%
14-15-60	76%	0,0%	76,0%	0,4%	75,5%

Como también se desprende de la tabla de porosidades 5.29, los valores de porosidad total de las piezas sinterizadas aumentan con el incremento del porcentaje de BA en la formulación de la suspensión. Además, al aumentar la concentración de 4MC, de 12 a 14 g/L, para el mismo porcentaje de BA (15% en peso), la porosidad total aumenta en un 12%. La porosidad cerrada, determinada por picnometría de Helio, es en todas las piezas muy baja (< 1%). La proximidad de los valores obtenidos al valor de densidad teórica de la HA (3.16 g/cm³) revela el buen empaquetamiento de partículas durante el conformado por lo que la porosidad cerrada del esqueleto de la estructura porosa puede considerarse despreciable. Del estudio de adsorción-desorción de nitrógeno para identificar poros en el rango micro y meso (< 50 nm), se observa que el volumen adsorbido es también muy bajo en todos los casos (< 1,2%). Si bien podría decirse que tiene una tendencia a disminuir a medida que el material tiene mayor porosidad abierta. La presencia de porosidad cerrada y micro, mesoporos interconectados en las piezas de HA no es deseable, ya que este tipo de porosidad no contribuyen de ninguna manera a la aplicación biomédica de estos materiales, y afectan de forma relevante a las propiedades mecánicas del material sinterizado. En definitiva la porosidad < 50 nm resta densidad al esqueleto haciéndolo más frágil. Por ello, podemos decir que las estructuras porosas obtenidas por este método de gelificación son estructuras robustas dentro de su fragilidad como material macroporoso.

Con objeto de determinar la resistencia a la compresión de las piezas de HA fabricadas por gelificación, se han conformado y sinterizado piezas porosas y reproducibles, obtenidas a partir de la gelificación de suspensiones 12-15-60. Para evaluar la robustez de la estructura porosa se han seleccionado tres temperaturas de sinterización: 1250, 1300 y 1350°C. El estudio de la porosidad de estas piezas se recoge en la tabla 5.30. En la caracterización de la porosidad de la piezas de HA, de nuevo se registraron valores bajos tanto de porosidad cerrada (< 1,6%), como de porosidad en el rango del micro, mesoporo (< 0,9%) para todas las temperaturas de sinterización. Por otra parte, de los valores resumidos en la tabla se deduce que la porosidad abierta en el rango macroscópico (> 50 nm) disminuye con la temperatura de sinterización. Dentro de la densificación del material impulsada por el aumento de la temperatura de sinterización (decremento de la porosidad abierta total), la macroporosidad o porosidad <200 µm (medida por porosimetría de Hg) es la más afectada, ya que disminuye en mayor medida al pasar de una temperatura de sinterización a otra. Sin embargo, la supra-macroporosidad aumenta de forma significativa con la temperatura, en consecuencia podemos decir que los macroporos se cierran o coalescen durante el proceso de sinterización.

Tabla 5.30 Caracterización de porosidades

Temperatura (°C)	P _{Total} *	P _{cerrada}	P _{abierta}	P _{micro-meso} (<50 nm)	P _{macro} (<200 µm)	P _{supra-macro} (>200 µm)
1250	64%	0,6%	63,4%	0,9%	23,0%	39,5%
1300	62%	1,6%	60,4%	0,3%	14,0%	46,1%
1350	57%	1,0%	56,0%	0,1%	8,0%	47,9%

La figura 5.15 se muestra la distribución del tamaño de poro determinado por porosimetría de Hg (es decir en el rango 0,02-200 µm) de las piezas sinterizadas a 1250, 1300 y 1350 °C. Los macroporos en este rango tienen tamaños de 4-40 µm, siendo más numerosos en las piezas con menor temperatura de sinterización. Sin embargo, el tamaño medio de poro se mantiene alrededor de 9-10 µm para ambas temperaturas.

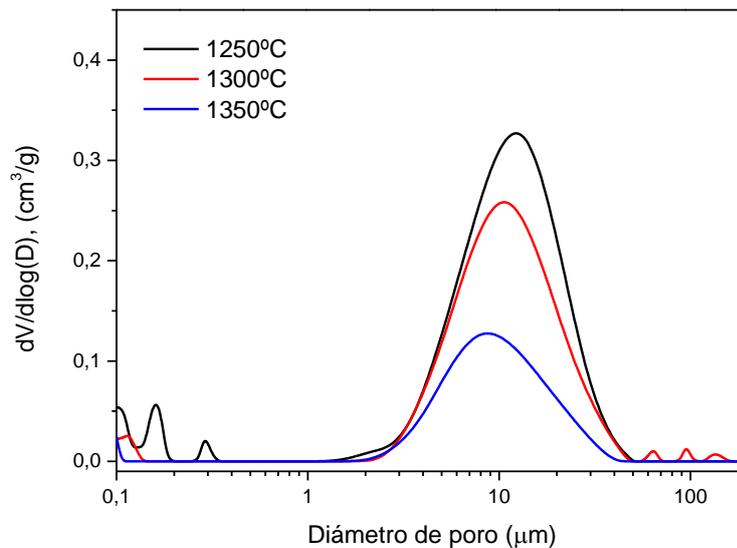


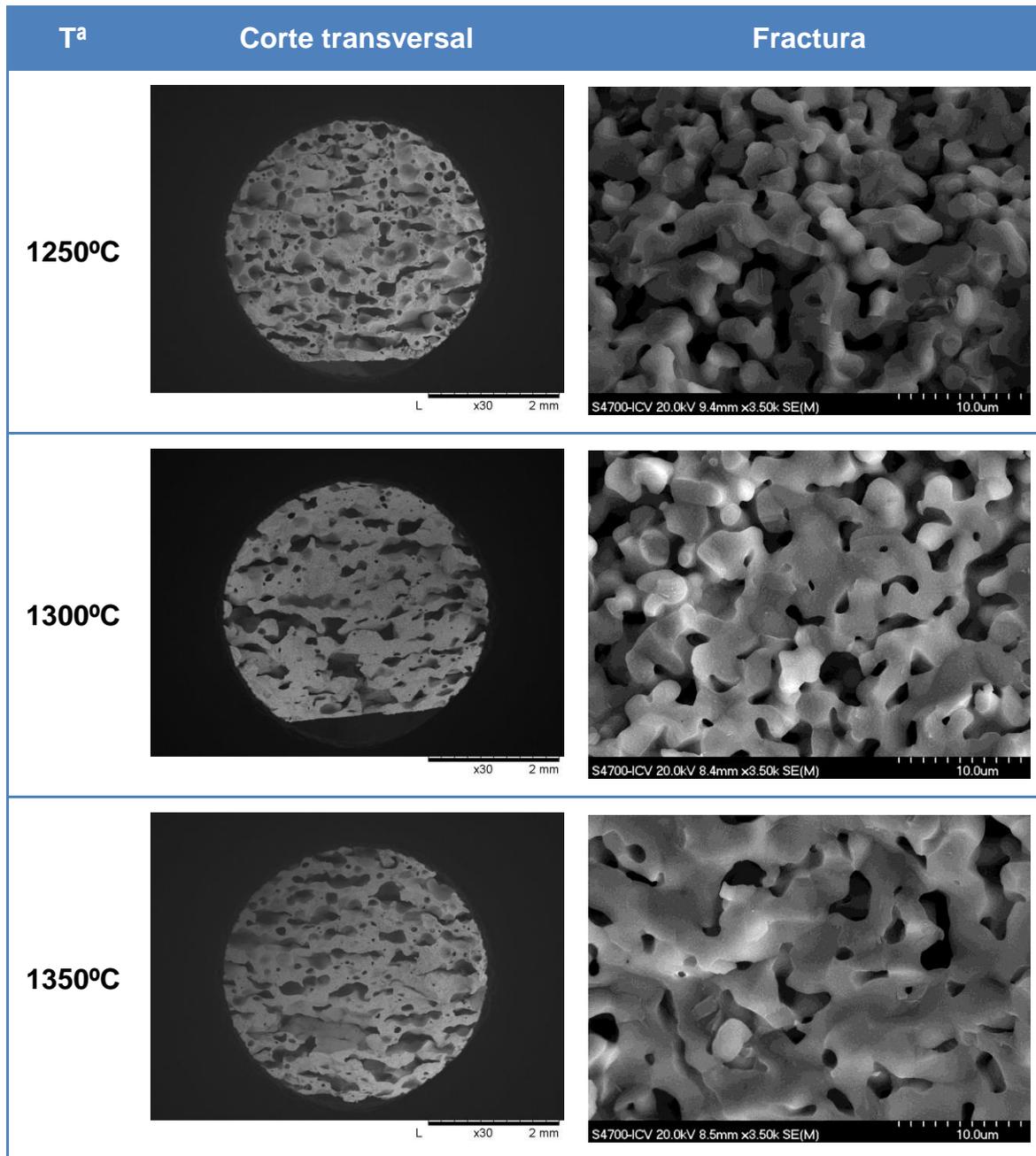
Figura 5.15 Distribución del tamaño de los poros determinada por porosimetría de Hg en piezas de HA sinterizadas a 1250 y 1350°C.

La tabla 5.31 recoge las micrografías a baja magnificación de un corte transversal pulido, y una fractura fresca a alta magnificación, de las piezas sinterizadas a las tres temperaturas. En ellas se observa como la población de macroporos con tamaños comprendidos entre los 4-40 μm que se parecían con facilidad, tanto en el corte transversal como en la fractura de las piezas, disminuye, mientras que los supra-macroporos aumentan no solo en cantidad, sino en tamaño. Las imágenes corroboran la coalescencia de poros de menor tamaño en otros mayores, provocada por el aumento de la temperatura de sinterización.

Otro aspecto importante de la estructura porosa de estas piezas, que puede observarse en las micrografías, es la conexión multidireccional que tienen los poros, con canales que pueden llegar a medir 100 μm , evitando así el estrangulamiento y permitiendo la formación de una red porosa. Esta red se forma en sentido vertical de la pieza, pero debido a la coalescencia de los poros se presentan un alargamiento direccionado hacia los laterales. El gran tamaño de estos poros y su interconectividad son favorables para aplicaciones biomédica permitiendo el paso de fluidos además de ser aptos para una posible proliferación de células.

Por otra parte, las micrografías de la superficie de fractura evidencian la fractura frágil y transgranular de las piezas, así como la densificación de la muestra con el incremento de la temperatura de sinterización, ya que se induce al crecimiento de los granos de la HA.

Tabla 5.31 Micrografías del corte transversal pulido y la superficie de fractura de las piezas sinterizadas a 1250,1300 y 1350°C



El éxito de un implante de HA, ya sea poroso o denso, depende en gran medida del equilibrio entre los requerimientos de porosidad y propiedades mecánicas. La porosidad, ayuda a promover el crecimiento del tejido y el transporte de células, mientras que, las propiedades mecánicas proporcionan cierta resistencia a la estructura durante la etapa de regeneración. La figura 5.32, muestra la variación del esfuerzo de fractura (σ_f) para cada una de las muestras fabricadas. Se observa, un

ligero incremento con la temperatura de sinterización, que no llega a ser representativo debido a la gran dispersión de resultados. En consecuencia podemos decir que incrementar la temperatura de sinterización no modifica de manera significativa las propiedades del material poroso. Este leve incremento en la resistencia mecánica se debe a que la estructura porosa densifica más a medida que la sinterización se realiza a mayor temperatura.

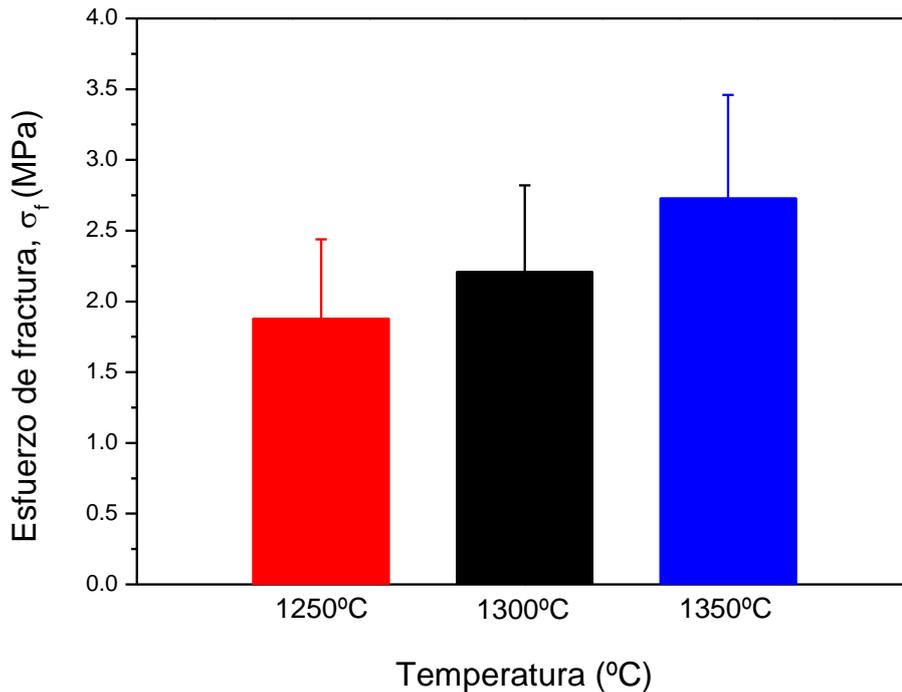


Figura 5.16 Variación del esfuerzo de fractura para muestras sinterizadas a diferentes temperaturas

Por otra parte, en la tabla 5.32, se muestra el esfuerzo de fractura junto con el porcentaje de supra-macroporosidad, a fin de observar la influencia de los poros en las propiedades mecánicas de la muestra. En esta comparativa, se busca ver el efecto de este tipo de porosidad en las propiedades mecánicas de los materiales, ya que es la porosidad que predomina en las muestras.

Tabla 5.32 Valores de esfuerzo de fractura y supra-macroporosidad

T^a (°C)	P_{Total} (%)	$P_{supra-macro}$ (%)	σ_f (MPa)
1250	65	42	1,88± 0,6
1300	62	48	2,21±0,6
1350	57	49	2,73±0,7

Los poros son considerados defectos que actúan como concentradores de esfuerzo dentro de la estructura de un material. Es de esperar, que al contar con un tamaño de poros mayor, la pieza sea capaz de soportar menos carga. Esto no es lo que pareciera observarse, ya que su resistencia mecánica aumenta (aunque sea poco) a pesar de que la proporción de poros de gran tamaño sea mayor, pero domina el hecho de que la porosidad total es menor. Esto sugiere que dichos poros están funcionando como disipadores de energía, lo cual ayuda a que el material sea capaz de soportar mayor carga sin fallar catastróficamente. La grieta en lugar de propagarse catastróficamente, es fragmentada en más grietas que no alcanzan el tamaño crítico.

Un incremento del 8%, aproximadamente, representa un cambio del esfuerzo de fractura de 1,88 hasta 2,73 MPa, para las muestras 1250 y 1350°C, respectivamente. Nuevamente, la macroporosidad dentro de una pieza representa un punto de mayor influencia dentro de las propiedades mecánicas que exhibe un material.

La tabla 5.33, se encuentran los parámetros de Weibull, determinados siguiendo al norma ENV 843-5 [9]. La figura 5.17 muestra cómo se ajusta el esfuerzo de fractura con la distribución de Weibull. Se observa que el módulo de Weibull, m , aumenta cuando disminuye la porosidad total de las muestras. El módulo de Weibull obtenido se encuentra dentro del rango reportado en la bibliografía consultada [10].

Tabla 5.33 Modulo de Weibull y esfuerzo de fractura para cada una de las T^a de sinterización

T ^a (°C)	Modulo de Weibull, m	Esfuerzo de fractura característico, σ_0 (MPa)
1250	3,63	2,08
1300	3,96	2,43
1350	4,42	3,00

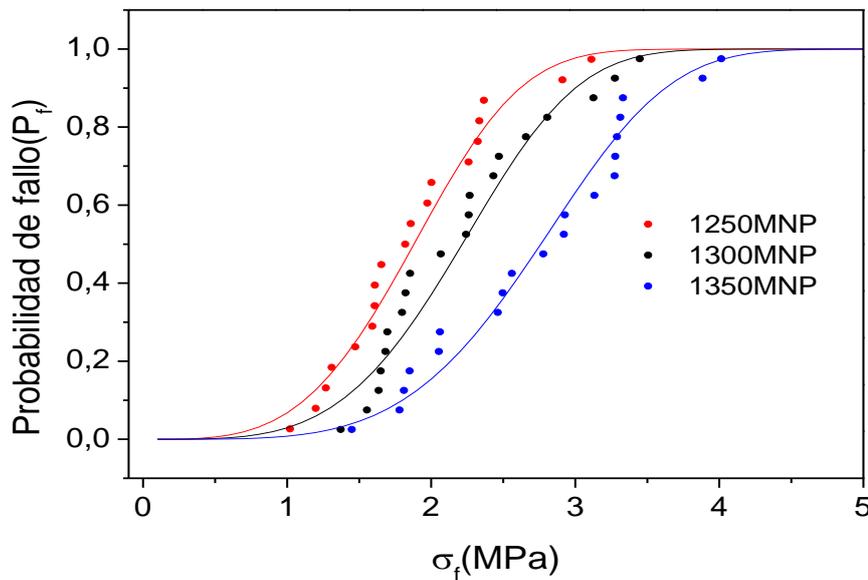


Figura 5.17 Distribución de Weibull para muestras sinterizadas a diferentes temperaturas

5.5 Electrocatalizadores de Ni-YSZ

Los resultados obtenidos en los sistemas anteriores se han transferido a las suspensiones de Ni-YSZ. En este sistema, se han formulado suspensiones estables con un 10% en volumen de contenido en sólidos, donde el sólido tiene una composición de 50/50% en volumen de Ni/YSZ. Se ha utilizado como dispersante un 1% en peso de D-3005 a $9 < \text{pH} < 10$, y se han acotado las variables del proceso de la forma siguiente:

- Concentración 4MC: 8-12 g/L
- Concentración BA: 0-25% en peso
- Temperatura: 60°C

Del mismo modo que con las suspensiones de Ti e HA, se estudió la reología de las suspensiones con diferentes adiciones de 4MC y BA, con objeto de evaluar el efecto de los aditivos en el proceso de homogeneización y colado (η_{∞} y η_{100s-1}) y en la gelificación (η_0). El procedimiento para preparar las suspensiones es el mismo que describe el diagrama de flujo de la figura 5.4. En la figura 5.18 se muestra la variación de la viscosidad con la cizalla para suspensiones con una misma concentración de 4MC (10 g/L) y diferentes adiciones de BA (0-25% en peso). En la gráfica se observa un comportamiento similar para todas las suspensiones, que corresponde a un comportamiento pseudoplástico, ya que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla.

Se comprueba también que la viscosidad disminuye al aumentar el contenido en BA, con respecto a la suspensión sin formador de poro. Pero sobre todo la adición de BA acrecienta el comportamiento plástico de la suspensión. El cambio de comportamiento es más acusado que en el caso del Ti y la HA (figura 5.7 y 5.11, respectivamente).

Las suspensiones se denominarán de igual forma que en el capítulo anterior, haciendo referencia a la concentración de 4MC, la cantidad de BA, teniendo en cuenta que la temperatura de gelificación en todos los ensayos es la misma: 60°C. De esta forma la suspensión 10-15, es una suspensión de Ni-YSZ con 10 g/L de 4MC y 15% en peso de BA.

Los parámetros característicos de la reología de estas suspensiones, aproximados mediante el modelo de Cross o determinados experimentalmente, están resumidos en la tabla 5.34. Los valores ponen de manifiesto el aumento de la viscosidad en reposo (η_0), y la disminución de la viscosidad a alta cizalla (η_{∞}) y la viscosidad de referencia del colado (η_{100s-1}). En este sistema se podrán fabricar también estructuras porosas sin comprometer la viscosidad de colado y homogeneización de la suspensión. La disminución de la viscosidad se debe al mismo efecto físico que en casos anteriores, la reducción de la componente electrostática de estabilización por adición de una sal como el BA, y con ello a la reducción del volumen de exclusión de agua, que permite un mejor flujo de la suspensión y un mayor grado de empaquetamiento [7].

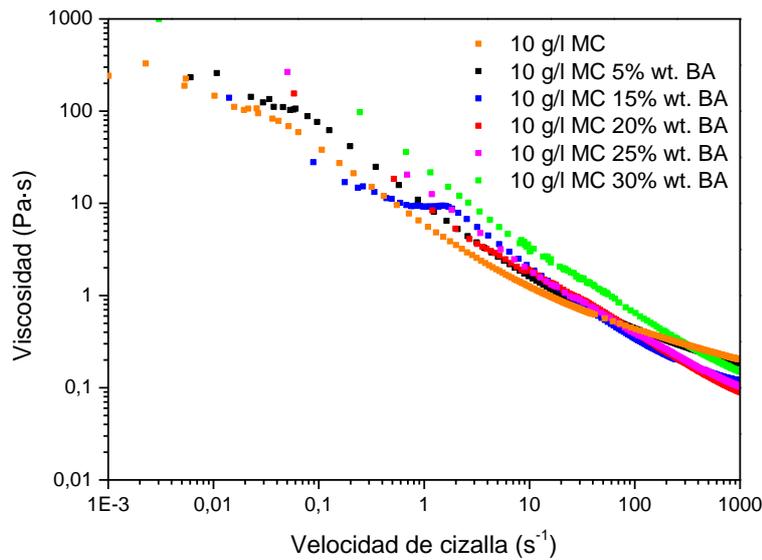


Figura 5.18 Viscosidad vs velocidad de cizalla de suspensiones de Ni-YSZ con 10g/l de MC y diferentes adiciones de BA

En la tabla 5.34 se han incluido los parámetros característicos de suspensiones de Ti e HA formuladas con concentraciones similares de 4MC y BA. La comparación entre estos valores evidencian lo que se observa en las gráficas de las figuras 5.7 y 5.11, las suspensiones de Ni-YSZ tienen el comportamiento pseudoplástico más acusado cuando se incorpora 10 g/L de 4MC, con viscosidades en reposo (η_0) mayores en varios ordenes de magnitud y valores similares en viscosidades a alta cizalla (η_∞) y viscosidades referencia para colado ($\eta_{100s^{-1}}$). La presencia de BA acrecienta el comportamiento pseudoplástico de todas las suspensiones, aumenta η_0 y hace disminuir η_∞ y $\eta_{100s^{-1}}$. En base a los resultados recogidos en el estudio de las suspensiones de Ti e HA, las suspensiones de Ni-YSZ con una concentración de 10 g/L de 4MC, tienen una reología suficientemente alta en reposo (200-550 Pa s) como para retener el gas de la descomposición de BA, y una reología moderada tanto para una cizalla de 100 s^{-1} (350-650 mPa s), como para alta cizalla ($< 150\text{ mPa s}$). Son por tanto adecuadas para el conformado por colado por vertido en molde de silicona y no presentan problemas de homogeneización.

Tabla 5.34 Parámetros reológicos de las suspensiones Ni-YSZ con diferentes formulaciones, y de suspensiones parejas en concentración de 4MC y BA de Ti (tablas 5.2 y 5.10) y HA (tablas 5.3 y 5.24)

Formula	Ni-YSZ			HA			Ti		
	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	η_{100s-1} (mPa·s)	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	η_{100s-1} (mPa·s)	η_0 (Pa·s)	η_∞ (mPa·s)	η_{100s-1} (mPa·s)
10-0	196,10	149	433	75,60	171	352	0,90	108	458
10-5	215,16	143	438		--			--	
10-15	183,51	84	352		--		1,32	344	166
10-20	235,56	76	405	18,91	23	211	1,72	355	179
10-25	322,57	43	395		--		--	539	646
10-30	567,00	56	646		--			--	

Los materiales conformados por gelificación a partir de las suspensiones de Ni-YSZ, se sinterizaron según el ciclo térmico estudiado por Gonzalo-Juan y col. [2]. El tratamiento térmico es un ciclo combinado, que favorece la oxidación superficial del Ni material, para acompañar la sinterización del Ni-NiO con la YSZ, y así preservar la morfología filiforme del metal. Durante el enfriamiento, se reduce la capa superficial de NiO formada sobre el Ni, introduciendo un palier de 1 hora en atmosfera reductora (N_2/H_2). A diferencia del ciclo utilizado en la publicación de referencia, en nuestro caso se ha reducido la temperatura de reducción de 800 a 690°C, para hacer efectiva la percolación de una estructura consolidada de Ni-NiO en la estructura del electrocatalizador, antes de proceder a la reducción. La figura 5.19 muestra las microscopías de estos materiales sinterizados con ciclos combinados similares y diferentes temperaturas de reducción: 800°C (a) y 690°C (b). En ellas se observa como la reducción a 800°C, resulta demasiado temprana, ya que todavía hay faltas puntuales de consolidación de la estructura del Ni-NiO. La reducción del NiO a Ni provoca en esos puntos la formación de “gotas” de Ni, debido a la fluencia del Ni y a la baja mojabilidad de Ni en la YSZ [2]. Estos defectos de sinterización provocan la pérdida de conectividad de la estructura metálica final, y con ello la conductividad eléctrica de la pieza. La reducción a 690°C palia estos defectos y permite que la estructura del Ni percole a lo largo/ancho de la pieza al mantener su morfología filiforme.

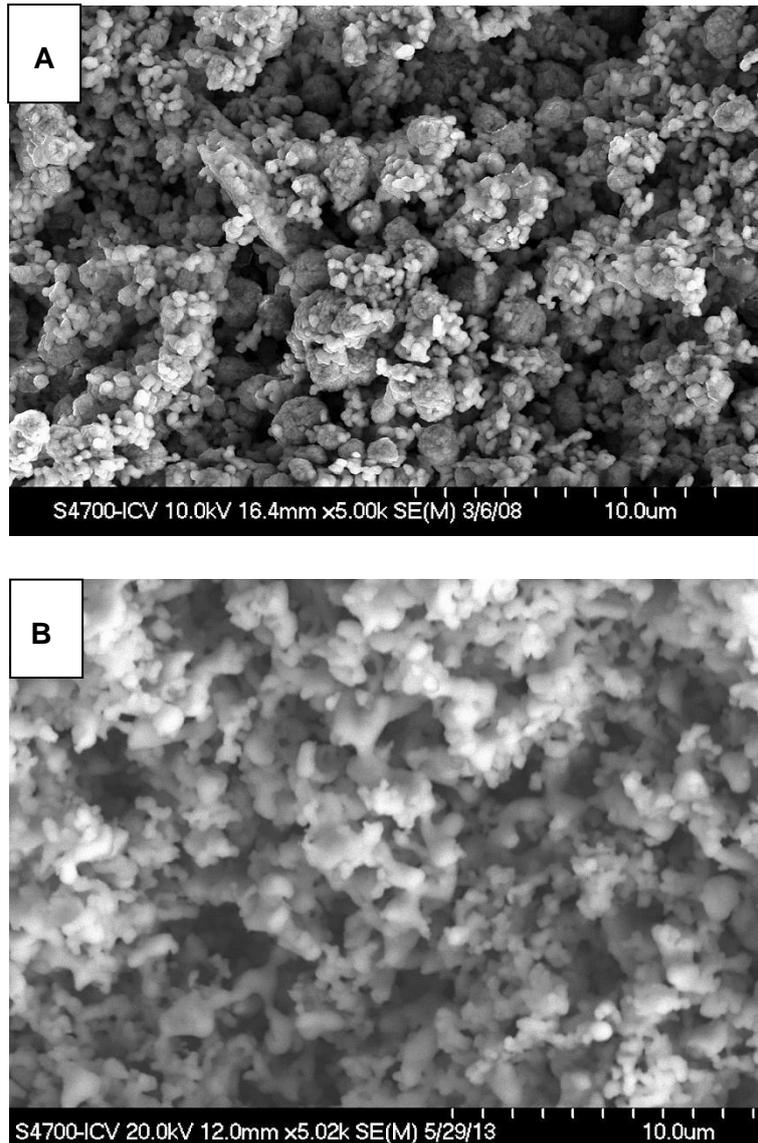


Figura 5.19 Microscopias de un cermet de Ni-YSZ reducido a 800°C (a) y 690°C (b).

En las microestructuras, y en general en los materiales sinterizados se aprecia la porosidad de estos materiales. En la tabla 5.35 se muestra la caracterización de porosidad de los materiales con diferentes concentraciones de 4MC (8,10 y 12 g/L). Las densidad calculadas a partir de las medidas geométricas, y por tanto la porosidad total, están dentro del margen de error, y por tanto pueden considerarse similares. Los valores de porosidad cerrada, determinados por picnometría de Helio, y de la micro, meso-porosidad, determinados por adsorción-desorción de N_2 , son también similares. En consecuencia, la incorporación de 4MC a la formulación de la suspensión no afecta a la densidad/porosidad de las muestras. La elevada porosidad (59-61%) de estos materiales se debe al bajo grado de empaquetamiento máximo de las suspensiones

Ni/YSZ con concentraciones del 10% en volumen, estabilizadas sin 4MC, que es tan solo del 15%, y la densidad en verde de estos materiales que es ~30% (figura 5.3 y tabla 5.1).

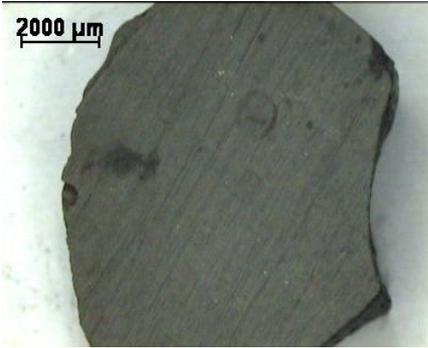
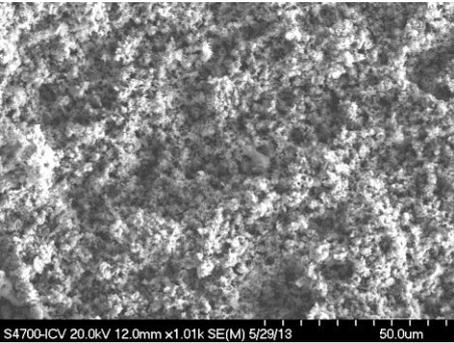
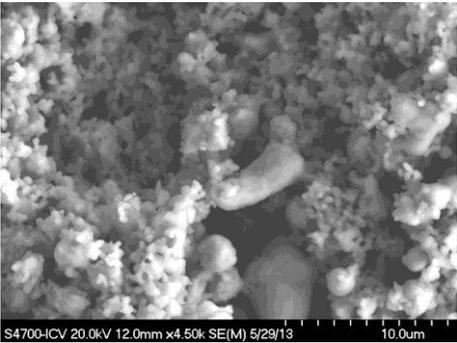
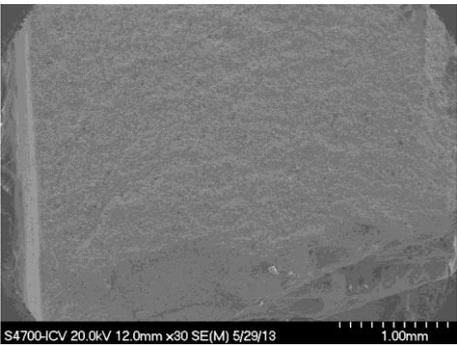
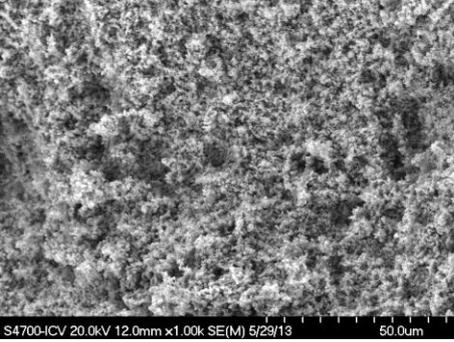
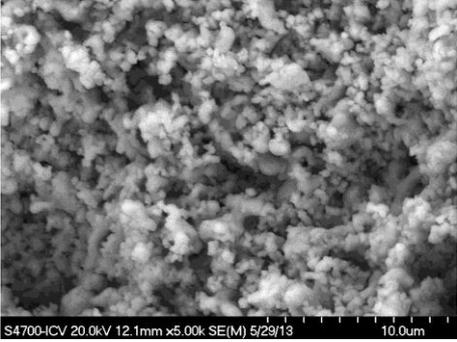
Tabla 5.35 Caracterización de porosidades de muestras de Ni-YSZ con diferentes adiciones de 4MC

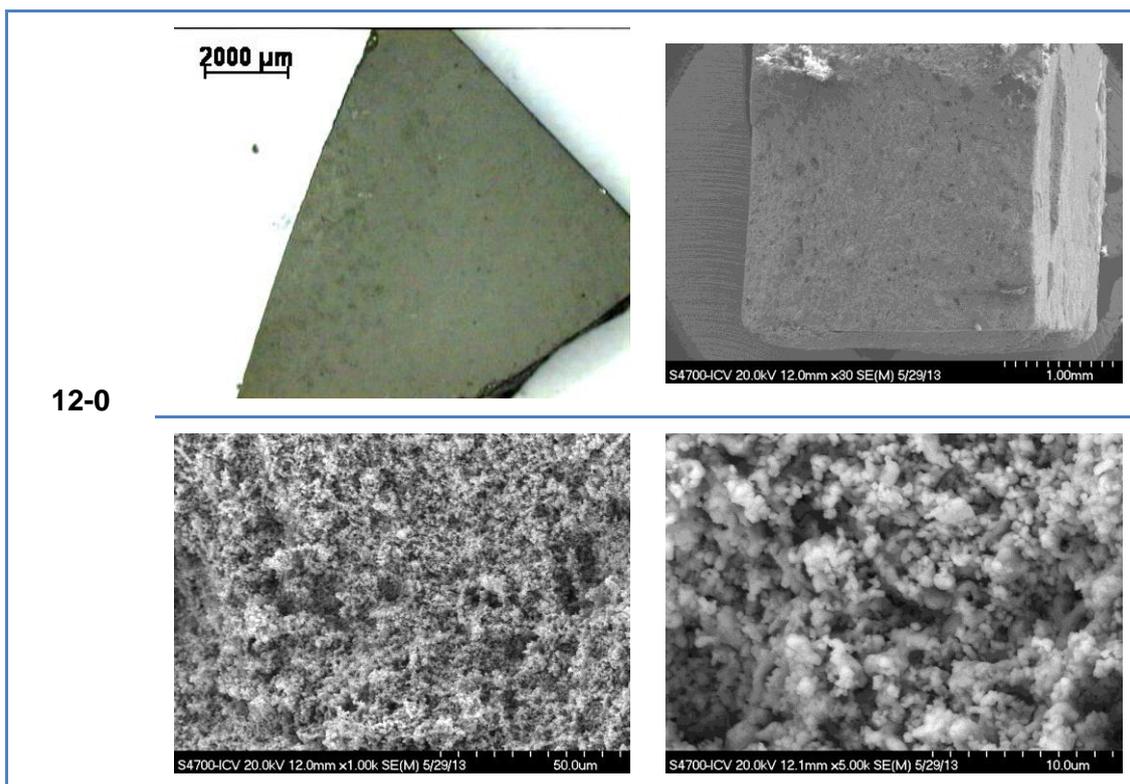
4MC (g/L)	P _{Total} ± 2	P _{cerrada}	P _{abierta}	P _{micro-meso} (<50 nm)	P _{macro} (>50 nm)
8	60%	4,5%	55,5%	0,2%	55,3%
10	59%	4,5%	54,5%	0,3%	54,2%
12	61%	4,5%	56,5%	0,3%	56,2%

* determinada por medida geométrica, considerando la densidad determinada por la regla de las mezclas a partir de las densidades teóricas de Ni y YSZ para la composición 50/50 Ni/YSZ; Los errores en la densidad total se han maximizado para igualarlos con los errores cometidos al determinar la porosidad de las piezas porosas, ya son piezas en algunos casos muy irregulares debido a la supra-macroporsidad superficial.

La tabla 5.36 muestra los resultados del análisis macro y microestructural de los materiales sinterizados. Las fotografías y las micrografías muestran piezas macroscópicamente densas, mientras que a mayores magnificaciones se puede observar la macroporosidad de los materiales que en todos los casos es inferior a las 100 µm. Aparentemente las fases están homogénea y uniformemente distribuidas en todos los materiales.

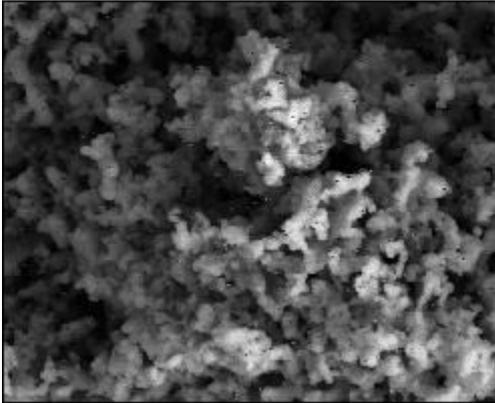
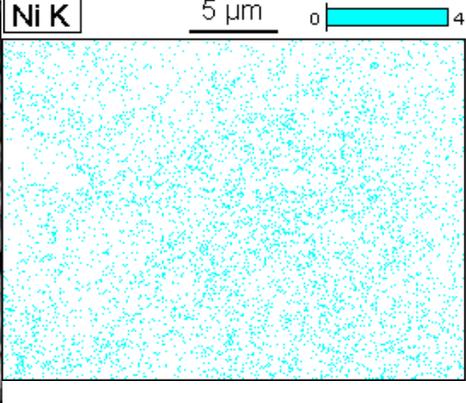
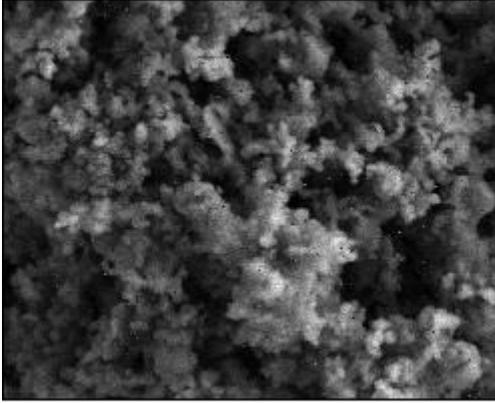
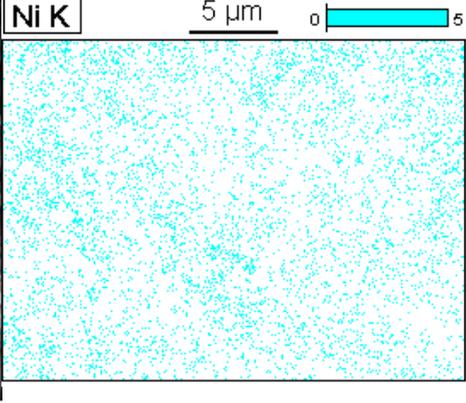
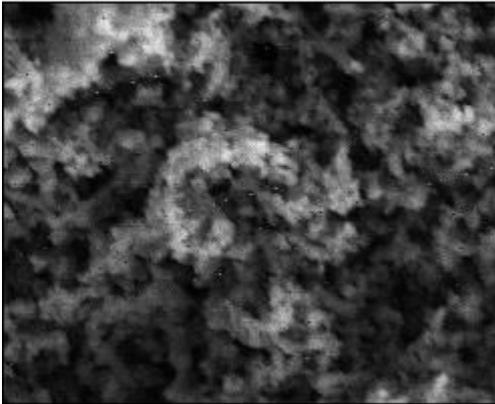
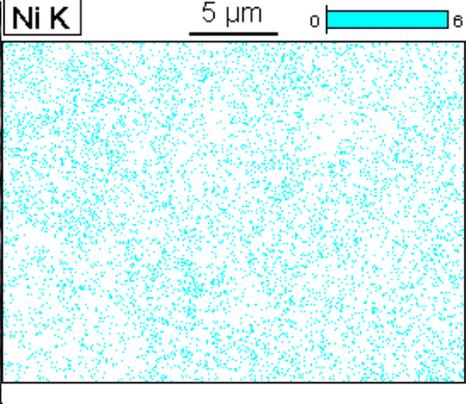
Tabla 5.36 Caracterización de muestras de Ni-YSZ con diferentes concentraciones de 4MC

Fórmula	Fotografías y Microscopías	
8-0		
		
10-0		
		



En la tabla 5.37 se recogen las micrografías y un *mapping* de Ni de estos tres materiales. En todos ellos se observa la buena distribución de la fase metálica en la microestructura del material, validando el proceso de conformado y fabricación de estas piezas.

Tabla 5.37 Microscopías y mapeos de cada una de las adiciones de 4MC

Fórmula	Fotografías y Microscopías	
8-0		
10-0		
12-0		

De igual forma se ha analizado la porosidad de los materiales obtenidos a partir de suspensiones con una concentración de 10 g/L de 4MC y diferentes cantidades de BA. En la tabla 5.38 se recoge los resultados de este estudio de porosidades. La porosidad

abierta aumenta con la cantidad de BA. Sin embargo, la macroporosidad (<200 μm), determinada por porosimetría de Hg, disminuye a medida que aumenta la cantidad de BA. La evolución de la porosidad de los materiales Ni-YSZ con la cantidad de BA incorporada a la suspensión, sigue una tendencia similar a la porosidad de los materiales de HA. La macroporosidad coalesce pasando a ser supra-macroporosidad (>200 μm).

Tabla 5.38 Evaluación de la porosidad de materiales Ni-YSZ en función de la cantidad de BA

Formulación	P _{Total} ± 2	P _{cerrada}	P _{abierta}	P _{micro-meso} (<50 nm)	P _{macro} (<200 μm)	P _{supra-macro} (>200 μm)
10-0	59%		54,5%		55,3%	
10-5	69%		64,5%		58,5%	5,8%
10-15	75%	4,5%	70,5%	0,2-0,3%	51,8%	18,5%
10-20	76%		71,5%		41,4%	29,9%
10-25	78%		73,5%		38,9%	34,4%
10-30	73%		68,5%		35,3%	33,0%

La distribución del tamaño de poro representada en la gráfica de la figura 5.20, evidencia la evolución de la macroporosidad tanto en volumen como en tamaño. La macroporosidad de los materiales con 0-15% de BA tiene un tamaño de 0,7-0,8 μm , mientras que la de los materiales con 20-30% de BA disminuye ligeramente a 0,5-0,6 μm , apoyando la teoría de la coalescencia de poros.

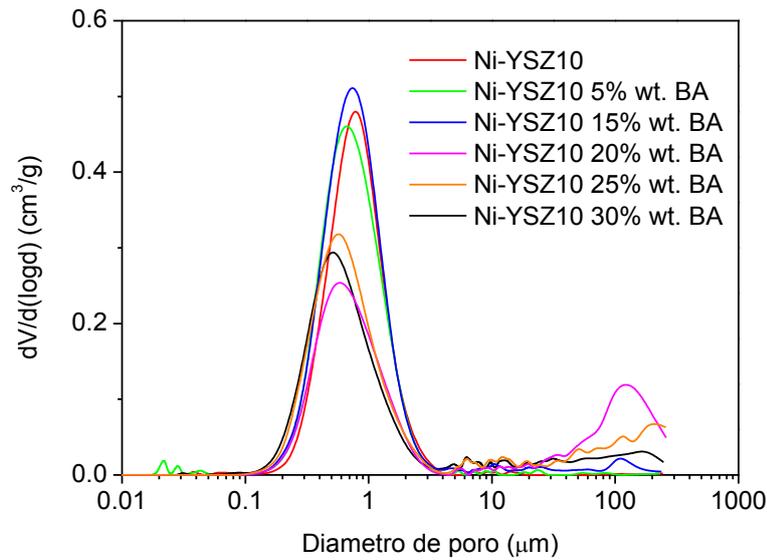
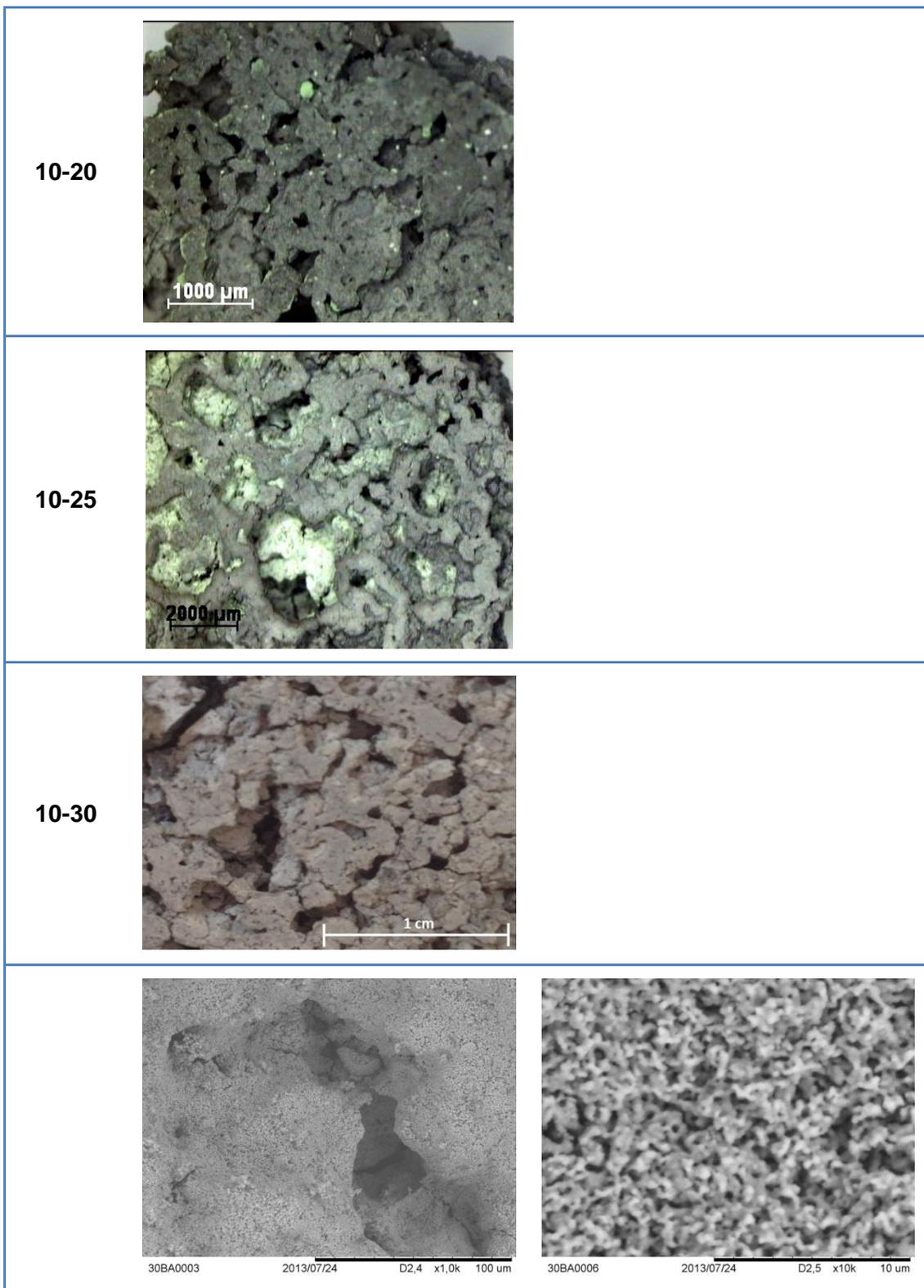


Figura 5.20 Distribución de tamaño de poros medido por porosimetría de mercurio

La tabla 5.39 muestran las micrografías de los materiales con las diferentes adiciones de BA añadidas, 5, 20, 25 y 30% en peso del contenido en sólidos. En esta tabla se observa la buena distribución de las fases con las diferentes adiciones de gelificante, así como el aumento del tamaño de los poros a medida que aumenta la cantidad de BA adicionada a la suspensión.

Tabla 5.39 Microscopías de los materiales de Ni-YSZ con las diferentes adiciones de BA adicionadas

Formula	Lupa	Microscopia SEM
10-5		



5.5.1 Propiedades eléctricas

Los materiales Ni-YSZ son ánodos de pilas de combustibles de óxidos sólidos (SOFC). Entre otros materiales, estas pilas están compuestas por cerámicos que necesitan operar a altas temperaturas para que sus componentes tengan las propiedades eléctricas y electroquímicas adecuadas. En concreto, el material del ánodo va a estar sometido al ambiente del combustible, lo que unido a una alta temperatura de operación podrá producir importantes modificaciones en sus propiedades estructurales y de transporte. Su función principal es la de catalizar la reacción de oxidación del combustible requiriendo la presencia de conducción electrónica para favorecer el proceso [11].

Por ello, con objeto de comprobar la funcionalidad de estos materiales, se ha medido su conductividad eléctrica mediante el método de cuatro puntas en corriente continua desarrollado en el capítulo de técnicas experimentales.

La caracterización eléctrica de este tipo de materiales incluye una fase de electroado, en el que las muestras pasan por un tratamiento térmico en aire siguiendo el ciclo que aparece en la figura 5.21.

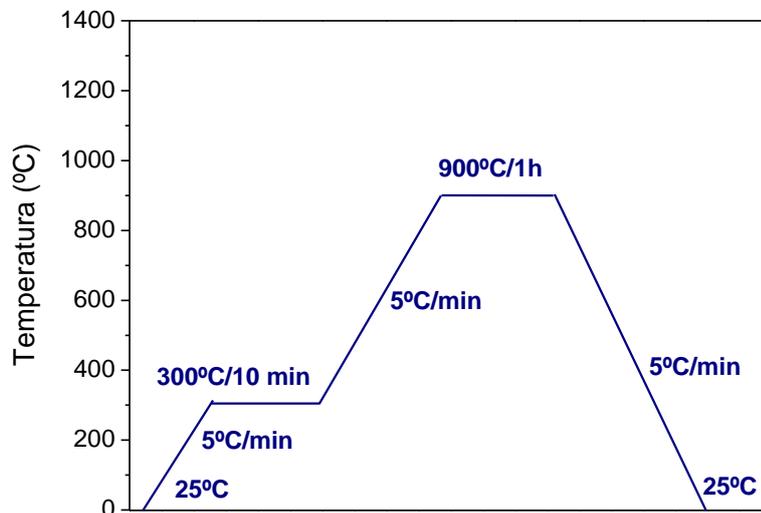


Figura 5.21 Ciclo de electroado de los materiales Ni-YSZ

Se determinó la conductividad eléctrica de materiales con diferentes cantidades de 4MC (8, 10 y 12 g/L), y materiales con 10 g/L de 4MC y diferentes cantidades de formador de poro. En la figura 5.22 se muestran los resultados de los materiales con

diferentes cantidades de 4MC. En todos los casos se observa una disminución de la conductividad eléctrica con la temperatura. Este comportamiento es típico de materiales conductores como los metales (en nuestro caso Ni). Otro aspecto importante a señalar es el incremento de los valores de conductividad, a medida que aumenta la cantidad de 4MC adicionada (de 8 a 12g/l). Sin embargo, en los valores de densidad/porosidad de estos materiales (tabla 5.35) no se observan diferencias apreciables, por lo que los valores de conductividad no dependen de la porosidad del material. A la temperatura de operación de este tipo de pilas (800°C), los valores de conductividad pasan de 87 a 115 S/cm con 8 y 12 g/L de 4MC, respectivamente, lo que sin duda está relacionado con una mejor percolación del Ni en la microestructura del material. Este hecho indicaría, que como en materiales anteriores, el incremento de 4MC propicia una mejor distribución de las fases.

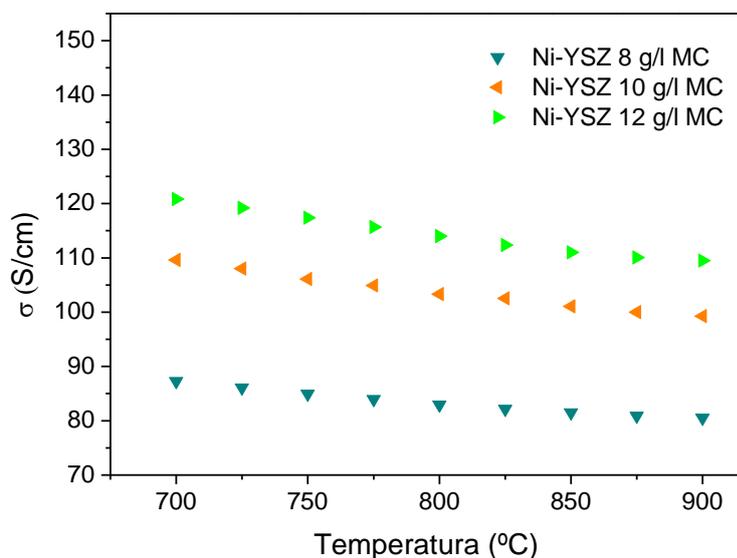


Figura 5.22 Conductividad eléctrica de materiales de Ni-YSZ en función de la concentración de 4MC

En la figura 5.24 se muestran los resultados obtenidos del estudio de la conductividad eléctrica de los materiales preparados con suspensiones con 10 g/L de 4MC y cantidades de BA entre 5 y 30%. En la gráfica se observa la misma evolución de la conductividad con la temperatura, es decir, a medida que aumenta la temperatura los valores de conductividad son menores (comportamiento de un conductor metálico). Los resultados identifican dos tipos de microestructuras, los materiales con cantidad de BA <15% y >15%, corroborando los resultados obtenidos en el análisis de la porosidad (figura 5.20 y tabla 5.38) y la caracterización macroscópica (tabla 5.39). En

líneas generales se comprueba como a medida que se adiciona una mayor cantidad de BA los valores de conductividad bajan, de 125 a 45 S/cm. Esto puede deberse al considerable aumento de la supra-macroporosidad (tabla 5.38), que reduce el número de caminos de Ni percolado.

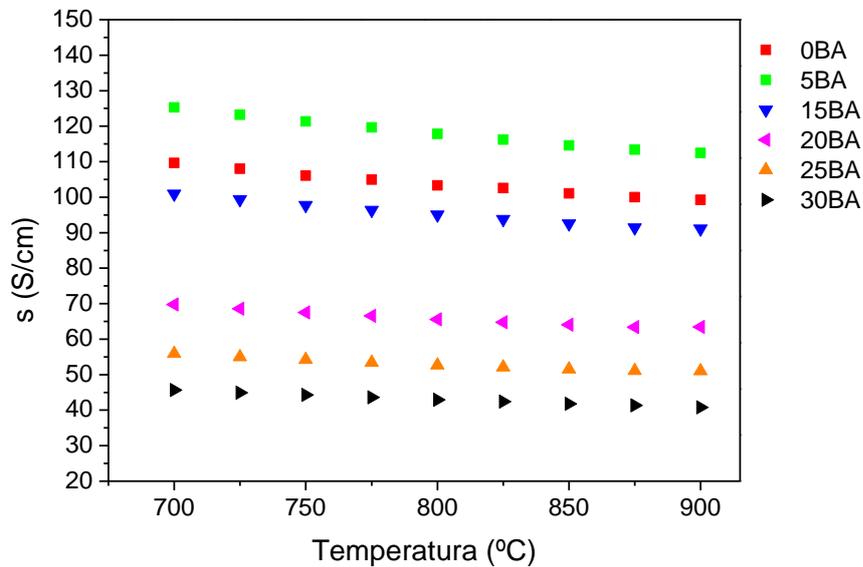


Figura 5.23 Conductividad eléctrica de materiales de Ni-YSZ con 10 g/l de 4MC y diferentes adiciones de BA

En la figura 5.25 se muestra la relación existente entre los valores de conductividad obtenidos en cada una de las muestras a una temperatura de 800°C, y la supra-macroporosidad, evidenciando la evolución similar de ambos parámetros. Los resultados de conductividad obtenidos no están lejos de los referenciados en bibliografía, ya que según Skarmoutsos y col. [12], la conductividad de un cermet de Ni-YSZ con un 40% en volumen de fase metálica y un 20% de porosidad tiene a 900°C una conductividad de 1317 S/cm. Valor que se reduce a más de la mitad (651 S/cm) cuando se incrementa la porosidad a 40%. Si bien la cantidad de metal en las estructuras procesadas por gelificación es superior (50%), la porosidad del material también lo es. De hecho la porosidad abierta de estos materiales alcanza un 70%, siendo un 30-33% porosidad con un tamaño superior a las 200 μm .

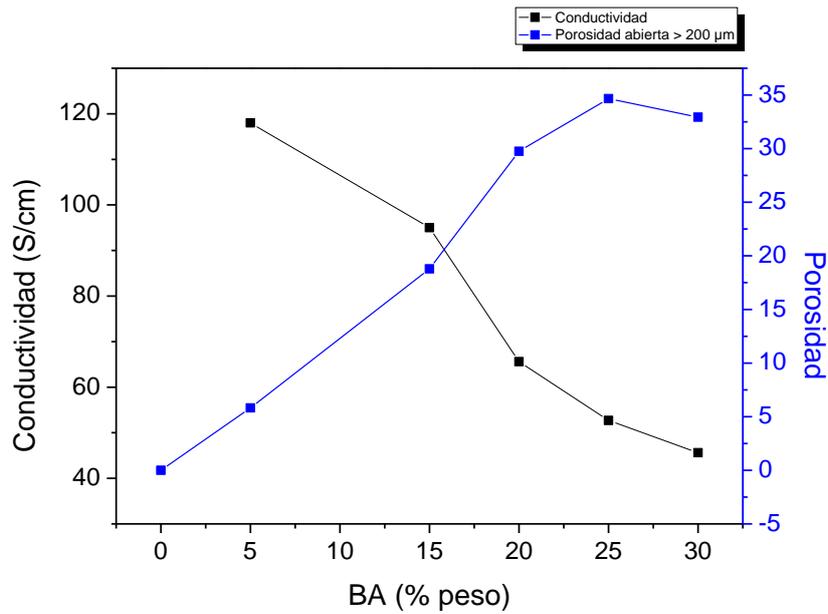


Figura 5.24 Relación de la conductividad con la porosidad supra-macro

Por último el material con 10 g/L de 4MC y 30% de BA ha sido sometido a un ensayo de ciclado. Se ha realizado un análisis similar al reproducido en la figura 5.24 hasta alcanzar los 20 ciclos, testando así la durabilidad del material más poroso. En la figura 5.25 se muestra el resultado del ciclado. A medida que aumenta el número de ciclos, los valores de conductividad van bajando hasta estabilizarse. Esta degradación puede deberse a la formación de grietas durante el análisis lo que conlleva un número menor de caminos de níquel percolado.

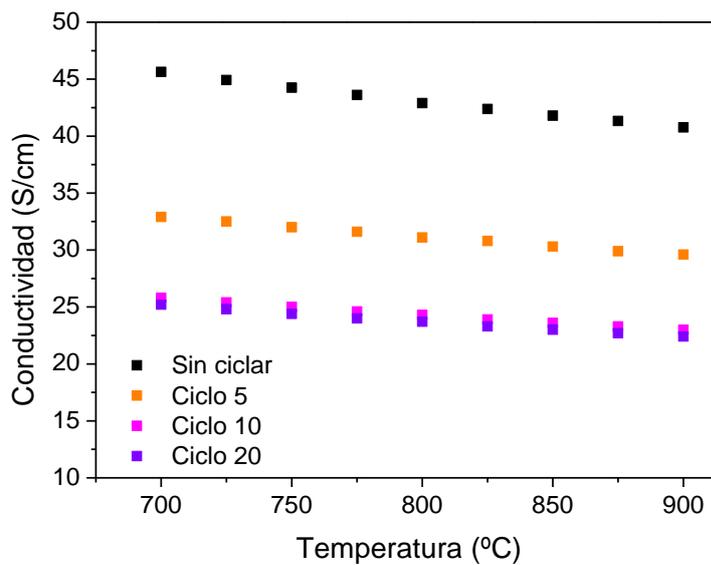


Figura 5.25 Ciclado de la muestra Ni-YSZ con un 30% wt de BA

En la figura 5.27 se muestran los difractogramas de rayos X de la muestra con un 30% en peso de BA analizada tras un solo ciclo, y las fases presentes tras 20 ciclos, observando que las fases obtenidas en ambos materiales son las mismas. Las fases presentes corresponden en ambos casos, con Ni (JCPDS 00-004-0850) y con la YSZ (JCPDS 00-030-1468). También aparece el pico asociado al platino (JCPDS 00-004-0802), ya que estas muestras se analizaron después de la medida de la conductividad eléctrica, y contenían restos del platino utilizado para electroladarlas. Estos resultados prueban que ninguna fase evoluciona durante el ciclado, por lo que la bajada de la conductividad se debe solo a motivos estructurales.

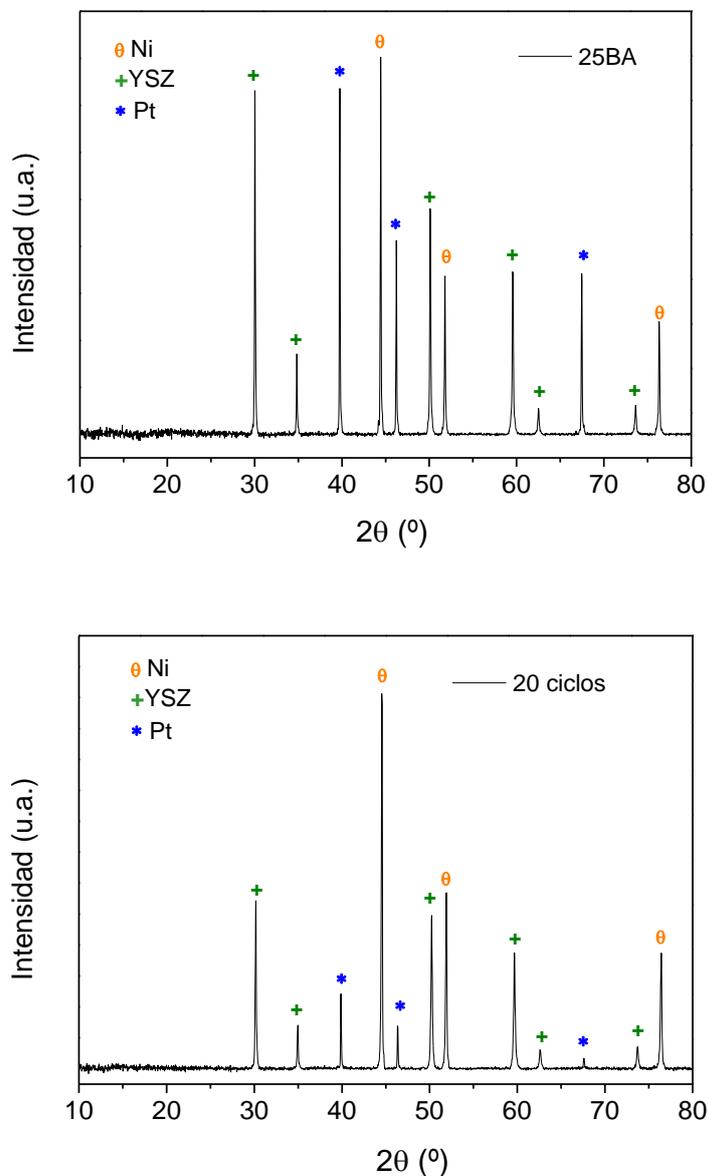


Figura 5.26 Difractogramas de una muestra de Ni-YSZ con 10g/l de 4MC y un 30% en peso de BA después de un ciclo y después de 20 ciclos.

Referencias

- [1] R. Bayer and M. Knarr, “Thermal precipitation or gelling behaviour of dissolved methylcellulose (MC) derivatives—Behaviour in water and influence on the extrusion of ceramic pastes. Part 1: Fundamentals of MC-derivatives,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 5, pp. 1007–1018, 2012.
- [2] I. Gonzalo-Juan, B. Ferrari, M. T. Colomer, and a. J. Sánchez-Herencia, “Colloidal processing and sintering of porous percolative Ni-YSZ layers,” *J. Memb. Sci.*, vol. 352, no. 1–2, pp. 55–62, 2010.
- [3] J. P. Dixon, *BMDP Statical Software. Manual*. Berkeley: University of California Press, 1988.
- [4] N. A. S. Draper, *Applied Regression Analysis*. Wiley. New York, 1981.
- [5] J. A. Lewis, “Colloidal processing of ceramics.,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 2341–2359, 2000.
- [6] R. García Das Neves, “Procesamiento de polvos de Ti mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas,” Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [7] J. A. Escribano Quintana, “Diseño de microestructuras complejas metal-cerámica en base hierro por procesamiento coloidal en agua,” Universidad Autónoma de Madrid, 2014.
- [8] P. Parente, B. Savoini, B. Ferrari, M. a. Monge, R. Pareja, and a. J. Sanchez-Herencia, “Effect of highly dispersed yttria addition on thermal stability of hydroxyapatite,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 2, pp. 864–869, 2013.
- [9] *Norma Europea Experimental ENV. Cerámicas técnicas y avanzadas. Cerámicas Monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Análisis estadístico*. 1996.
- [10] J. Cordell, M. Vogl, and A. Wagone, “The influence of micropore size on the mechanical properties of bulk hydroxiapatite and hydroxyapatite scaffolds,” *J. Mechan. behiov. bio. mat.*, vol. 2, pp. 560–570, 2009.
- [11] D. Perez Coll, “Materiales conductores mixtos para pilas de combustible de óxidos sólidos,” 2014.

- [12] D. Skarmoutsos, F. Tietz, and P. Nikolopoulos, "Structure-Property Relationships of Ni/YSZ and Ni/(YSZ+TiO₂) Cermets," 2001.

CAPÍTULO 6

***Gelificantes con interacción
específica con la partícula***

6 Gelificantes con interacción específica con la partícula

En el capítulo anterior se ha estudiado la sinergia de las partículas y la MC en las suspensiones durante el conformado de polvos con diferentes características morfológicas (tamaño y densidad). La MC utilizada como aditivo de proceso y gelificante en los capítulos previos no tiene carga, es un polímero incapaz de ionizarse (tabla 2.2). En contraposición a la MC, en este último capítulo de resultados, el objetivo es explorar el efecto que produce en el conformado el uso de gelificantes capaces de ionizarse en el medio de suspensión, y en consecuencia, capaces de interactuar electrostática y químicamente con las partículas. De hecho, en este supuesto partimos de la premisa de que al adicionar un gelificante ionizable a una suspensión dispersa de partículas estabilizadas mediante un mecanismo electrostático o electroestérico, estaremos propiciando la formación de puentes de hidrógeno o, cuanto menos, interacciones de atracción por Van der Waals de ambas especies cargadas en el seno de la suspensión: gelificante-partícula o gelificante-estabilizante-partícula.

Para este estudio, se han considerado dos tipos de gelificantes: otro derivado de la celulosa con elevada fuerza de gel (la carboximetilcelulosa, CMC) y la gelatina (GN), aplicados a dos técnicas de conformado, respectivamente, el moldeo robotizado y la deposición electroforética (EPD).

Durante la gelificación tanto, la MC como la CMC polimerizan por activación térmica a $T < 100^{\circ}\text{C}$, mientras que la GN lo hace a $T < 15^{\circ}\text{C}$. Los gelificantes forman un entramado polimérico que inmoviliza las partículas y conforma la pieza. Sin embargo, la interacción electrostática entre el gelificante y la partícula estabilizada (en el caso de la CMC y la GN) varía el anclaje de la misma a la red del gel. El dibujo de la figura 6.1 esquematiza el proceso de gelificación de la MC y el anclaje gel-partícula que ocurre en la suspensión cuando se utiliza CMC o GN como aditivo gelificante.

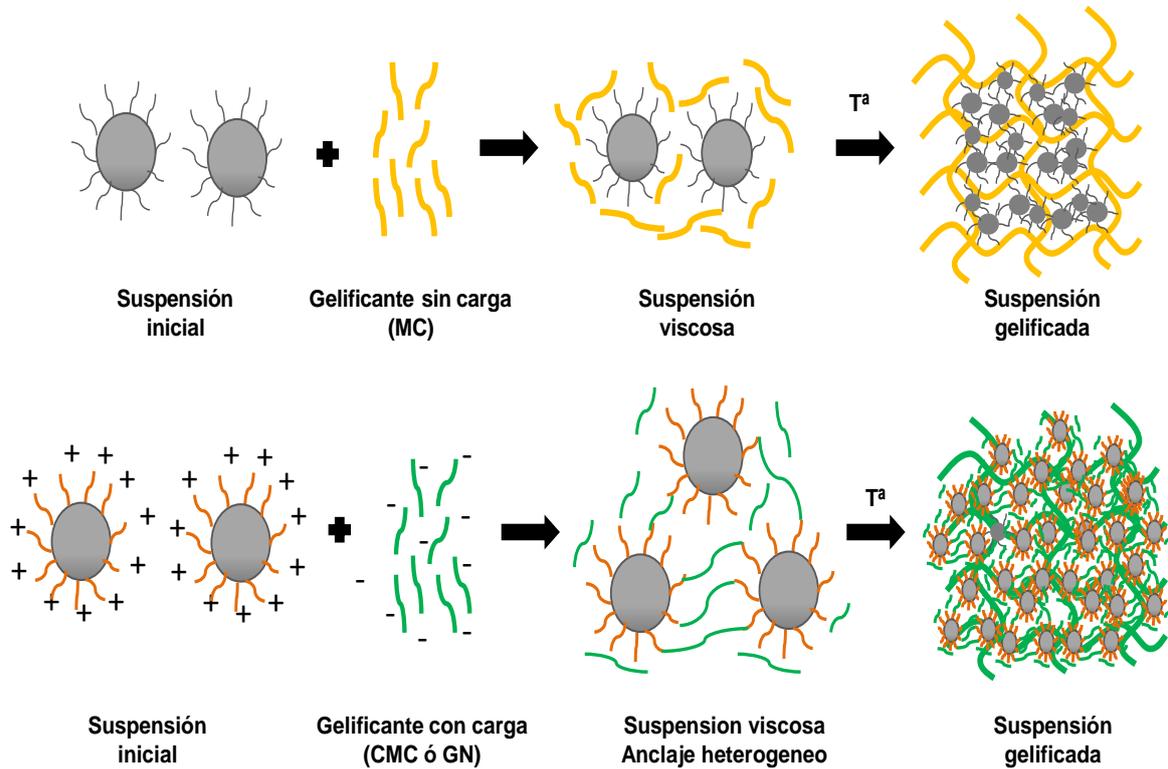


Figura 6.1 Esquema de la suspensión con MC y CMC como gelificante

6.1 Adición de gelificantes con interacción específica con la partícula en tintas de Ti para Moldeo Robotizado

Como se avanzó en la introducción, los derivados de la celulosa con mayor fuerza de gel son la MC y la CMC (tabla 2.2). La sustitución química de la cadena principal de celulosa (DS/MS) depende del grado medio de sustitución (DS) y del grado de sustitución molar (MS). Así, el grado medio de sustitución indica el número de grupos hidroxilos eterificados en una unidad de anhidroglucosa, pudiendo tomar valores entre 0 y 3 ya que esta unidad de repetición de la celulosa contiene tres grupos OH reactivos. Por otro lado, el grado de sustitución molar cuantifica el número promedio de alquilos, pudiendo llegar a valores por encima de 3 debido a una posible oligomerización de los óxidos correspondientes a partir del grupo OH de al lado.

La sustitución en ambas cadenas les confiere una naturaleza diferente, que va a determinar el tipo de interacción que tienen con las partículas estabilizadas en la suspensión. La MC es un polímero sin carga que desarrolla un mecanismo puramente físico de espesamiento plástico de la suspensión, tal y como muestra la reología de las diferentes suspensiones formuladas en el capítulo anterior. Sin embargo, la CMC es

un polímero con grupos funcionales carboxilo, que en el rango de pH neutro-básico ($\text{pH} > 7$) está deprotonado, y por tanto cargado negativamente.

El sistema objeto de estudio en este apartado es una suspensión de Ti estabilizada con PEI, cuya adsorción se caracterizó en el apartado 3.2.1 del capítulo de resultados de esta memoria. Esta dispersión proporciona las condiciones óptimas de estabilidad y empaquetamiento para el Ti (tabla 3.6). La figura 3.5 muestra como el PEI adsorbido en la superficie de las partículas de Ti en el rango pH 7-8 se encuentra protonado, alcanzando la suspensión un PZ positivo de 30-40 mV. Por ello, al adicionar CMC a una suspensión dispersa de partículas estabilizadas con PEI, estaremos promoviendo la interacción entre ambos aditivos.

Para adecuar la viscosidad de estas tintas a este método de procesamiento es necesario la adición de diferentes dispersantes, binders o agentes gelificantes. Siamak y colaboradores utilizaron en varios trabajos la carboximetilcelulosa como aditivo de proceso para conseguir una adecuada viscosidad, estudiaron la influencia de diferentes adiciones así como de aditivos con viscosidades diferentes [1], [2]. No obstante, a efectos comparativos, en este estudio se ha trabajado con los dos gelificantes: MC y CMC. Además, debido a las fortísimas restricciones de pseudoplasticidad de las pastas utilizadas en moldeo robotizado, para conseguir las propiedades viscoelásticas óptimas de la tinta, se han añadido gelificantes de dos viscosidades diferentes, 4.000 y 40.000 cP (mPa s). De esta forma se compararan 4 tipos de aditivos 4MC, 40MC, 4CMC y 40CMC.

Así, se prepararon suspensiones estables de partículas de Ti en agua con un contenido en sólidos del 50% en volumen. El dispersante utilizado es PEI al 1% en peso adicionado a pH 7-8, y respecto a los gelificantes se consideraron adiciones de 20-80 g/L de 4MC, 40MC, 4CMC y 40CMC. La viscosidad en disolución de los gelificantes determina su límite de solubilidad. Por ello, la elevada viscosidad de alguno de los gelificantes propuestos determina también el protocolo de preparación de la suspensión, que varía con respecto al utilizado en el capítulo anterior. En este trabajo el gelificante se adiciona en polvo tras la molienda de la suspensión, en una mezcladora con bolas de circona entre 600-1000 r.p.m, tal y como se describe en el apartado de procedimiento experimental 2.2.5. De esta forma en la preparación de la suspensión se ha llegado a una solución de compromiso, en la que se ha primado la incorporación de una concentración elevada de partículas, que permita procesar para alcanzar la máxima densidad en verde; dejando para una segunda aproximación la

homogeneidad que proporcionaría la incorporación del gel disuelto en la suspensión frente a su adición en forma de polvo seco.

En este apartado se detallan los resultados obtenidos en el proceso de optimización de las tintas de Ti para moldeo robotizado con gelificantes. El primer estudio reológico se ha realizado sobre 4 tintas diferentes, todas ellas partiendo del mismo contenido en sólidos, 50% en volumen de Ti, y del dispersante, 1% en peso de PEI, y con las siguientes adiciones de agentes gelificantes: 80 g/l de los polímeros de baja viscosidad (4MC y 4CMC) y 50 g/l de los agentes gelificante con elevado peso molecular (40MC y 40CMC), por lo que las tintas finales tenían las siguientes composiciones:

- Suspensión de Ti al 50% vol + 1% PEI + 80 g/l de 4MC.
- Suspensión de Ti al 50% vol + 1% PEI + 80g/l de 4CMC.
- Suspensión de Ti al 50% vol + 1% PEI + 50g/l de 40MC.
- Suspensión de Ti al 50% vol + 1% PEI + 50g/l de 40CMC.

El ajuste previo de la cantidad de gelificante se ha realizado en base a la reología de las tintas, de forma que nos permitiera establecer una comparativa entre los cuatro aditivos. Así, las adiciones han sido seleccionadas en relación a la viscosidad característica de la disolución del gelificante (4.000 y 40.000 cP). En la preparación de tintas con CMC, hay que tener en cuenta que las adiciones del agente gelificante se hace en base a las adiciones de un ácido (en nuestro caso HNO_3), sobre una suspensión de Ti dispersada a pH 9.5, para ionizar el dispersante ($[\text{R-NH}_{x+1}]^+$) y el gelificante ($[\text{R-COO}]^-$), y formar así una estructura más fuerte.

La figura 6.2 muestra la evolución de la viscosidad de cada una de las tintas en función de la velocidad de cizalla. En todas ellas se observa un comportamiento pseudoplástico, es decir la viscosidad disminuye con la velocidad de cizalla. Todas presentan unos valores de viscosidad en reposo (η_0) muy elevados (>1000 Pa s), característicos de este tipo de tintas, verificando su alta estabilidad frente a la sedimentación. Con respecto al valor de viscosidad a alta cizalla (η_∞), valor determinante para evaluar la eficiencia del proceso de mezclado de esta suspensión, se han extrapolado valores <10 mPa s, por lo que las tintas no deberían presentar problemas de homogenización durante su preparación.

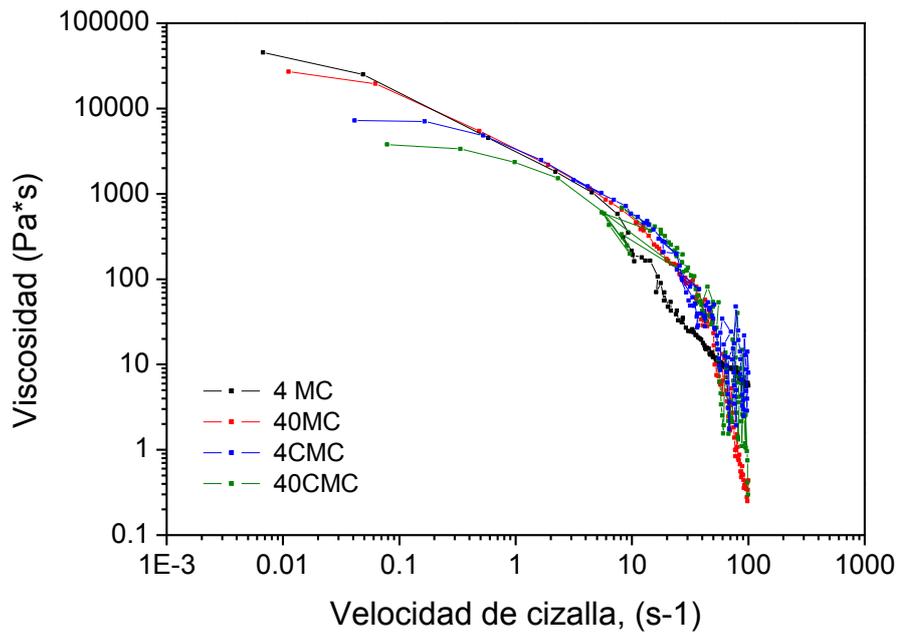


Figura 6.2 Viscosidad vs velocidad de cizalla

De igual modo, al relacionar la evolución de la viscosidad de la suspensión con el proceso de impresión, se puede decir que a alta cizalla todas las suspensiones tienen una baja viscosidad, lo que permite extruirlas con facilidad en la impresora. Pero, al observar más en detalle el tramo de baja cizalla de las tintas ($< 1 \text{ s}^{-1}$), se observan diferencias significativas entre ambos polímeros. Se comprueba como las tintas preparadas con MC presentan unos valores de viscosidad más altos que las tintas preparadas con CMC. Otra diferencia relevante en el comportamiento reológico de ambas tintas es que, si bien las tintas con CMC presentan valores de viscosidad menores a baja cizalla, también son más estables. Es decir, los valores de viscosidad se mantienen constantes en un rango extenso de velocidades de cizalla. Por ejemplo, en el rango de valores de cizalla de $0,05\text{-}1,5 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad de las tintas con 4MC y 40MC disminuye un orden de magnitud, de 25.000 a 1.500 Pa s, mientras que para 40CMC la viscosidad sólo varía de 3.500 a 1.500 Pa s. Según Siamak y colaboradores con una viscosidad en reposo alrededor de 1000 Pa·s [2] sería suficiente para asegurar una buena impresión de la tinta y una buena estabilidad en reposo, lo realmente importante es que esa viscosidad se mantenga con la cizalla, por lo que los valores de viscosidad obtenidos con la CMC también son adecuados para el conformado de estos materiales.

A pesar de las buenas condiciones reológicas de las suspensiones cuando se adiciona CMC, en el proceso de gelificación, la mejora de la estructuralidad de los andamios pasa por la selección del gelificante que otorgue a la suspensión una mayor fuerza de gel. Para determinar las propiedades viscoelásticas de ambos polímeros, y optimizar la cantidad adicionada, se han sometido las suspensiones preparadas con 40MC y 40CMC a un estudio térmico. Como ya se comentó en capítulos anteriores, estos polímeros entrecruzan a temperaturas próximas a los 50°C, y por tanto se ha evaluado la evolución del módulo elástico, G' y el módulo viscoso, G'' en un rango de temperaturas de 25 a 55°C.

La figura 6.3 muestra el resultado de los ensayos oscilatorios realizado aplicando torques entre 1 y 100 Pa con una frecuencia de 0,5 Hz. Los cambios en las propiedades viscoelásticas de las diferentes tintas durante el calentamiento, se han medido para varias adiciones (20-80 g/L) de cada gelificante, MC (gráfica a) y CMC (gráfica b). En el ajuste de las condiciones de ensayo se evaluaron diferentes torques, y se comprobó que al aplicar un torque demasiado bajo (~10 Pa) no se aprecian diferencias significativas entre el comportamiento viscoelástico de ambos polímeros, mientras que al aplicar esfuerzos demasiado altos (100 Pa) la estructura del gel formado se destruye. Por ello, los ensayos térmicos se realizaron aplicando un esfuerzo intermedio de 50 Pa para ambos casos.

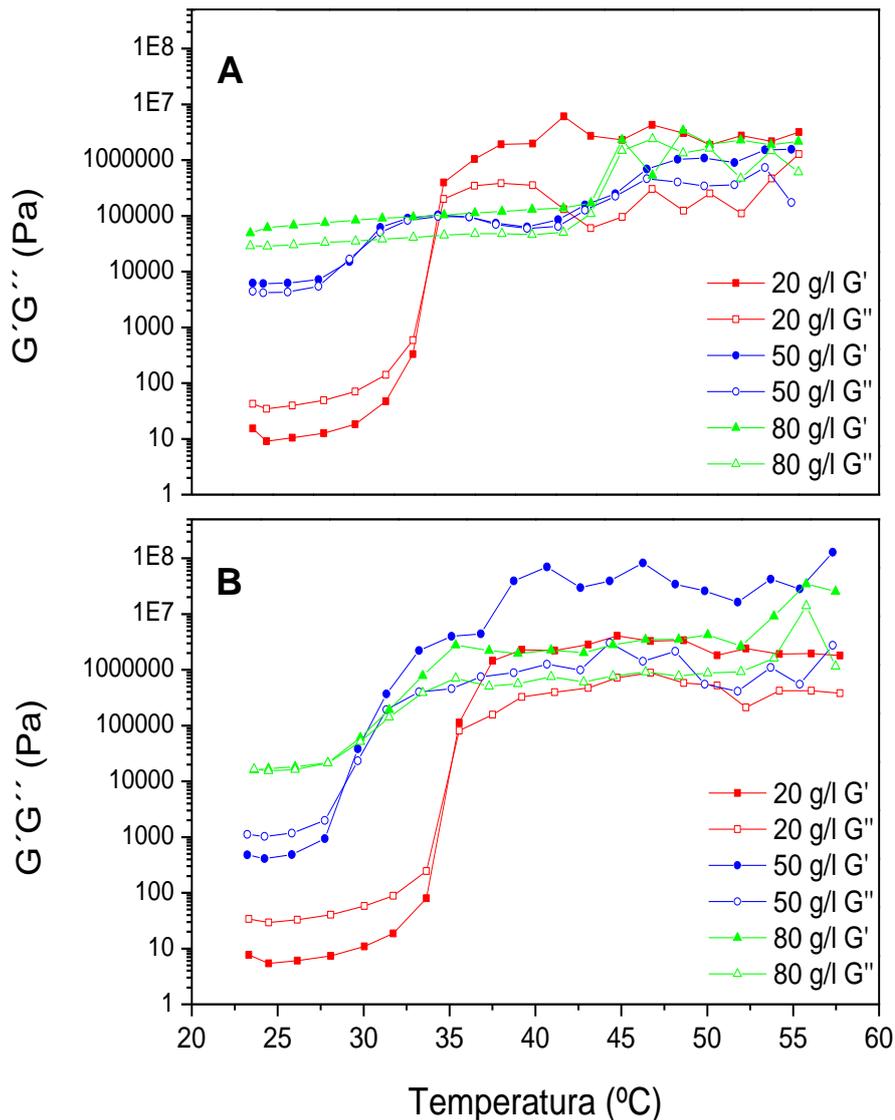


Figura 6.3 Propiedades viscoelásticas durante el calentamiento de tintas con diferentes adiciones de (a) 40MC y (b) 40CMC

En la gráfica (a) de la figura 6.3, que muestra los resultados para la adición de 40MC, se observa el cambio de un comportamiento líquido a viscoelástico de la suspensión al alcanzar una temperatura determinada. El cambio de comportamiento de la suspensión, es decir la gelificación, tiene lugar a una temperatura menor cuanto mayor es el contenido en aditivo. Así, con la adición de 20 g/L se observa un cambio notable en la viscosidad de la suspensión con la gelificación (G' varía en al menos tres órdenes de magnitud), que ocurre a $\sim 35^{\circ}\text{C}$. Mientras que las suspensiones con 50 y 80 g/L de 40MC, los valores de viscosidad de la suspensión son ya muy altos a temperatura ambiente, y G' y G'' no se cruzan, permaneciendo G' por encima de la G''

en todo el rango de temperaturas. El comportamiento reológico diferente de estas tintas demuestra que solo la suspensión con 0,2 g de 40MC gelifica a 35°C.

La siguiente gráfica en la figura 6.3 b) muestra el mismo estudio aplicado a la suspensión preparada con 40CMC. Los resultados son diferentes a los anteriores. En todos los casos se observa un cambio en la viscosidad de la suspensión, tanto mayor cuanto menor es la viscosidad a temperatura ambiente, es decir, cuanto menor es la cantidad de 40CMC adicionada. Esto indica la elevada efectividad del gel, que entrecruza formando una estructura fuerte aun cuando la cantidad adicionada es baja. También se observa el cruce del G' y G'' , que determina temperaturas de gelificación de 35°C, 30°C y <30°C, para adiciones de 20 g/l, 50 g/l y 80 g/l, respectivamente. Es decir, cuanto mayor es la cantidad de gel añadido menor es la temperatura de gelificación, evidenciando así la formación en todos los casos de un gel fuerte, que embebe las partículas de Ti dentro de su estructura reticulada.

En base al estudio de gelificación, se ha evaluado la evolución de G' y G'' en función de la frecuencia, aplicando un torque de 50 Pa para una temperatura de 40°C, es decir una vez superado el punto de gelificación. En la figura 6.4 se muestran los espectros mecánicos de tintas a las que se ha adicionado 50 g/L de 40MC y 40CMC. Comparando ambas tintas se observan claras diferencias. En primer lugar, tanto G' como G'' para la suspensión con 40MC, están un par de órdenes de magnitud por debajo de los módulos registrados para la suspensión con 40CMC, lo que demuestra que en esta última formulación, la suspensión tiene una mayor viscosidad y el gel una mayor consistencia. Por otro lado, la diferencia entre ambos módulos es notablemente mayor en el caso de la adición de 40CMC, lo que significa que el gel formado es mucho más fuerte. En consecuencia, podemos inferir que durante la gelificación de las suspensiones de Ti formuladas con la adición de 40CMC, se formará un gel más fuerte con una red reticulada que ancla las partículas de Ti a su estructura.

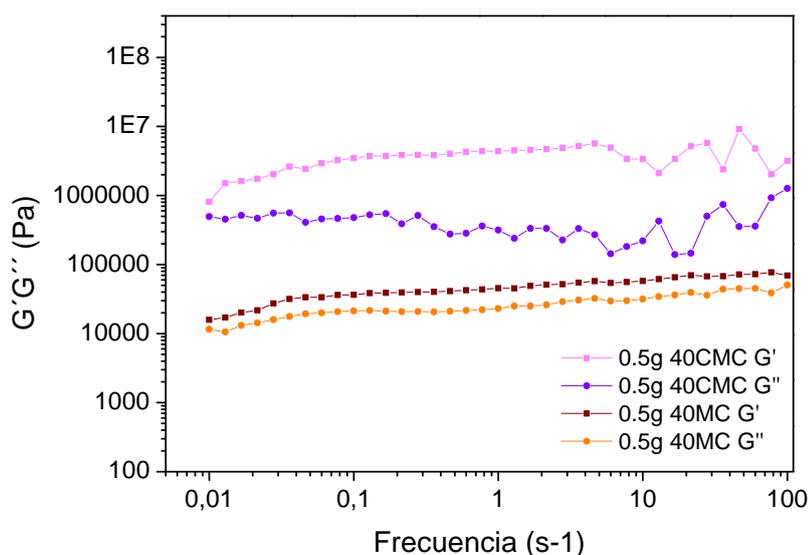


Figura 6.4 Módulo elástico y viscoso como una función de la frecuencia angular a la temperatura de gelificación (40°C) para ambos polímeros de elevado peso molecular

Al utilizar gelificantes de igual viscosidad, la mayor fuerza de gel que exhiben las suspensiones preparadas con 40CMC podría considerarse como la consecuencia del mayor grado de sinergia de partículas y gelificante, que a su vez se debe a la interacción específica entre aditivos (dispersante/gelificante). Estos resultados corroborarían, que si bien la gelificación de la 40MC se intensifica con la presencia de partículas y la mayor viscosidad del aditivo, la interacción entre los grupos funcionales cargados de la 40CMC y el PEI propicia la formación de una estructura mucho más rígida y estable.

Durante la impresión, la punta utilizada en este tipo de ensayos ha sido la punta cónica de plástico. Estas puntas facilitan la extrusión de la tinta, minimizando la presión necesaria para extruirla y, especialmente con el polvo de Ti que tiene un tamaño medio de 10 μm , facilitan el paso de posibles aglomerados. Esto permite que la salida de la tinta se realice de forma continua y facilita la fabricación de los andamios. Por otra parte, tal y como se describió en el apartado 2.2.5 del capítulo Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización, en todos los casos la impresión se realizó al aire, aplicando calor sobre la pieza impresa ($\sim 50^\circ\text{C}$) para forzar la gelificación de los aditivos.

En la figura 6.5 se muestran varios andamiajes fabricados con los polímeros, 40MC y 40CMC, en la cual se observa como las piezas fabricadas con 40MC no son capaces de mantener la forma ni soportar el peso de la estructura, cuando ésta toma una cierta altura. Mientras que los andamios procesados con 40CMC son estructuralmente más firmes, y las barras que forman el entramado de la estructura, no se deforman con tanta facilidad. Además, en el caso de utilizar 40CMC como gelificante, no aplicar calor sobre la pieza impresa provoca la contracción del andamio (tal y como muestra las fotos de la figura 6.5), en ningún caso la pérdida de estructuralidad o consistencia. Este hecho también demuestra la fuerte interacción que existe entre las partículas y la estructura del polímero. El anclaje de la partículas a la red del gelificante cuando está disuelto en la suspensión, hace que consoliden con él tras la impresión, bien adoptando la forma de una estructura aglomerada y desordenada (en ausencia de calor y por tanto de gelificación), o de una red ordenada de gel (cuando se le aplica calor y gelifica).

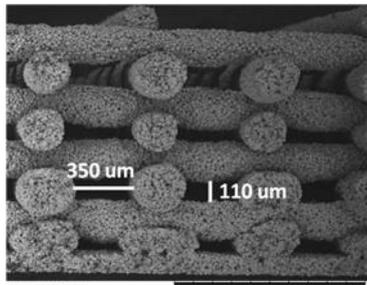
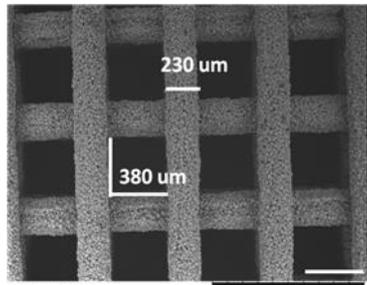
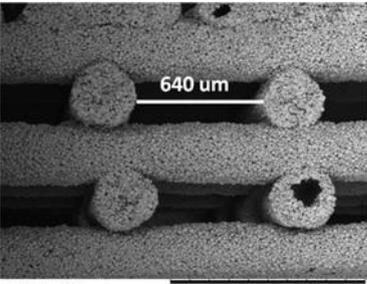
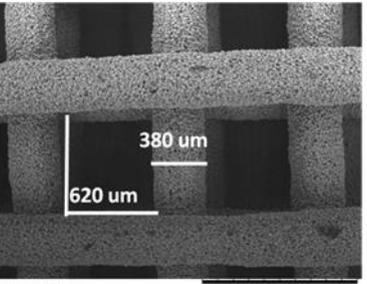
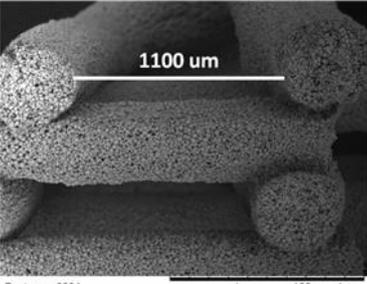
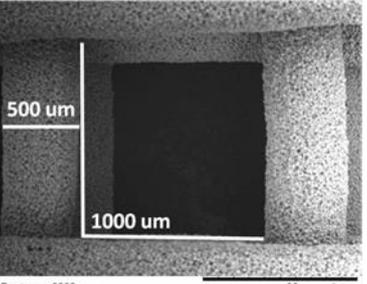


Figura 6.5 Andamiajes en verde con a) 40MC y b) 40CMC

Una vez seleccionado tanto el aditivo óptimo como su cantidad (50 g/L de CMC), se han fabricado diferentes andamiajes variando el diámetro de la punta de impresión y el espaciado entre barras del andamio. Se han estudiado tres diámetros de impresión diferentes: 250, 410 y 610 μm , y se han seleccionado diseños de CAD en los que los espaciados varían entre 380 y 1000 μm . En el diseño utilizado, el espaciado vertical entre capa y capa es siempre el mismo, un 20% del diámetro de la punta de impresión. Esta distancia ha sido previamente fijada, ya que debe existir un compromiso para que

la barra se soporte sobre otra barra de la capa inferior, sin llegar a deformarla. Tras un tratamiento térmico de 1100°C/ 30 min en ultra-alto vacío (figura 4.8 Dilatometría del polvo de titanio), los microestructura de los andamios fabricados se ha inspeccionado mediante MEB para determinar el tamaño de hueco y el diámetro real de las barras que conforman el andamio. La tabla 6.1 muestra las micrográficas de la superficie y del corte transversal de los andamios fabricados con un diámetro de barra de 250, 410 y 610 μm y un espaciado horizontal de 380, 600 y 1000 μm respectivamente.

Tabla 6.1 Micrográficas de andamios fabricados con diferentes puntas de impresión y diferentes espaciados horizontales

	Fractura	Superficie
<p>250 μm E380 μm</p>	 <p>Punta roja0005 E: 380um x100 1 mm</p>	 <p>Punta roja0004 E: 380um x80 1 mm</p>
<p>410 μm E600 μm</p>	 <p>Punta azul0004 E: 600um L x100 1 mm</p>	 <p>Punta azul0002 E: 600um x80 1 mm</p>
<p>610 μm 1000 μm</p>	 <p>Punta rosa0004 E: 1000um L x100 1 mm</p>	 <p>Punta rosa0002 E: 1000um x80 1 mm</p>

Como se puede apreciar en las micrografías de la tabla 6.1, la tinta optimizada permite fabricar correctamente los andamiajes, es decir, permite imprimir barras con forma cilíndrica, con un 20% de solapamiento vertical entre capas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el diseño tiene dos puntos débiles:

- los puntos de intersección entre barras, ya que un gran espaciado puede deformar el cilindro al no tener suficientes puntos de apoyo, por lo que hay que alcanzar un compromiso entre espaciado y puntos de apoyo, y
- la deformación de la primera capa, en donde la presión del equipo todavía no está plenamente ajustada (como se observa en la micrografía que muestra un diámetro de 250 μm con un espaciado de 380 μm).

En las micrografías de las muestras fabricadas con un diámetro de barra de 610 μm se observa como un gran espaciado (1000 μm) entre barras provoca su deformación en el vano, y ocasiona problemas a la hora de imprimir piezas con una determinada altura. En cambio, con los espaciados de 400 y 600 μm este defecto de impresión desaparece, conformando andamios sin deformación alguna en las barras. El análisis de los andamios indica que la impresión de la tinta optimizada, implementada con la gelificación térmica tras la impresión, no presenta problemas significativos para su extrusión a través de los diferentes diámetros de las boquillas inyectoras.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de moldeo robotizado fijados para cada uno de los andamios fabricados, y las dimensiones características determinadas por microscopía después de su sinterización. Como puede observarse, los andamios sufren una contracción dimensional coherente después del tratamiento térmico, es decir tanto en diámetro de barra como en espaciado.

Tabla 6.2 Parámetros de diseño fijados y obtenidos después del tratamiento térmico de sinterización

Parámetros de Diseño			Dimensiones del andamio sinterizado			Contracción
ϕ barra	Espaciado Horizontal	Espaciado Vertical	ϕ barra	Espaciado Horizontal	Espaciado Vertical	
250 μm	a) 380			350		8%
	b) 600	170	230	530	110	
	c) 800			720		
410 μm	a) 400			420		7.3%
	b) 600			640		
	c) 800	330	380	830	250	
	d) 900			970		
610 μm	a) 400			420		18%
	b) 600	490	500	690	350	
	c) 1000			1100		

El análisis microestructural de los andamios fabricados se ha completado con la caracterización de su porosidad. En la tabla 6.3 se muestran los espaciados horizontales (e_H) y verticales (e_V) de los andamios, junto con el diámetro de barra, y los resultados obtenidos de la caracterización de la porosidad y el contenido en oxígeno.

Tabla 6.3 Parámetros de diseño de los andamios y Caracterización de Porosidades

ϕ (μm)	e_H	e_V	ϕ (μm)	P_T (%)	P_c (%)	P_a (%)	$P_{\text{meso macro}}$ (%)	$P_{\text{supra macro}}$ (%)	O_2 (%)
410	a)400	330	410	66,16	14,89	62,66	23,15	39,51	0,91
410	b)600	330	410	77,50	14,51	74,00	23,75	50,25	1,38
410	c)800	330	410	80,90	14,88	77,40	23,99	53,41	3,55
250	b)600	170	250	77,44	13,49	73,94	18,23	55,71	0,81
610	b)600	490	610	75,40	14,40	71,90	24,59	47,31	2,85

En primer lugar los resultados obtenidos muestran que los andamios tienen una porosidad cerrada aproximada de $14,25\% \pm 0,75\%$, principalmente fruto del proceso de sinterización. Comparando los andamios con un diámetro de barra ($410\ \mu\text{m}$) y un espaciado vertical ($330\ \mu\text{m}$) similar, se observa como a medida que aumenta el espaciado horizontal, es decir, la distancia entre barras, la porosidad total es mayor.

Para caracterizar la porosidad macro-meso se han analizado estas muestras por porosimetría de mercurio (poros en el rango de $50\ \text{nm}$ hasta $100\ \mu\text{m}$), para calcular por diferencia con el valor de porosidad total, los poros de gran tamaño (>100 calculado por diferencia con el valor de porosidad total m). Respecto a los valores de porosimetría de mercurio obtenidos, comentar que las muestras que presentan el mismo diámetro de barra ($410\ \mu\text{m}$) presentan más o menos la misma porosidad (23%), si comparamos con una muestra con diámetros de barra más pequeño ($250\ \mu\text{m}$) se observa como esta cantidad se reduce al 18% , ocurriendo justamente lo contrario con diámetros de barra más grandes (los andamios con barras de $610\ \mu\text{m}$ tienen una porosidad en el rango macro-meso del 25%). Por último, los valores obtenidos por diferencia con la porosidad total del resto de porosidades, la porosidad supra-macro, revelan como para el mismo diámetro de barra, a medida que aumenta la distancia entre barras, la porosidad en este rango aumenta, dato esperado ya que estos valores están relacionados con la porosidad mayor de $100\ \mu\text{m}$.

Resumiendo los resultados del análisis de porosidades, la porosidad cerrada depende de las condiciones de sinterización. La porosidad en el rango meso-macro ($50\ \text{nm}$ - $100\ \mu\text{m}$) depende del diámetro de la punta de extrusión, aumentando la porosidad cuanto mayor es el diámetro de extrusión, es decir cuanto menor es la cizalla aplicada a la suspensión, mientras que la porosidad total corresponde al tipo de estructura diseñada, siendo mayor cuanto mayor es el espaciado entre barras del diseño CAD. Los datos obtenidos de la determinación del contenido en O_2 presentan una gran variabilidad, variando desde $0,81\%$ a $3,55\%$. El menor valor de contenido en O_2 coincide con el valor medido ($0,83\%$) para materiales de Ti procesados por colaje en molde de escayola a partir de suspensiones. Estos materiales presentan porosidades del $6,7\%$ (con porosidad cerrada de $4,3\%$). El contenido en O_2 no parece estar relacionado con ningún tipo de porosidad, sino más bien con los procesos intermedios de mezclado o aireación de la suspensión.

En la figura 6.6 se muestra la distribución de la porosidad en el rango que mide el porosímetro de mercurio, observándose una curva monomodal que se corresponde con un tamaño medio entre 4-7 μm . Esta porosidad se corrobora en las microscopías de la tabla 6.4 donde se muestran las microestructuras de las barras de los andamios diseñados con un mismo espaciado e impresos con diferentes puntas, comprobándose como a medida que el diámetro de barra aumenta, se obtiene una mayor porosidad en este rango. Las moderadas condiciones de sinterización resultan en una estructura muy porosa, donde se mezclan la porosidad cerrada y la mesoporosidad. Esta porosidad la definimos como porosidad de pared.

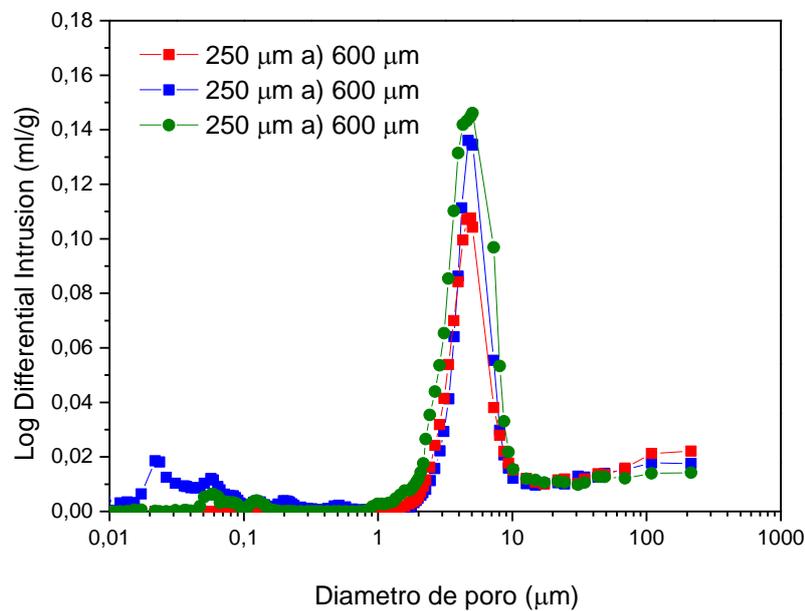
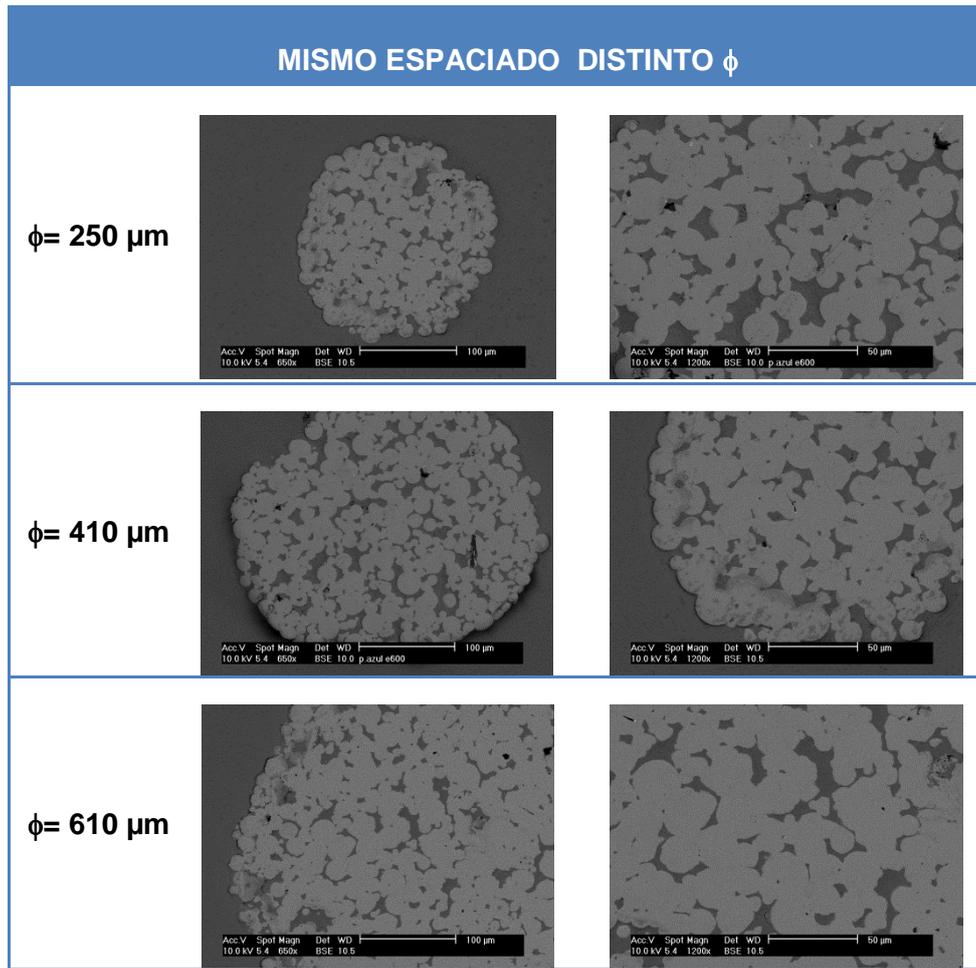


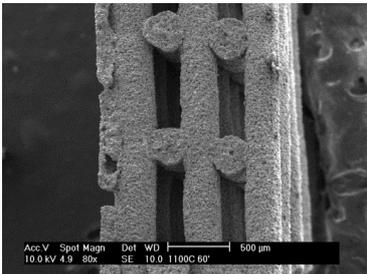
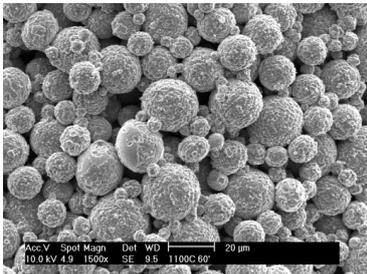
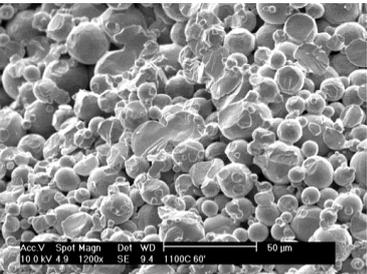
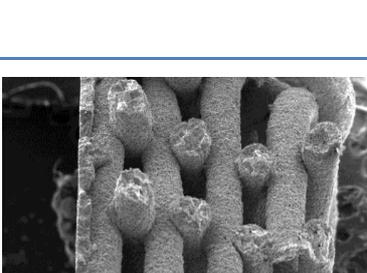
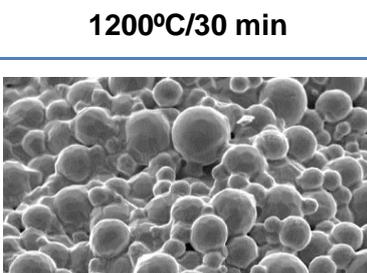
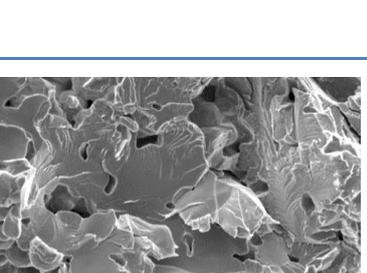
Figura 6.6 Distribuciones de poro en un rango de 50 nm hasta 100 μm de andamios sinterizados a 1100°C/30 min

Tabla 6.4 Microscopías de andamios fabricados con el mismo espaciado horizontal (b) 600 μm) pero diferentes diámetros de barra



Tras el análisis dimensional realizado, se ha llevado a cabo un estudio de densificación. Para ello, se han propuesto diferentes tratamientos térmicos de sinterización, variando temperatura y tiempo de palier (1100°C/30min, 1100°C/60min, 1200°C/30min y 1200°C/60min). El estudio de sinterización se ha realizado en condiciones intermedias de impresión, para un diámetro de punta de impresión de 410 μm y un espaciado de 600 μm . En la tabla 6.5 se muestra la microscopía de los andamios sinterizados con los diferentes tratamientos térmicos y los detalles, tanto de la superficie como de la sección transversal de las barras.

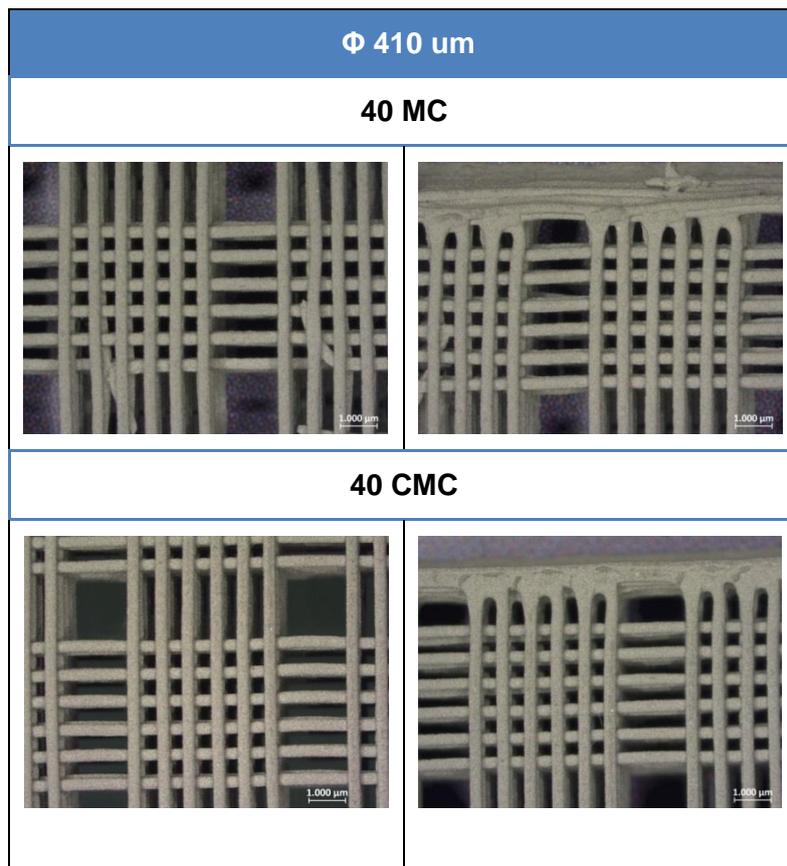
Tabla 6.5 Microscopías de andamios sinterizados a diferentes temperaturas y tiempos

Vista General	Superficie de la barra	Interior de la barra
1100°C/30 min		
		
1100°C/60 min		
		
1200°C/30 min		
		
1200°C/60 min		

En las micrografías puede observarse como a medida que aumenta el tiempo de sinterización de 30 a 60 minutos, el Ti sinteriza y aumenta la consolidación de la estructura. La diferencia en sinterización es aún mayor cuando aumenta la temperatura de 1100 a 1200°C. En efecto tras un ciclo térmico de 1100°C/ 30 min, las partículas empiezan a formar cuellos y la estructura comienza a consolidar. A un mayor tiempo y/o temperatura se observa un mayor clivaje en la fractura.

Para determinar el efecto del aditivo y la temperatura de sinterización en las propiedades finales del andamio, se han preparado andamios con la 40MC y la 40CMC, con un diámetro de punta de impresión de 410 µm, siguiendo la geometría optimizada para fabricar los materiales diseñados para las medidas de compresión. La tabla 6.6 muestra fotografías de los andamios impresos en verde, en los que se puede observar que la muestra impresa con 40MC tiene defectos de impresión que no aparecen en las muestras impresas con tintas con 40CMC.

Tabla 6.6 Andamios en verde utilizando 40MC y 40CMC como aditivo gelificante



Estos andamios de titanio se han sinterizado a diferentes tratamientos térmicos, 1100°C y 1200°C durante 30 minutos y posteriormente se han cortado obteniendo cubos de unos dimensiones de 4*4*3 mm para medir la resistencia a compresión de cada uno y analizar las posibles diferencias.

En la figura 6.7 se muestra la porosidad total que presentan los andamios ensayados tanto con 40 MC como con 40CMC con los dos tratamientos térmicos de sinterización, observándose como la muestra de 40CMC sinterizada a 1100°C es la que presenta la mayor porosidad ya que el material no ha densificado totalmente. Por otro lado, cuando la temperatura de sinterización se eleva hasta 1200°C, los dos polímeros (40MC y 40 CMC) presentan una porosidad similar, no se aprecian grandes cambios para cada uno de los aditivos.

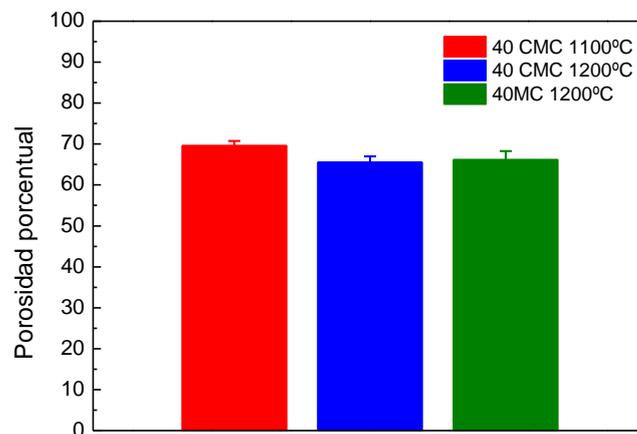


Figura 6.7 Porosidad porcentual de los andamios fabricados con 40MC y 40CMC y sinterizados a 1100 y 1200°C durante 30 minutos

La figura 6.7 muestra los valores de resistencia a la compresión que soportan estos materiales observándose diferencias entre ambos aditivos y con la temperatura de sinterización.

La primera diferencia apreciable ocurre entre los andamios de 40CMC y sinterizados a 1100°C y 1200°C. Estas diferencias en los valores de resistencia a la compresión pueden ser debidas a la distribución de la porosidad ya que a menor temperatura de sinterización, la muestra presenta una mayor cantidad de poros lo que reduce la carga soportada antes de romperse.

La segunda diferencia se observa entre andamios sinterizados a la misma temperatura, 1200°C durante 30 minutos pero conformados con aditivos diferentes, 40MC y 40CMC. Estas muestras a pesar de presentar una porosidad similar debido al tratamiento térmico, la pérdida de resistencia a la compresión que presentan los andamios de Ti fabricados con la metilcelulosa (40MC) se puede deber a dos motivos principalmente, uno de ellos es que la carboximetilcelulosa (40CMC) produce una gel con mayor fortaleza conllevando un andamio con mayor densidad en verde aunque también puede ser debido a defectos estructurales durante la impresión de la estructura 3D (tabla 6.6).

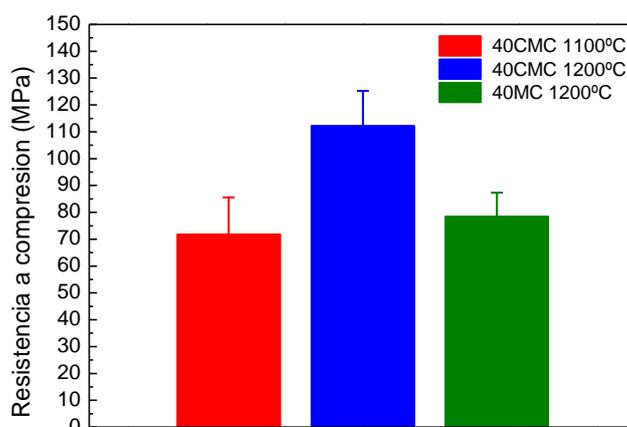


Figura 6.8 Resistencia a la compresión de andamios fabricados con 40MC y 40 CMC y sinterizados a 1100 y 1200°C durante 30 minutos

Con los andamios de Ti sinterizados a 1100°C se realizaron ensayos de proliferación celular con varios tipos de células, tal y como se describe en el capítulo Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización. Una superficie biocompatible debe permitir el crecimiento celular. En un primer ensayo se seleccionaron andamios diseñados con espaciados de 400, 600 y 800 μm e impresos con puntas de diámetros 410, 410 y 250 μm , respectivamente. Para confirmar la adecuada citocompatibilidad de los andamios de Ti se determinó por microscopía de fluorescencia la adhesión y proliferación de la línea celular C2C12 GFP en su superficie. Gracias a la presencia del grupo fluorescente GFP en las células C2C12, se pudo seguir el proceso de adhesión y proliferación celular durante el tiempo del ensayo. Como se puede observar en la Figura 6.9, las muestras permitieron la adhesión y proliferación del cultivo a 4 días. Además destaca una mayor densidad celular en la muestra de espaciado 600 μm y diámetro 410 μm .

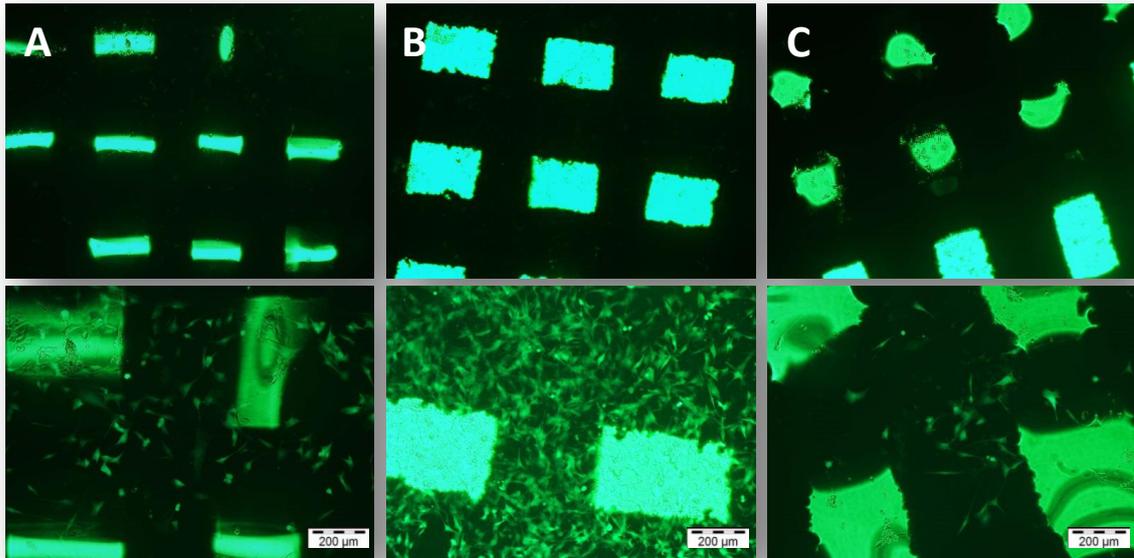


Figura 6.9 Adhesión y proliferación de las células C2C12-GFP sobre las muestras de titanio tras 4 días de incubación celular. Imágenes de microscopía de fluorescencia del cultivo de C2C12-GFP sobre las muestras de titanio tras 4 días de incubación. (A: espaciado 400 μm y diámetro 410 μm , B: espaciado 600 μm y diámetro 410 μm , y C: espaciado 800 μm y diámetro 250 μm).

Para evaluar la cantidad de células que se adhieren y proliferan sobre los diferentes andamios, se empleó una línea celular más afín a la aplicación final de las muestras. Se emplearon preosteoblastos MC3T3-E1, y se evaluó de forma indirecta la proliferación celular a 4 y 7 días post siembra, mediante la determinación de la actividad metabólica del cultivo, (véase Figura 6.10). Los materiales medidos permitieron la adherencia y proliferación de los preosteoblastos tanto a 4 como a 7 días, pudiéndose confirmar el incremento de la actividad metabólica asociado a un aumento de la densidad celular presente en las muestras.

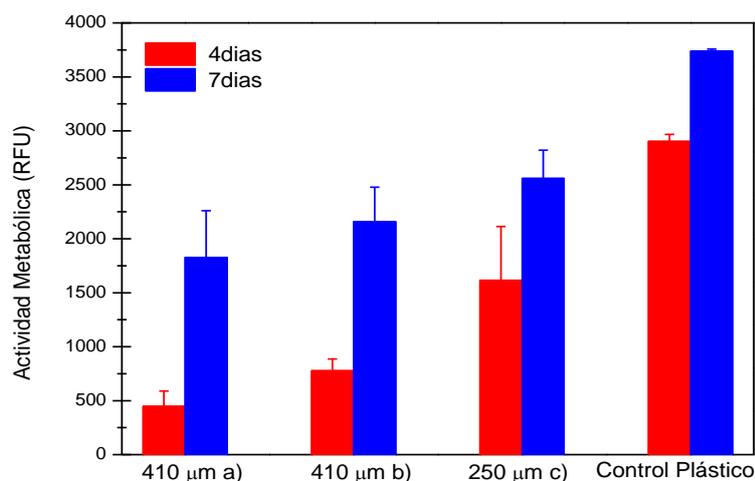


Figura 6.10 Actividad metabólica de la línea celular preosteoblástica de las MC3T3-E1 tras 4 y 7 días de incubación. Se observa un incremento de la proliferación celular de las MC3T3-E1 sobre las esponjas de titanio, siendo inferior con respecto al control de plástico

Aunque no existen diferencias significativas en el ensayo del Alamarblue a tiempos largos, 7 días, sí que se aprecian diferencias significativas a 4 días de incubación con las células MC3T3-E1. Este hecho demuestra que las superficies de titanio son totalmente biocompatibles con una línea celular específica de hueso, ya que se alcanzan valores de actividad metabólica similares entre las tres muestras y con el control, y que dicha actividad aumenta al aumentar el tiempo de ensayo. No obstante a tiempos cortos, a 4 días, se observa un incremento en la actividad metabólica de las células que proliferan sobre el andamio de espaciado 800 μm y diámetro 250 μm, destacando como la muestra que favorece los procesos celulares. Aunque no se parecía este hecho con las C2C12-GFP mediante la microscopía de fluorescencia, hay que remarcar que es una línea celular diferente que presenta un comportamiento *in vitro* distinto.

A la vista de los resultados anteriores se estudió la viabilidad de hMSC cultivadas durante 1, 7 y 14 días ampliando el número de andamios. En estos ensayos se utilizaron andamios fabricados con puntas de 250 μm y 410 μm y distintos espaciados. Además, en algunos casos se ensayaron andamios con el mismo diseño, pero sinterizados a dos temperaturas diferentes 1100 y 1200°C. Al cabo de 1 día de cultivo se observó que la actividad metabólica de hMSC fue similar en todas las muestras ensayadas (figura 6.11). La actividad metabólica de hMSC aumentó a medida que se

incrementaba el tiempo de cultivo en materiales fabricados con punta de 250 μm , independientemente del espaciado. Sin embargo, dicho incremento fue mucho menos notable en células cultivadas sobre materiales fabricados con punta de 410 μm . Tras 7 y 14 días de cultivo la viabilidad de hMSC cultivados sobre los materiales fabricados con punta de 250 μm fue superior que sobre los materiales fabricados con punta de 410 μm , independientemente del espaciado.

Estos últimos resultados corroboran los ensayos anteriores, por lo que se puede concluir que las células madre mesenquimales humanas, precursoras de células de linaje osteoblastico, se adhieren sobre todos los andamios. Su actividad metabólica incrementa con el tiempo del cultivo, si bien dicho aumento es muy superior sobre muestras fabricadas con punta de 250 μm que sobre los materiales fabricados con punta de 410 μm , independientemente del espaciado. Estos resultados indican que en general las células son capaces de adherirse a todos los materiales ensayados, si bien el incremento en su actividad metabólica depende de sus características superficiales.

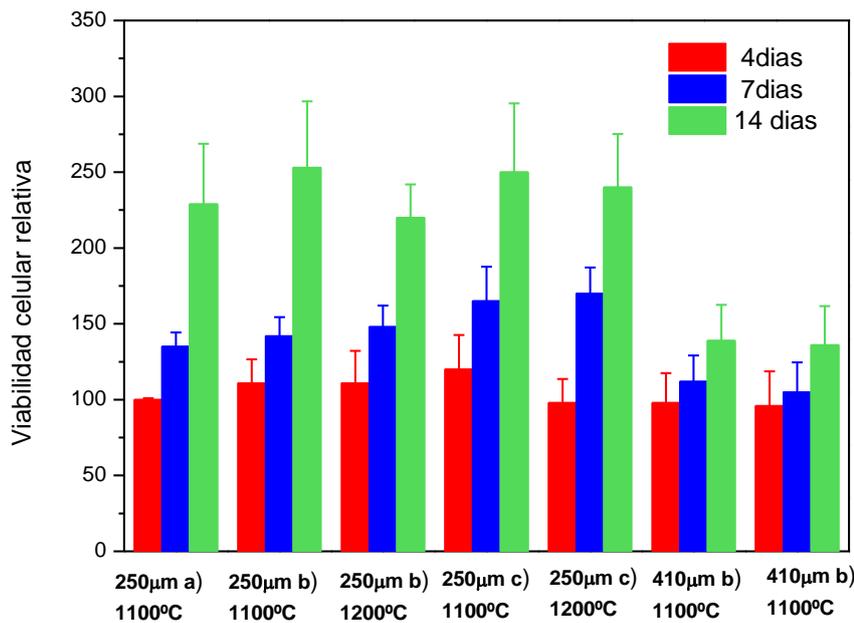


Figura 6.11 Viabilidad celular sobre los materiales fabricados mediante robocasting. Las hMSC se cultivaron durante 1, 7 y 14 días sobre los distintos materiales. Los resultados obtenidos se expresan como el porcentaje de fluorescencia correspondiente a las muestras fabricada con punta de 250 μm y espaciados de 380 μm /1100°C después de 1 día de cultivo, a la que se asignó un valor arbitrario de 100. Cada valor representa la media \pm DE de cuatro experimentos independientes. * $p < 0,05$ en comparación con muestras fabricada con punta de 250, dentro de un mismo tiempo.

6.2 Adición de gelificantes con interacción específica con la partícula en suspensiones de HA para Deposición Electroforética

La deposición electroforética (Electrophoretic Deposition, EPD), se engloba dentro de los métodos de conformado coloidal o de suspensiones y transcurre en dos pasos. En primer lugar, las partículas cargadas suspendidas en un medio líquido son forzadas a moverse hacia uno de los electrodos por la acción de un campo eléctrico aplicado en la suspensión (electroforesis). A continuación, las partículas que han migrado hasta la superficie del electrodo se depositan sobre él (deposición) formando un depósito compacto sobre un sustrato conductor.

Como se explicó anteriormente, la GN utilizada en este trabajo es una mezcla de péptidos y proteínas producidas por hidrólisis parcial del colágeno extraído del pescado. La GN es una proteína compleja, un polímero compuesto de aminoácidos, que presenta grupos amino (-NH₂) y grupos carboxilo (-COOH).

En el capítulo 3 se ha descrito el comportamiento coloidal de la superficie de HA (figura 3.1), y su estabilización mediante la adición de diferentes aditivos, entre los que se encuentra la GN. En la figura 6.12 se muestra la evolución del potencial zeta en función de la cantidad de GN, observándose como éste cambia de positivo a negativo cuando la GN es adsorbida, alcanzando un valor máximo absoluto de 0,5% en peso, este máximo implica que la superficie de HA se cubre totalmente con GN a este pH (7-8) [3].

La figura 6.12 b) muestra la evolución del potencial zeta de dos disoluciones de GN, 1 y 32 g/L. Para ambas concentraciones, la GN se mantiene desionizada alrededor de pH 8-9, protonándose a bajos valores de pH. Es importante señalar que el potencial zeta de la disolución de 32 g / L presenta valores inferiores a pH ácidos. Esta figura también muestra la evolución del potencial zeta en función del pH de las partículas desnudas de HA, la cual tiene el punto isoeléctrico a pH 8, siendo también ligeramente positiva a valores de pH entre 7-8. En consecuencia, tanto la GN como la HA están cargadas positivamente a este pH. La baja interacción electrostática entre ambas especies permite su aproximación y promueve la adsorción de las cadenas de GN sobre partículas de HA, pero inesperadamente, la adsorción de GN en la partícula HA conduce a superficies cargadas negativamente.

En la figura 6.12 también se observa la evolución del potencial zeta de partículas de HA a pH entre 7-12 cuando se añade 0,5 y 0,8% en peso de GN. La adsorción de GN sobre las partículas de HA promueve un cambio en la carga de las partículas a pH 7.

Estos resultados se ajustan a los valores de potencial zeta representados en la figura 6.12 a). En consecuencia, se puede concluir, que la adsorción de GN sobre la superficie de partículas de HA conduce a liberar grupos deprotonados en la cadena polimérica y esta deprotonación aumenta con el pH. Sin embargo, también es importante señalar que un exceso de GN (0,8% en peso) conduce a una ligera disminución en los valores de carga en el rango de pH considerado.

De esta manera, los grupos amino de la GN se protonan ligeramente a pH 7-8, y la GN se acerca a la superficie de HA. En consecuencia, la GN puede adsorberse químicamente sobre la superficie de partículas de HA, a través de enlaces dativos con grupos aminos protonados, así como por enlaces quelato con ambas aminas y grupos carboxílicos [4]. La adsorción de la GN sobre la HA mediante sus grupos amina, resulta en la prevalencia de grupos carboxilos libres desprotonados en la cadena, que determinan el signo negativo del potencial zeta a pH 7. De esta manera, la deprotonación de los grupos carboxílicos de la GN adsorbida aumenta con el pH, fortaleciendo el carácter negativo de toda la especie [HA + GN adsorbida]. Este efecto se evidencia por el aumento potencial zeta en un valor absoluto para la adición de 0,5 y 0,8% en peso de GN en la figura 6.12 b).

Sin embargo, el exceso de GN (0,8% en peso) reduce ligeramente la carga de la HA estabilizada. La reacción entre las cadenas negativas de GN adsorbidas sobre la HA y los grupos funcionales positivos de las cadenas libres de GN disueltas en la suspensión podría ser el origen de la neutralización de la especie. Para un exceso de GN, el enlace de HA/GN forman unas redes tales como:

... - GNadsorbida - HA - GNadsorbida - GNdisuelta - GNadsorbida - HA - GNadsorbida
- GNdisueltadisolved - ...

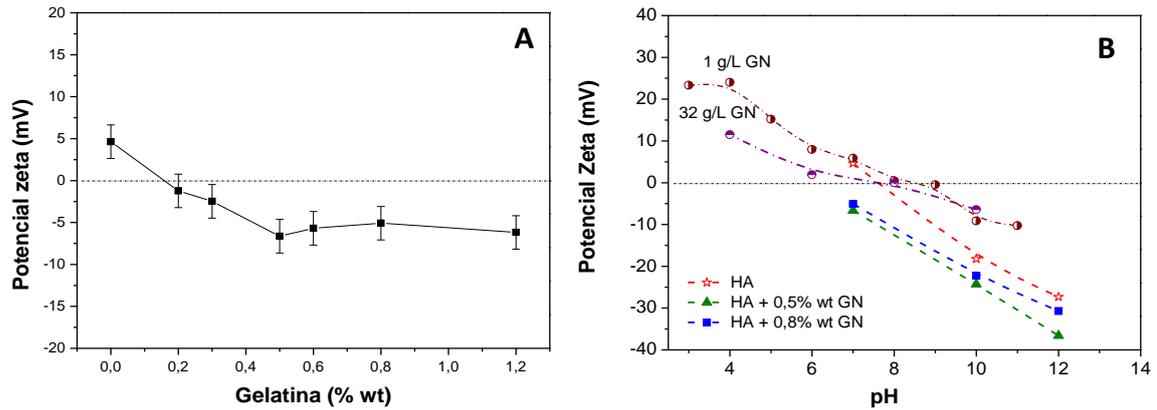


Figura 6.12 (a) Evolución del potencial zeta de las suspensiones de HA frente a la adición de GN, (b) la evolución del potencial zeta con pH de las soluciones / L GN 1 y 32 g en agua, y de las suspensiones de desnudo HA y HA modificados por la adición de 0,5 % en peso y 0,8% en peso de GN.

Se han preparado diferentes suspensiones acuosas al 1% en volumen de sólidos de HA con diferentes adiciones de GN: 10, 20 un 32 g / L (25GN, 40GN y 50GN, respectivamente, (Tabla 6.7) siguiendo la metodología explicada en el capítulo Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización. Posteriormente, se ha realizado una caracterización reológica de estas suspensiones para determinar el papel de la GN como un aglutinante y / o un agente gelificante. La Fig. 6.13(a) muestra la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla para estas suspensiones con los diferentes contenidos de GN medidos a temperatura ambiente, mientras que la curva de la Fig. 6.13 (b) muestra la evolución de la viscosidad de todas las suspensiones desde temperatura ambiente hasta 0 ° C, medidas a una velocidad de cizalla de 1 s⁻¹. Al igual que en el apartado 6.1, en la Tabla 6.7 se resume el estudio de los parámetros reológicos de las suspensiones, esto es, el valor de viscosidad en reposo (η_0), viscosidad a infinito (η_∞), y viscosidad a cizalla 10 s⁻¹ ($\eta_{10s^{-1}}$), así como la temperatura de gelificación, Tg y el gap de gelificación, $\Delta\eta$.

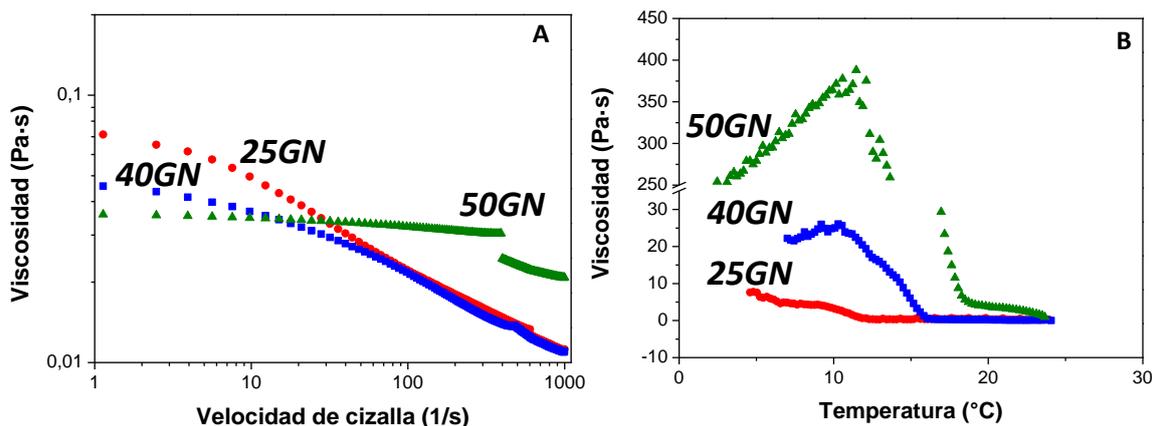


Figura 6.13 (a) Evolución de la viscosidad frente a velocidad de cizallamiento, (b), la evolución de la viscosidad al enfriar a velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹ para el 25GN, 40GN 50GN y suspensiones.

Se observa como todas las suspensiones presentan un comportamiento pseudoplástico con viscosidades en reposo, (η_0), por debajo de 1 Pa · s, valor que disminuye cuando el contenido en GN aumenta. También se comprueba que la viscosidad de las suspensiones 25GN y 40GN (10 y 20 g / L de GN) siguen una tendencia similar, mientras que un aumento adicional del contenido de GN hasta 32 g / L (50GN) conlleva a un cambio en el flujo de la suspensión - ésta se comporta como un fluido newtoniano. Por otro lado, los valores de viscosidad para velocidades de cizalla inferiores a 10 s⁻¹, oscilan entre 30 y 70 MPa · s, lo cual se ajusta a las condiciones de viscosidad requeridas para hacer EPD [5]. En este caso, la suspensión más adecuada es la que presenta un valor bajo de viscosidad en reposo, η_0 , hecho que no impide el movimiento electroforético de las partículas. En este sentido, la transición de pseudoplástico a un comportamiento newtoniano conlleva a una disminución en los valores de η_0 y $\eta_{10s^{-1}}$ (Tabla 6.7), favoreciendo el movimiento electroforético de las especies dentro de la suspensión. Los resultados representados gráficamente en la Fig. 6.13 sugieren que todas las suspensiones preparadas de HA / GN cumplen los requisitos de EPD a temperatura ambiente.

Tabla 6.7 Parámetros reológicos para suspensiones de HA/GN

Suspension	Contenido GN (g/L)	Comportamiento de flujo			Comportamiento de gelificación		
		η_0 (Pa·s)	η_{10s-1} (mPa·s)	η_∞ (mPa·s)	T_g (°C)	$\Delta\eta$ (Pa·s)	ΔT_g (°C)
25GN	10	0,17	50	0,01	12.0	10	5
40GN	20	0,08	37	0,02	16.5	25	7
50GN	32	0,05	35	0	18.5	400	>7,5

A diferencia de otro tipo de proteínas, la GN presenta la propiedad de producir geles por enfriamiento, el cual se funde al calentarse (geles termo-reversible). El mecanismo básico de la gelificación de la GN está relacionado con la transición inversa de coil a hélice provocada por el enfriamiento, durante el cual las hélices que se crean son similares a la triple hélice del colágeno [6]. Consecuentemente durante el enfriamiento (Fig. 6.13 (b), la Tabla 6.7), la viscosidad de las suspensiones se eleva ligeramente hasta llegar a un fuerte aumento de la misma, lo cual tiene lugar a la temperatura de gelificación (T_g). Por otro lado, el gap de temperatura que tiene lugar cuando la suspensión gelifica (ΔT_g) disminuye con la concentración de GN. Así tanto, T_g y ΔT_g , cambian linealmente con el aumento de GN en la composición de la suspensión. Sin embargo, el gap de viscosidades ($\Delta\eta$) aumenta con el contenido de GN en un orden de magnitud, de 10 Pa·s para 25GN a 400 Pa·s para 50GN.

En consecuencia, se han medido las propiedades viscoelásticas de ambas suspensiones con la temperatura (25GN y 50GN) evaluando el módulo elástico, G' , el módulo viscoso, G'' , y el ángulo de fase de cada una de ellas. La Fig. 6.14 muestra los cambios en las propiedades viscoelásticas de las suspensiones 25GN (a) y 50GN (b), durante el enfriamiento de 40 °C a 5 °C y posterior calentamiento de 5 a 40 °C, respectivamente. Como se observa, no existe un cambio visible en el comportamiento del módulo elástico y el módulo viscoso durante la gelificación de la suspensión 25GN. Estos ensayos oscilatorios verifican la formación de un gel débil cuando baja la temperatura, evidenciado por los valores del gap de viscosidad $\Delta\eta$, mostrados en la Tabla 6.7. A pesar de la sinergia entre las partículas y el agente gelificante en la reticulación de gel, la cantidad de gelatina es demasiado baja como para proporcionar una estructura fuerte de gel a la suspensión. Por el contrario, en la Fig. 6.14 (b) se muestran los resultados de la suspensión con 50GN observándose perfectamente el cruce del módulo elástico y el viscoso acompañado de una disminución en el ángulo

de fase el cual alcanza un valor próximo a cero, lo que evidencia la formación de un gel fuerte que embebe las partículas de HA dentro de su estructura reticulada, también apoyada por un alto gap de viscosidad (Fig. 6.14 a) y en la Tabla 6.7). Por otro lado, se observa que, aunque la suspensión con 50GN exhibe un comportamiento de gelificación reversible, el enfriamiento y la "fusión" del gel durante el calentamiento tiene lugar a diferentes temperaturas, 5 y 17 °C respectivamente.

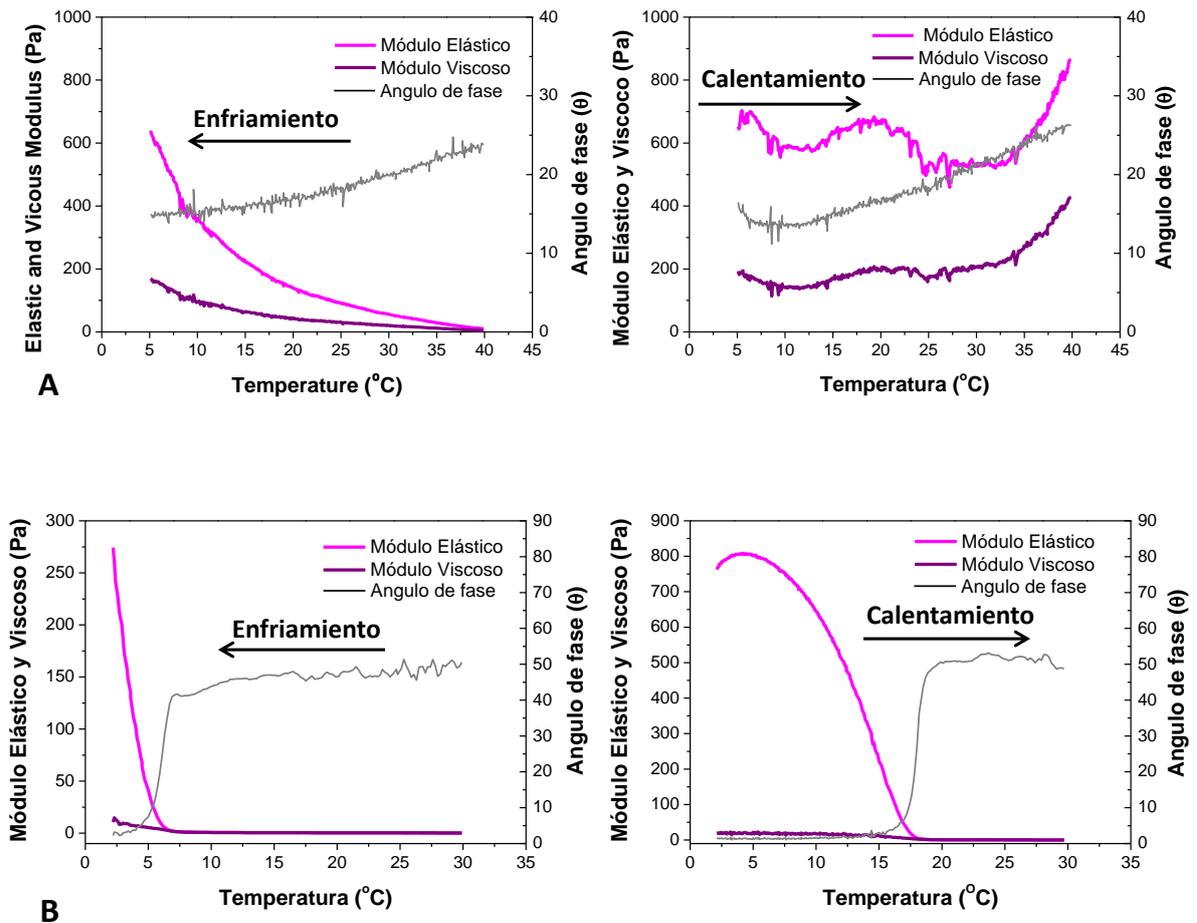
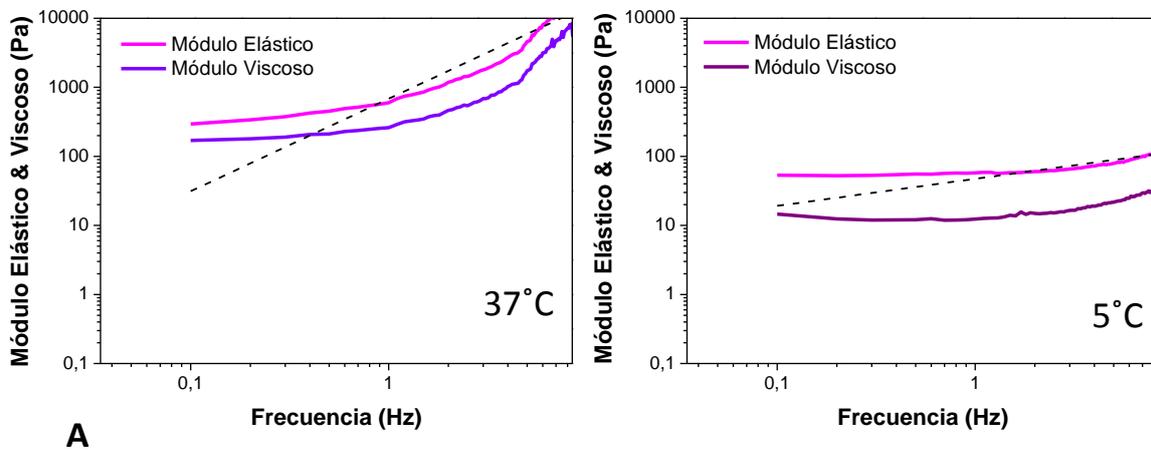


Figura 6.14 Propiedades viscoelásticas para: (a) la suspensión 25GN, (b) la suspensión 50GN. Los cambios en el módulo de elasticidad (G'), módulo de viscosidad (G'') y ángulo de fase se monitorizaron durante el enfriamiento de 40 °C a 5 °C y posterior calentamiento de 5 °C a 40 °C.

La Fig. 6.15 representa los espectros mecánicos de las suspensiones 25GN y 50GN medidos a la temperatura corporal (37°C) y la temperatura de gelificación (5 °C) en términos de módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') como una función de la frecuencia angular aplicando 1 s^{-1} como velocidad de cizalla. En todos los casos, el módulo elástico se encuentra sobre el módulo viscoso para ambas temperaturas, 37 y 5 °C, siendo más ancha la diferencia entre G' y G'' a la temperatura de gelificación (5 °C). También se observa a 5°C que tanto el módulo elástico como el módulo viscoso tienden a mantenerse constante al aumentar la frecuencia; esto significa que se produce la gelificación y por lo tanto se forma la estructura reticulada de un gel. La Tabla 6.8 resume los principales parámetros obtenidos de la aproximación de G' y G'' a la ley de la potencia mostrada en la ecuación 2.16 del Procedimiento Experimental y Técnicas de Caracterización [7]. Los valores de G' a la temperatura de gelificación (5°C) se adaptan con éxito a esta ley, obteniendo un mejor ajuste y por tanto un índice de regresión mayor (0,995) para la mayor cantidad de GN (32 g / L). En este caso, se obtiene un valor bajo de n (0,581) y un alto valor de G_0 (500Pa) lo que indica que esta suspensión presenta una red de proteínas más interconectada y con una buena estabilidad estructural [8].



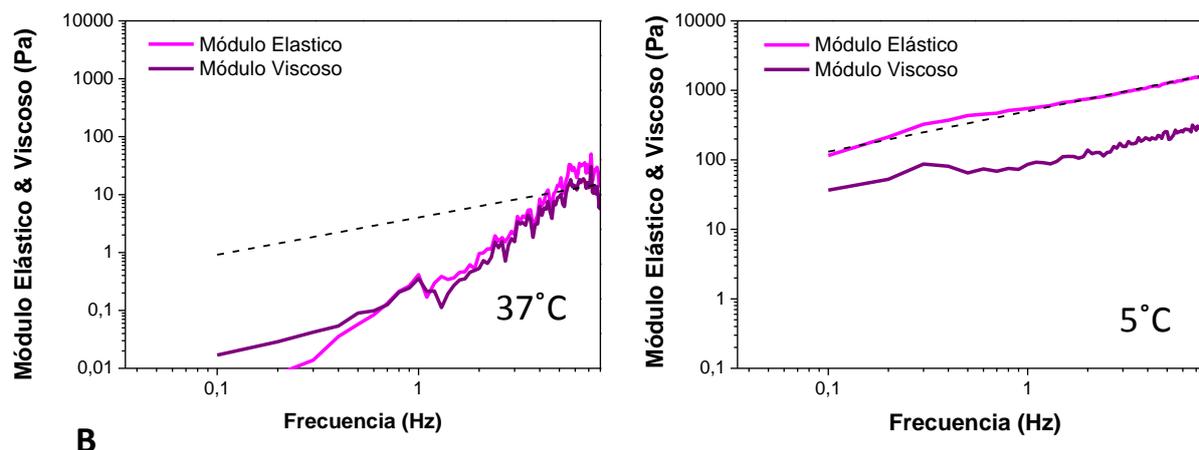


Figura 6.15 El módulo elástico (G' , Pa) y el módulo viscoso (G'' , Pa) como una función de la frecuencia angular medido a la temperatura corporal (37°C) y la temperatura de gelificación (5°C): (a) para la suspensión 25GN, (b) para la suspensión de 50 GN. También se ha dibujado el ajuste a la ley de la potencia en todos los casos

Tabla 6.8 valores de la energía almacenada y recuperada por ciclo de deformación por cizallamiento sinusoidal (G_0'), el exponente de ley de potencia, n , y el índice de regresión, r^2 .

Suspension	GN content (g/L)	T ($^\circ\text{C}$)	G_0' (Pa)	n	r^2
25GN	10	37	-	-	0.426
		5	47	0.39	0.829
50GN	32	37	-	-	0.209
		5	500	0.58	0.995

A continuación, la HA se ha depositado por EPD como película bioactiva sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 316L recubierto con una capa buffer de Ti. Para determinar el papel de la GN en la formación de la película y para comparar el espesor de la capa de EPD y la cinética del proceso, la deposición electroforética se ha llevado a cabo en primer lugar en condiciones ambientales para todas las composiciones, y también a la temperatura de gelificación con la suspensión de 50GN ($<18.5^\circ\text{C}$).

Las partículas de HA dispersas en agua a pH 7-8 están cargadas positivamente pero cuando la GN se adsorbe sobre la superficie, las partículas de HA aparecen cargadas negativamente. Por tanto, la EPD de HA/GN debería tener lugar en el ánodo (electrodo con carga positiva), sin embargo, las pruebas preliminares de EPD demostraron que la deposición se lleva a cabo en el cátodo, por lo que se ha hecho uso de la EPD catódica, suponiendo que principalmente las cadenas de GN están disueltas en las suspensiones, se mueven y se depositan en el cátodo, arrastrando con ellas a la HA debido a la red establecida en la suspensión, como se explicó anteriormente.

La EPD catódica se ha llevado a cabo bajo condiciones galvanostáticas en densidad de corriente 8 mA / cm^2 , para evitar la caída de la eficiencia del campo eléctrico durante el crecimiento de la capa de HA/GN. La cinética del proceso de EPD se ha estudiado como una función del contenido de GN en la suspensión de HA y la temperatura de la suspensión. El tiempo de deposición varió de 30 a 120 s y los resultados se representan en la Fig. 6.16 mostrando la variación de la masa de deposición por unidad de área como una función del tiempo de deposición bajo diferentes temperaturas de EPD, es decir, en condiciones ambientales para todas las composiciones y también a 18°C (a la temperatura de gelificación) para la suspensión 50GN.

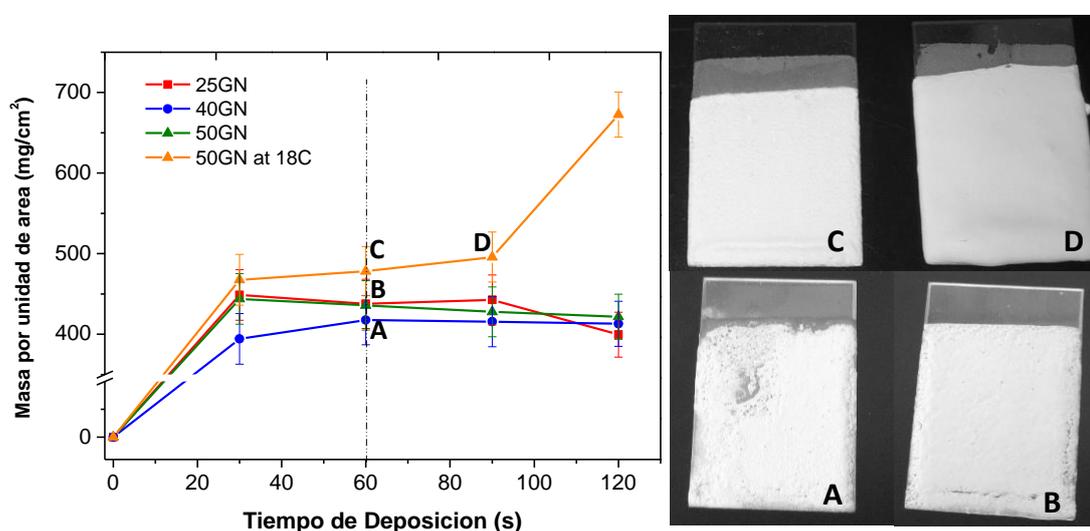


Figura 6.16 Evolución de la masa por unidad de superficie de las películas obtenidas por EPD en condiciones ambientales de 25GN, 40GN y 50GN y a 18°C con la suspensión de 50GN. Imágenes de capas depositadas después de 60 s de tiempo de deposición a partir de: (A) 25GN y (B) 50GN en condiciones ambientales, y de (C) 50GN suspensión a 18°C después de 60 s, (D) 50 GN a 18°C después de 90 s de tiempo de deposición

La Fig. 6.16 muestra la cinética de EPD para los procesos realizados. En todos los casos, la masa depositada por unidad de área crece muy rápido durante 30 s. Esto podría estar relacionado con la impregnación de la capa porosa de Ti en la suspensión (véase 4.5) [9]. Las curvas muestran cómo la deposición aumenta con la cantidad de GN en la suspensión, así como cuando la EPD tiene lugar a la temperatura de gelificación. De hecho, las capas obtenidas a 18°C son más pesadas que las obtenidas en condiciones ambientales para cualquier tiempo de deposición. En cuanto al aspecto de la capa mostrada en la figura 6.16 (A) (25GN, 60s) y (B) (50GN, 60s) se observa que la deposición en condiciones ambientales conlleva a la formación de recubrimientos heterogéneos bien adheridos. Cuando el tiempo de deposición es mayor de 60 s, los recubrimientos gotean durante la retirada del sustrato después de la EPD, y por lo tanto, los cambios en la masa depositada no se pueden determinar.

Por otro lado, cuando la EPD se realiza a la temperatura de gelificación con la suspensión 50GN, la masa depositada por unidad de superficie se eleva lentamente de 30 a 90 s con el tiempo de deposición. En este punto la pendiente de la cinética aumenta bruscamente. Para tiempos de deposición de hasta 90 s se han obtenido recubrimientos homogéneos, exentos de grietas y adherentes. Después de la deposición durante 120 s, el recubrimiento obtenido es demasiado grueso para mantener la forma y también gotea con la retirada del sustrato. La Fig. 6.16 (C) y (D) muestra los recubrimientos obtenidos para la suspensión 50GN a 18°C para tiempos de deposición de 60 s y 90 s, respectivamente. Como se observa en las imágenes, el sistema de revestimiento se compone de la capa buffer de Ti y la capa de HA / GN, obteniendo unos espesores de los sistemas bi-capas son 300 y 500 μm para 60 s y 90 s, respectivamente.

Para evaluar la cantidad de GN existente en los recubrimientos conformados por EPD a temperatura ambiente se ha llevado a cabo un análisis ATD-TG. Una vez depositados, los recubrimientos ya secos se han raspado para el análisis térmico. La Fig. 6.17 muestra las curvas de TG de: (a) el polvo de GN, (b) la capa buffer de Ti y (c) los recubrimientos de Ti + 25GN, Ti + 40GN y Ti + 50GN. EL TG de la GN muestra la descomposición completa del aditivo de gelificación a 675 ° C comenzando a 250 ° C. Las curvas de TG de la capa de Ti exhiben una pequeña pérdida de peso a 250 ° C debido a la descomposición del aditivo (MC) utilizado para adaptar la reología de la misma al proceso de inmersión, mientras que el último aumento de peso a 600 ° C es debido a la oxidación masiva de polvos de Ti. Basándose en estos resultados podemos analizar el comportamiento térmico de las capas obtenidas de HA / GN con diferente contenido de GN las cuales están depositadas sobre las capas de Ti.

Del mismo modo, las curvas de los recubrimientos de HA/GN se muestran en la Fig. 6.17 (c), en la cual se puede observar como la MC y la GN comienzan a descomponerse a 250 ° C, y a 650, 700 y 750 ° C, (en función de la cantidad de GN), el Ti se oxida masivamente. Las diferencias en la pérdida de peso desde los 250 ° C hasta la temperatura de oxidación podrían ser atribuidas a los diferentes contenidos de GN en las capas ensayadas. La pérdida de peso máxima de cada muestra fue, 0,67% para 25GN, 1,33% para 40GN y 2,26% para 50GN. Si la pérdida de peso máxima y el contenido GN en las suspensiones se normalizan al mínimo, daría lugar a 1, 1,59 y 2,08 g de GN y la pérdida de peso de las correspondientes capas sería 1, 1,04 y 2,02 g. Por lo tanto, las diferencias en la pérdida de peso registrados en el TG se aproximan al contenido de GN en las suspensiones, lo que evidencia la formación de la red de HA y GN.

Así, los resultados demuestran que las cadenas de GN están cargadas positivamente y se mueven por electroforesis hacia el cátodo arrastrando partículas de HA con ellos y resultando en recubrimientos de HA/GN de composición similares a la de la suspensión. Sin embargo, la GN no proporciona la suficiente fuerza para los recubrimientos más grandes y se produce un goteo durante la retirada del mismo debido a la falta de cohesión. Conforme a este procedimiento se concluye que como máximo se podría preparar un recubrimiento bi-capa de 500 micras. Cuando la GN actúa como un agente gelificante y la EPD tiene lugar a 18 °C, el estudio reológico predice la formación de una estructura de gel fuerte en la suspensión de 50GN. Por lo tanto, el crosslinking de la GN permite obtener sistemas de bi-capas cohesivos y homogéneos, adheridos al sustrato de hasta 700 um de espesor.

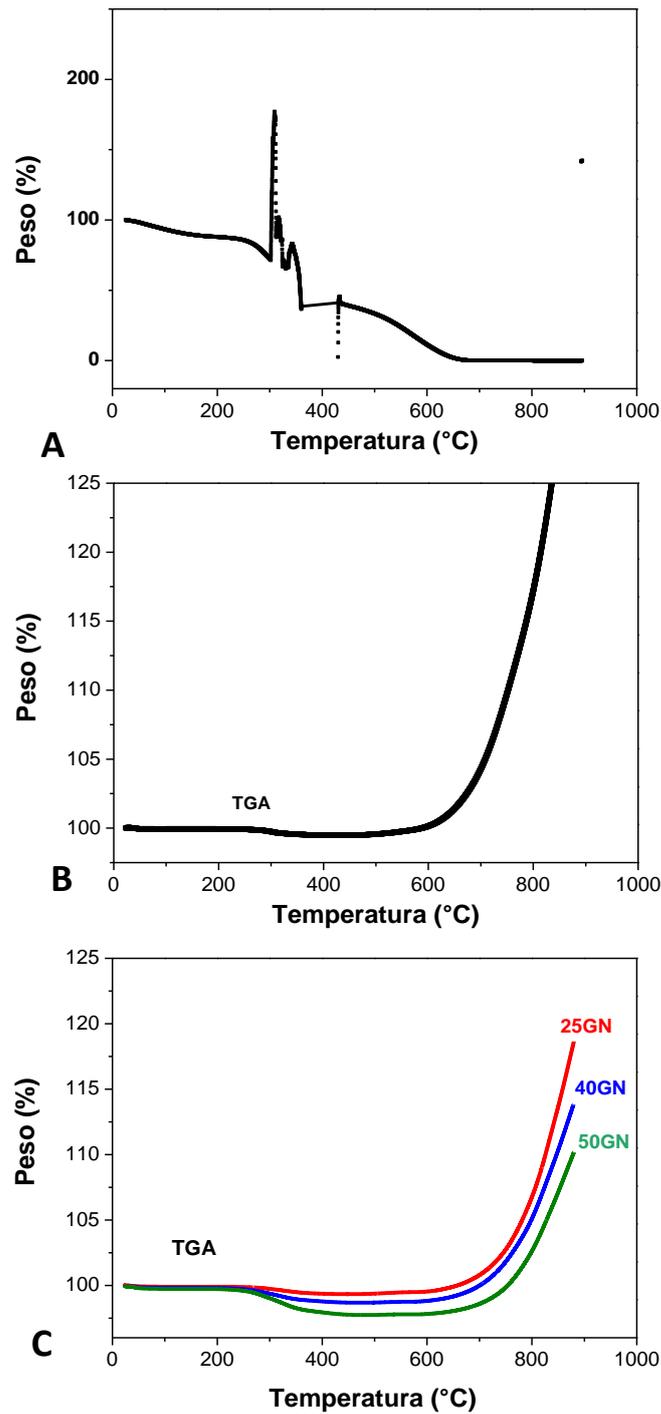


Figura 6.17 Curvas de TG: (a) GN, (b), capa buffer de Ti y (c) recubrimientos Ti-HA/GN con diferentes contenidos en GN (25GN, 40GN and 50GN) en aire.

El efecto del incremento de la concentración de GN en la microestructura se puede observar en las micrografías SEM de la superficie de los recubrimientos y en los mapas de distribución de elementos mostrados en la Fig. 6.18. Las capas de HA/GN

presentadas en esta figura fueron obtenidas por EPD en condiciones ambientales y tras un tiempo de deposición de 60 s. La microestructura de los recubrimientos de las Figuras 6.18 (a),(c) y (e) revela que las partículas de HA están uniformemente distribuidas por toda la capa presentando un tamaño aproximado de 1 – 3 μm , obteniendo revestimientos porosos y presentando crack libre. El análisis elemental de los recubrimientos (Fig. 6.18 (b), (d) y (f)) muestra la distribución del Ca, P, O y C por todo él. Es obvio que las partículas de HA se colocan entre la GN y también se superponen parcialmente por el mismo. Los mapas elementales también muestran que el aumento del contenido de GN en la suspensión resulta en un contenido de C superior y, posteriormente, en una concentración GN superior en el recubrimiento. La GN está bien distribuida entre las partículas de HA, como resultado de enlace químico entre ambas especies.

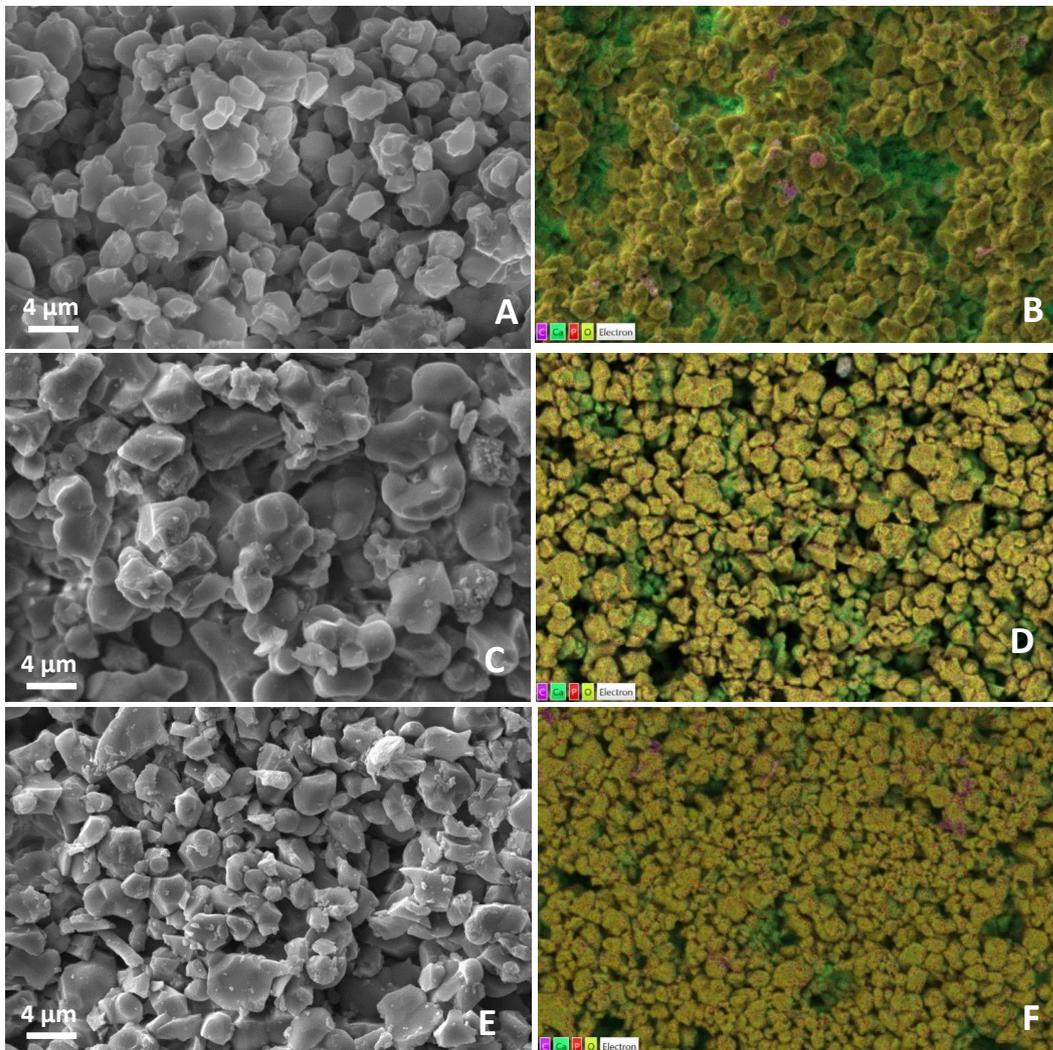


Figura 6.18 Micrografías SEM y mapas de distribución de Ca, P, O y C, para revestimientos de HA / GN a partir de suspensiones (a), (b) 25GN, (c), (b) 40GN y (e), (f) 50GN. (Mag = 10.00 K X)

Con el fin de comparar la adherencia y la coherencia de la capa de HA/GN en condiciones ambiente (24°C) y condiciones de gelificación (18°C), la muestra 50GN se ha secado y posteriormente se ha doblado a 180° como se muestra en las inserciones en la Fig. 6.19 (a) y (c). También se muestra la microestructura de la superficie de ambos recubrimientos. En ella no se observan diferencias relevantes en el empaquetamiento de partículas, sin embargo, la capa 50GN conformada a la temperatura de gelificación presenta una estructura más porosa. Los poros más grandes son visibles en la superficie, especialmente en la micrografía con una ampliación inferior (Fig. 6.19 (c)), lo cual se ajusta a una función suave de recubrimientos gelificados. En consecuencia, la microestructura más porosa se rompe fácilmente, pero se mantiene firmemente unida a la superficie de Ti.

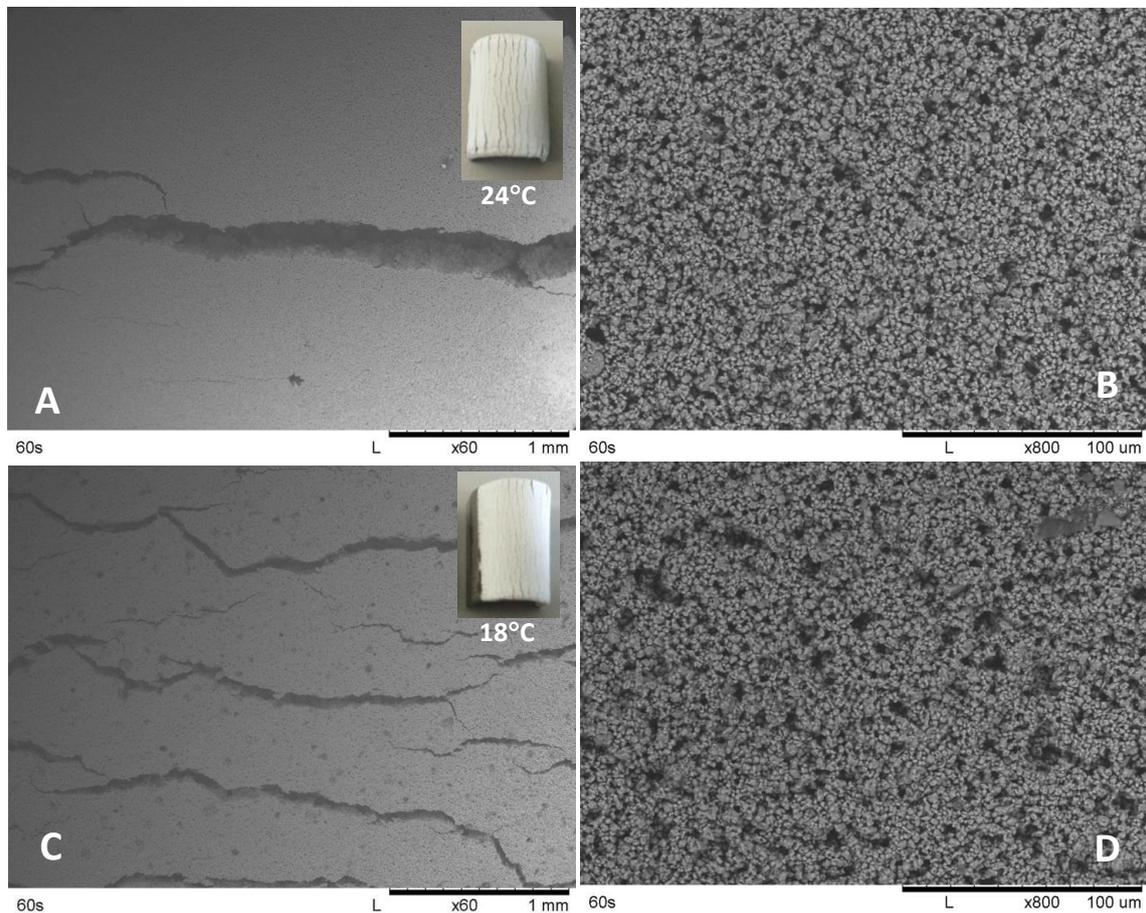


Figura 6.19 Microestructuras de la superficie de las capas de HA / GN : (a), (b) en condiciones ambiente, (c), (d) a la temperatura de gelificación, 18°C . El recuadro muestra una fotografía de ambas muestras dobladas.

Por último, la figura 6.20 muestra dos imágenes a diferentes ampliaciones de la sección transversal de una estructura bicapa de HA/GN-Ti obtenida a la temperatura de gelificación. Las micrografías muestran una película de HA / GN fuertemente adherida y homogéneamente depositada sobre la capa de Ti, con un espesor superior a 100 micras.

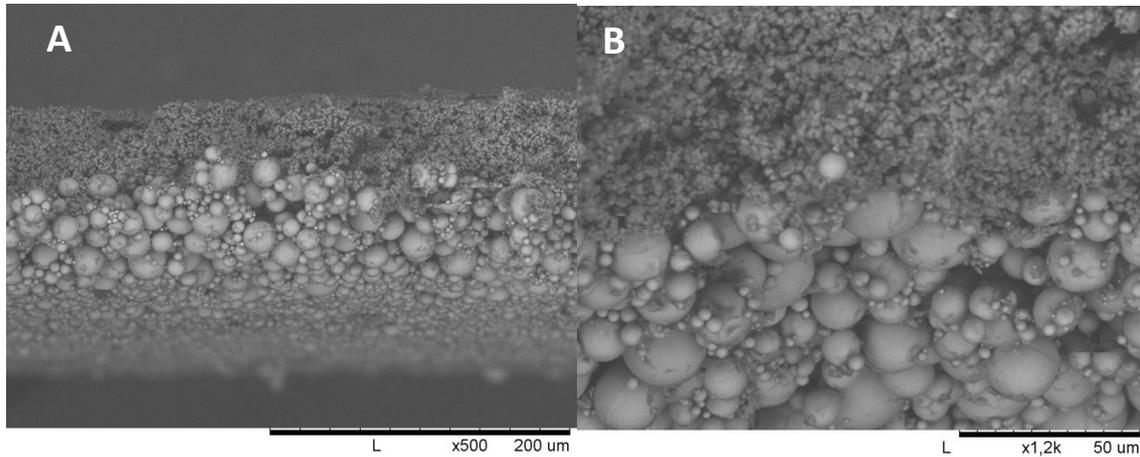


Figura 6.20 Microestructura de una sección transversal a diferentes aumentos de la bicapa de HA / GN-Ti preparadas a la temperatura de gelificación

Referencias

- [1] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Lemos, A. Rebelo, and J. M. F. Ferreira, "A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglass® 3D scaffolds," *Mater. Lett.*, vol. 93, pp. 68–71, 2013.
- [2] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Pajares, A. Lemos, and J. M. F. Ferreira, "Robocasting of 45S5 bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 107–118, 2014.
- [3] M. E. Helgeson, T. K. Hodgdon, E. W. Kaler, and N. J. Wagner, "A systematic study of equilibrium structure, thermodynamics, and rheology of aqueous CTAB/NaNo⁻ wormlike micelles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 349, pp. 1–12, 2010.
- [4] D. A. Ledward, *Gelation of gelatin*, Functional. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
- [5] R. G. Neves, J. A. Escribano, B. Ferrari, E. Gordo, and A. J. Sanchez-Herencia, "Improvement of Ti processing through colloidal techniques," *Key Eng. Mater.*, vol. 520, pp. 335–340, 2012.
- [6] B. Ferrari, I. Santacruz, M. I. Nieto, and B. Moreno, "Thermogelation of Al₂O₃/Y-TZP films produced by electrophoretic co-deposition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 3073–3080, 2004.
- [7] N. Zhou and S. J. Mulvaney, "The effect of milk fat, the ratio of casein to water, and temperature on the viscoelastic properties or rennet casein gels," *J. Dairy Sci.*, vol. 81, pp. 2561–2571, 1998.
- [8] C. Michon, G. Cuvelier, and B. Launay, "Concentration dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point," *Rheol. Acta*, vol. 32, pp. 94–103, 1993.
- [9] B. Ferrari, S. Bueno, and C. Baudin, "Consolidation of flaw-tolerant layered structures by the insertion of reactive layers," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 48, pp. 261–266, 2009.

CONCLUSIONES

Conclusiones

En primer lugar, se ha probado que el uso de estabilizantes catiónicos que promueve la estabilización estérica de suspensiones, mejora el empaquetamiento de partículas, sea cual sea su naturaleza. La optimización del empaquetamiento permite obtener en muchos casos estructuras porosas de esqueleto denso (con porosidades cerradas y/o en el rango meso-micrométrico inferiores al 1%), reforzando así las propiedades mecánicas de estos materiales, de por sí intrínsecamente frágiles.

Se ha probado también que las técnicas de procesamiento coloidal pueden implementarse con la síntesis química, en el refuerzo mecánico de materiales de Ti con partículas cerámicas, TiC y Ti_3Si_2C , todos ellos materiales refractarios. Esto supone una marcada diferencia con las técnicas convencionales en las que se precisan tratamientos térmicos de elevada temperatura para alcanzar la cristalización y consolidación plena de las partículas cerámicas, lo que incide en el desarrollo de la química suave o sostenible.

Se ha propuesto y validado una nueva tecnología de fabricación de materiales porosos, basada en la estabilización de gases dentro de la estructura de un material inorgánico mediante la gelificación térmica de suspensiones. En el desarrollo de esta nueva tecnología, se han establecido las relaciones sinérgicas entre gelificantes y partículas, que en definitiva determina el éxito del proceso. Así se han fabricado bioestructuras de Ti y HA, con un esqueleto denso de porosidad cerrada y meso-micrométrica < 1%, con una macroporosidad abierta (> 1 μm) de 39,1% y 75,5%, respectivamente; y electrocatalizadores de Ni-YSZ con 73,2% de porosidad abierta, algo más frágiles al tener un 4,5% de porosidad cerrada.

Por último, se ha aplicado la gelificación a los procesos de moldeo robotizado de Ti y a la deposición electroforética de capas mixtas HA-Gelatina. Las elevadas restricciones reológicas que han de satisfacer las suspensiones en ambos procesos, hace que los gelificantes utilizados necesariamente tengan que interactuar con las partículas inorgánicas, incrementando la sinergia gel-partícula para formar un gel fuerte, que sostenga la forma de la pieza durante la impresión y/o deposición del material.

Las conclusiones parciales más relevantes de este trabajo son:

1. Estudio de la dispersión y estabilidad de las diferentes partículas en medio acuoso, mediante la adición de polímeros con diferentes grupos funcionales a modo de estabilizantes. La elección del aditivo más adecuado se ha realizado en base a la capacidad de empaquetamiento de la suspensión, que se traduce en la optimización de la densidad en verde, y de la densidad final de la pieza tras la sinterización. Como resultado tenemos que en todos los sistemas la PEI resulta ser el estabilizante más efectivo, debido a su conformación tipo *train* sobre la superficie de las partículas. La modificación de la superficie de las partículas con PEI proporciona una menor interacción electrostática repulsiva entre ellas, y propicia un flujo quasi-newtoniano de las suspensiones de Ti (corrigiendo la dilatancia), y un flujo plástico o pseudoplástico de las suspensiones de HA y Ni-YSZ.

2. Conformado y sinterización de materiales de Ti y Ti reforzado por medio de aditivos que actúan como espesantes. Se han conformado estructuras porosas de Ti, utilizando como espesante la MC en suspensiones estables de Ti, bien en forma de capa, utilizando la técnica de inmersión en suspensiones de Ti, o bien en forma de pieza, utilizando la técnica de réplica de con exo-plantillas.

Dentro de este objetivo se ha implementado la técnica de espumado en la fabricación de porosos celulares de Ti reforzados con fases MAX (Ti_3SiC_2). La espuma se ha fabricado a partir de la mezcla de suspensiones acuosas estables de TiH_2 , con una fase alcana en la que se disuelve un precursor cerámico (PSC). En esta técnica, la MC se ha utilizado como espesante, resultando ser el aditivo clave en el conformado de espumas, y en definitiva en la fabricación de un material estructuralmente estable. El efecto del refuerzo cerámico en los materiales de Ti se ha determinado en términos de resistencia al desgaste, comparando los materiales densos de referencia con materiales de composición final Ti/TiC/ Ti_3Si_2C , y en términos de microdureza, en espumas de composición similar con una porosidad total de 68%. El refuerzo cerámico hace disminuir en un 80% la huella de desgaste e incrementa la dureza de $1,8 \pm 0,2$ GPa en Ti a $14,3 \pm 0,2$ GPa en el material compuesto Ti/TiC/ Ti_3Si_2C .

3. Conformado y sinterización de materiales porosos de diferente naturaleza por gelificación térmica utilizando como formador de poros el bicarbonato amónico (BA). El rol de la MC en este proceso, no es solo proveer a la suspensión de un comportamiento plástico y hacer de guía estructural de la compactación del material, sino también atrapar las burbujas de CO_2 que se desprenden de la descomposición del

bicarbonato amónico (BA) disuelto en la suspensión, y que actúa como formador de poro.

Del estudio de la influencia de la MC en los parámetros fundamentales del proceso de gelificación de suspensiones de Ti, HA y Ni-YSZ se desprende que, la fortaleza de la estructura del gel tiene su razón en las propiedades morfológicas de las partículas. El gel más robusto y de fortaleza variable es el formado por la partícula más pequeña y ligera: la HA con un tamaño medio de $\sim 3 \mu\text{m}$ y una densidad de $3,16 \text{ g/cm}^3$, mientras que el gel más débil es el que forma la partícula más grande: el Ti con un tamaño medio de $\sim 10 \mu\text{m}$ y una densidad de $4,51 \text{ g/cm}^3$. Por último, el gel que mantiene sus propiedades aun incrementando la concentración de gelificante, es el gel que forma las partículas más densas y con mayor factor de forma (morfología filiforme de Ni). En consecuencia, se podría concluir que las características del gel formado están directamente relacionadas con la morfología de las partículas en suspensión, de forma que cuanto mayor es su densidad y más compleja su morfología más interfiere y predominan en el proceso de gelificación.

En general, el incremento del contenido de gel mejora la calidad de la gelificación en todos los sentidos. Un aumento de la concentración de MC hace que el gel formado sea más fuerte y por tanto el material en verde pueda manipularse sin problemas, y a la vez permite alcanzar un mayor grado de empaquetamiento y mayores densidades en el material sinterizado. Por otro lado la temperatura de gelificación de las suspensiones es $50\text{-}52^\circ\text{C}$, por lo que 60°C es suficiente temperatura para provocar el entrecruzamiento ordenado de las cadenas de 4MC para formar el gel. Un aumento de temperatura provoca una gelificación más rápida y desordenada, que deteriora el empaquetamiento del material.

Se ha aplicado el diseño experimental en la gelificación de suspensiones de Ti con BA disuelto, para determinar la influencia de las principales variables del proceso (concentración de gelificante, concentración de formador de poro y temperatura) en las propiedades del material final (viscosidad en reposo de la suspensión, densidad aparente y tamaño medio de poro). Como resultado de simultanear un estudio convencional con el diseño experimental se resuelve que, el estudio convencional nos permite saber de qué forma influyen las variables del proceso en las propiedades del material final, mientras que el diseño experimental cuantifica el efecto de cada variable sobre cada propiedad, y nos permite afirmar que la reología de la suspensión depende principalmente de la concentración de BA, y que la porosidad total y el tamaño de poro

del material dependen de la cantidad de gelificante y de formador de poro disuelto en la suspensión, resectivamente.

El estudio de la sinergia de la gelificación de la MC y la descomposición del BA durante la compactación por gelificación de suspensiones de Ti, HA y Ni-YSZ, verifica los resultados del diseño experimental, y evidencia un posible efecto de compensación entre el contenido de BA y la concentración de MC, ya que una concentración elevada de geificante (MC) propicia una distribución homogénea de poros, mientras que la concentración del formador de poro (BA) determina el tamaño de la porosidad. Por otra parte, la temperatura de gelificación ha de ser moderada (60-70°C), ya que un incremento brusco de la misma acelera la descomposición del BA, y el gel puede no ser suficientemente robusto para preservar la estructura de la pieza. Por lo que como consecuencia del estudio de gelificación de piezas densas y porosas, hay que llegar a un compromiso con la temperatura de gelificación, para maximizar la densidad del esqueleto (a 60°C) y la porosidad abierta (a 70°C).

En la fabricación de materiales porosos mediante la gelificación de suspensiones con MC, utilizando como formador de poro el BA, se alcanzan:

- En estructuras 100% Ti, tras un proceso de sinterización a 1100°C-30 min en ultra-alto vacio, porosidades abiertas de 39%, con macroporosidades ($P_{\text{macro}} < 200 \mu\text{m}$) del 20% y supra-macroporosidades ($P_{\text{supra-macro}} > 200 \mu\text{m}$) del 19%. En esta estructura, la suma de la porosidad cerrada y la micro-meso porosidad abierta no supera el 1% de la densidad aparente del material.
- En estructuras 100% HA, tras un proceso de sinterización a 1250°C-30 min, porosidades abiertas de 63%, con macroporosidades ($P_{\text{supra-macro}} < 200 \mu\text{m}$) del 23% y supra-macroporosidades ($P_{\text{macro}} > 200 \mu\text{m}$) del 39%. En esta estructura la suma de la porosidad cerrada y la micro-meso porosidad abierta no supera el 1% de la densidad aparente del material.
- En estructuras Ni-YSZ, porosidades abiertas de 74%, con macroporosidades ($P_{\text{macro}} < 200 \mu\text{m}$) del 39% y supra-macroporosidades ($P_{\text{supra-macro}} > 200 \mu\text{m}$) del 35%. En esta estructura la suma de la porosidad cerrada y la micro-meso porosidad abierta no supera el 4% de la densidad aparente del material.

4. Conformado y sinterización de materiales porosos de diferente naturaleza por gelificación térmica mediante técnicas de *Free Forming* (Moldeo Robotizado y Deposición Electroforética), con gelificantes que tienen interacción con la partícula.

El objetivo de esta última parte de la memoria es explorar el efecto de gelificantes capaces de ionizarse en el medio de suspensión, y por tanto de interaccionar de forma específica con las partículas o con los modificadores superficiales de las mismas. Para ello, se han considerado la carboximetilcelulosa (CMC) y la gelatina (GN), aplicadas a dos técnicas de conformado sin molde, como son el moldeo robotizado y la deposición electroforética (EPD), respectivamente.

En el moldeo robotizado de suspensiones de Ti, se ha seleccionado una CMC de alta viscosidad (40.000 mPas). El estudio del comportamiento viscoelástico de las suspensiones evidencia que la fuerte interacción que existe entre las partículas de Ti y la estructura del polímero, fortalece el anclaje de las partículas a la red del gelificante. Al forzar la compactación por gelificación de la tinta tras la impresión aplicando calor, la red ordenada del gel hace que la estructura del andamio quede fuertemente consolidada. Una vez sinterizados a 1100°C durante 30 min en ultra-alto vacío, estos materiales tienen porosidades abiertas diseñadas ($P_{\text{supra-macro}} > 200 \mu\text{m}$) del 56% al 39%, con porosidades abiertas de pared ($P_{\text{macro}} > 200 \mu\text{m}$) del 18% al 25%. Sin embargo, la porosidad cerrada de estos materiales es muy elevada (13%-15%), lo que disminuye sus propiedades mecánicas. Dependiendo de la temperatura punta del tratamiento térmico (1100°C-1200°C), los andamios de Ti tienen una resistencia a la compresión de 70 a 120 MPa. Se ha comprobado que células de diferentes linajes se adhieren sobre los andamios, observando que el incremento en su actividad metabólica depende de las características superficiales del material, que a su vez vienen determinadas por la calidad de la tinta y la cizalla que la suspensión sufre durante la impresión.

Por último, se han fabricado recubrimientos bien adheridos y con cohesión interna de HA/GN utilizando la GN como aditivo, y acompañando la gelificación térmica con la deposición. El estudio del comportamiento viscoelástico de las suspensiones evidencia la formación de un gel fuerte por sinergia de la GN y la HA, mientras que la estructura reticulada del gel propicia la distribución homogénea de partículas de HA, como resultado del anclaje GN-HA durante la gelificación.

Conclusions

First, it has been proven that the use of cationic stabilizers to promote steric stabilization of suspensions improves particle packing, whatever its nature. Optimization allows for packaging often dense porous structures skeleton (with closed and / or less than 1% meso-micron range porosity), thereby strengthening the mechanical properties of these materials, in itself inherently fragile.

It has also proven that colloidal processing techniques may be implemented with chemical synthesis, the mechanical reinforcement materials with ceramic particles Ti, TiC and Ti_3SiC_2 , all refractory materials. This is a marked contrast to conventional techniques in which high temperature heat treatments are required to achieve crystallization and full consolidation of the ceramic particles, which affects the development of soft or sustainable chemistry.

It has been proposed and validated a new manufacturing technology of porous materials, based on the stabilization of gas within the structure of an inorganic material by thermal gelation of the suspensions. The development of this new technology has been established and synergies among gelling particles determine the success of the process. Biostructures Ti and HA were manufactured, with a dense skeleton closed and meso-micron porosity <1%, with an open macroporosity (> 1 micron) of 39,1% and 75,5%, respectively; and Ni-YSZ electrocatalysts with 73,2% open porosity, more fragile since they have a closed porosity of 4,5%.

Finally, the gel was applied to robocasting and electrophoretic deposition shaping processes. The high rheological constraints suspensions need to meet, causes the gelling agents necessarily have to interact with the inorganic particles, increasing synergy gel-particle to form a strong gel, in order to hold the shape of the piece during printing and / or deposition of material.

The more relevant partial conclusions of this work are:

1. Study of dispersion and stability of the different particles in aqueous media through the addition of polymers with different functional groups as stabilisers.

These dispersants or stabilisers generate either dispersive forces or repulsive electrostatic interactions when they are specifically adsorbed on the surface of particles modifying their superficial properties. In this manuscript are going to be employed

cationic polyelectrolytes with carboxyl functional groups (-COO-) such as polyacrylic acid (PAA), anionic polyelectrolytes with amino groups (-NH_{x+1}⁺) like polyethyleneimine (PEI), and amphoteric (e.g. amino acids) that combine carboxyl and amino groups and are the majority component of gelatine (GN).

The most suitable additive has been elected based on the capacity of packing suspensions, which gives the optimization of the green density and final density after sintering. As a result, we can observe that PEI acts as the most effective stabilizer, due to its train type conformation on the particles surface. The modification of the particles surface with PEI provides a lower repulsive electrostatic interaction, and favours a quasi-Newtonian flux of titanium suspensions (i.e. correcting shear thickening), and a plastic or pseudo-plastic flux of HA and Ni-YSZ suspensions.

2. Shaping and sintering of Ti and reinforced Ti materials through additives that act as thickeners.

After suspension stabilization, titanium porous structures have been shaped, using MC as thickener in Ti stable suspensions, either in the form of layers using immersion technique in Ti suspensions, or as a piece, using replicating techniques with exo-templates.

Additionally, foamed technique for the fabrication of cellular porous materials of reinforced Ti with MAX phases has been implemented. The foam has been manufactured from stable aqueous suspensions of TiH₂, with alkane phase in which a ceramic precursor (PSC) is dissolved. In this technique, MC has been used as a thickener that has proved to be the key additive in foams shaping, and ultimately on the fabrication of a material that presents a stable structure. The effect of ceramic reinforcement in Ti materials has been determined in terms of wear resistance, both in the dense materials of reference and on the materials with Ti/TiC/Ti₃SiC₂ final composition, and in terms of micro hardness, in foams with a similar composition with a total porosity of 68%. The ceramic reinforcement decreases in an 80% the wear footprint and increments the hardness from 1.8±0.2 GPa in Ti to 14, 3 ±0.2 GPa in the composite material Ti/TiC/Ti₃SiC₂.

3. Shaping and sintering of porous materials with different nature by thermic gelcasting using ammoniac bicarbonate (BA) as pore former.

Thermic gelling agents are substances capable of build-up gels at a determinate temperature (gel casting temperature) through the physic cross-linking of their chains, previously dissolved on the suspension media. For this study, it has been employed a

low viscosity MC (4000 mPa s), that depolymerizes at low temperature (<100°C) forming a polymeric framework that immobilize particles during sample's compaction.

However, the role of MC in this process, it is not only to provide a plastic behaviour to the suspension and act as structural guide of material's compaction, but also to trap the CO₂ bubbles that are released when the BA dissolved on the suspension decomposed and thus, acts as a porous forming agent.

The study MC influences on the fundamental parameters of gel casting process of Ti, HA and Ni-YSZ suspensions, it can be concluded that gel structure strength is due to the morphological properties of particles. The most robust gel with variable strength is the one formed by the smallest and lightest particle: HA with an average size of ~3µm and a density of 3, 16 g/cm³, while the weakest gel is the one that forms the biggest particle: Ti with an average size of ~10 µm and 4, 51 g/cm³ density. Finally, the gel that keeps its properties even with the increment of gelling agent concentration, is the gel that form the most dense particles and with a greater form factor (filiform morphology of Ni). Accordingly, it can be concluded that the features of the resulting gel are directly related with the morphology of the particles in suspension, in such a way that the greater the density and the most complex the morphology, more interferes and more is their predominance in the gel casting process.

In general, the increase on the gel content improves the quality of gelcasting process in all senses. An increase on the MC concentration makes the resulting gel stronger and thus, the green material can be manipulated without any problems. At the same time, it allows to achieve a higher packing degree and higher densities on the sintered material. On the other hand, gelling temperature of suspensions it is 50-52°C, thus 60°C is high enough to arrange the cross-linking of 4MC chains in order to form a gel. An increase of temperature causes a faster and disordered gelcasting, which damages the packing.

Experimental design has been applied to the gel casting of Ti suspensions with BA dissolved in order to determine the influence of the main variables of the process (gelling agent concentration, pore former concentration and temperature) on the final material properties (viscosity of the suspension in state of rest, apparent density and average pore size). As a result of the simultaneous conventional study with the experimental design, it can be resolved that, the conventional study has allowed knowing how the variables of the process influence on the properties of final material, while the experimental design quantifies the effect of each variable on each property, and allows us to affirm that suspension rheology principally depends on BA content,

and the total porosity and the pore size depends on the gelling agent concentration and the amount of pore former, respectively, dissolved on the suspension.

The study of the synergy between MC gel casting and BA decomposition during compaction by Ti, HA and Ni-YSZ suspensions by gel casting, verifies the results obtained from the experimental design and a possible effect of compensation between BA and MC concentration is evidenced. A high gelling agent (MC) concentration leads to an homogeneous distribution of pores, while pore former concentration (BA) determines the size of the porosity. On the other hand, gelcasting temperature has to be moderate (60-70°C), because a sudden increase of it accelerates BA decomposition, and the gel can be not enough robust to preserve the material's structure. As a consequence of this, gelcasting study on dense and porous pieces, a compromise has to be achieved with the gelling temperature in order to maximize the skeleton density (at 60°C) and the open porosity (at 70°C).

On porous materials manufacturing by means of gelcasting suspensions with MC, using BA as pore former, it has been reached:

- In 100% Ti structures, after a sintering process at 1100° C for 30 min in ultra high vacuum atmosphere, it has been obtained open porosities of 39%, with 20% macroporosities ($P_{\text{macro}} < 200 \mu\text{m}$) and 19% supra-macroporosities ($P_{\text{supramacro}} > 200 \mu\text{m}$). In this structure, the sum of closed porosity and micro-meso open porosity do not exceed 1% of the apparent density material.
- In 100% HA structures, after a sintering process at 1250°C for 30 min, it has been obtained open porosities of 63%, where the macroporosities corresponds with a 23% and supra-macroporosities with 39% ($P_{\text{macro}} > 200 \mu\text{m}$). In this structure the sum of closed porosity and micro-meso open porosity do not exceed 1% of the apparent density material.
- In Ni-YSZ structures, open porosities of 74%, with macroporosities ($P_{\text{macro}} < 200 \mu\text{m}$) of 39% and supra-macroporosities ($P_{\text{supramacro}} > 200 \mu\text{m}$) of 35% have been obtained. In this structure the sum of closed porosity and micro-meso open porosity do not exceed 4% of the apparent density material.

4. Shaping and sintering of porous materials with different nature by gelcasting technique through Free Forming techniques (Robocasting and Electrophoretic Deposition), with gelling agents that interact with particle.

The aim of this last section of manuscript is to explore the effect of gelling agents that are capable of ionizing in suspension media, and therefore of interact specifically either with particles or with their surface modifiers. For this, it has been considered carboxymethylcellulose (CMC) and gelatine (GN), applied to two shaping techniques without mould, such as robocasting technique and electrophoretic deposition, respectively.

In robocasting technique of Ti suspensions, high viscosity CMC (40.000 mPas) has been selected. The study of suspensions viscoelastic behaviour evidences that the strong interaction between Ti particles and polymer structure, which strengthen the anchor between the gelling network particles. Forcing the ink compaction by gel casting after printing and the subsequent heating, the ordered gelling agent network strongly consolidates the scaffold structure. Once the materials are sintered in ultra-vacuum conditions at 1100°C during 30 minutes, they show open designed porosities ($P_{\text{supra-macro}} > 200\mu\text{m}$) from 56% to 39%, with open wall porosity ($P_{\text{macro}} > 200\mu\text{m}$) between 18% and 25%. However, closed porosity of these materials is so high (13%-15%), which decreases their mechanical properties. Titanium scaffolds show a resistance to compression of 70 to 120 MPa depending on the maximum temperature reached during thermal treatment (1100°C-1200°C). However, it has been proven that cells of different cell lines attach to the scaffolds, even though the increment on their metabolic treatment depends on the material surface features, which in turns are determined by the ink quality and the shear suffered by the suspension during printing.

Lastly, well attached and with internal cohesion HA/GN coatings have been manufactured using GN as additive, by pacing thermal gelcasting with deposition. The study of suspensions viscoelastic behaviour evidences the formation of a strong gel by synergy between GN and HA, while the cross-linked structure favour the homogeneous distribution of HA particles, as a result of the GN-HA anchor during gelcasting processes.