

Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Implementación, fabricación y caracterización de cilindros con porosidad alargada de Ti c.p, mediante técnicas de Freeze-Casting

Autor: Carmen Rodríguez Sol

Tutores: Yadir Torres Hernández, Paloma Trueba Muñoz

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

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Implementación, fabricación y caracterización de cilindros con porosidad alargada de Ti c.p, mediante técnicas de Freeze-Casting

Autor:

Carmen Rodríguez Sol

Tutores:

Yadir Torres Hernández (Profesor titular)

Paloma Trueba Muñoz (Profesora contratada Doctora)

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Trabajo Fin de Máster: Implementación, fabricación y caracterización de cilindros con porosidad alargada de Ti c.p, mediante técnicas de Freeze-Casting

Autor: Carmen Rodríguez Sol
Tutores: Yadir Torres Hernández, Paloma Trueba Muñoz

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

AGRADECIMIENTOS

A los que estuvieron desde el principio, a los que aparecieron de repente y a los que ya no están. Por el apoyo y la confianza durante todo el trayecto. Por ser mi fuerza y mis ganas en esta etapa que termina.

Por supuesto, a mis tutores Yadir y Paloma, por haberme ayudado en todo y haberme puesto las cosas tan fáciles.

RESUMEN

El presente Trabajo Fin de Máster estudia la manera de obtener cilindros de titanio con porosidad gradiente longitudinal mediante la técnica Freeze-casting, para usarlos en aplicaciones biomédicas como sustitutos óseos. Para ello, se optimizan e implementan los procesos y, por último, se caracterizan los cilindros obtenidos con las diferentes condiciones establecidas.

Palabras clave: titanio poroso, biomaterial poroso, Freeze-casting, porosidad gradiente, propiedades mecánicas, biomédico, tejido óseo.

ABSTRACT

This Master's thesis studies how to obtain porous titanium cylinders by Freeze-casting for biomedical applications as bone substitute. For this, the processes are optimized and implemented and, finally, the cylinders obtained with the different established conditions are characterized.

Keywords: porous titanium, porous biomaterial, Freeze-casting, gradient porosity, mechanical properties, biomedical, bone tissue.

ÍNDICE

Agradecimientos	vii
Resumen.....	ix
Abstract	ix
Índice.....	xi
Índice de Tablas.....	xiii
Índice de Figuras	xiv
1 Introducción y bases teóricas.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Bases Teóricas	3
1.2.1 El tejido óseo	3
1.2.2 Biomateriales.....	5
1.2.3 Sustitución Ósea.....	8
1.2.4 Titanio y sus Aleaciones	9
1.2.4.1 Titanio c.p.....	11
1.2.4.2 Aleación Ti-6Al-4V	11
1.2.5 Técnicas de obtención de materiales porosos	12
1.2.6 Freeze-casting	14
1.2.6.1 Evolución de la técnica	14
1.2.6.2 Parámetros de control de la técnica de Freeze-casting	22
Composición del barro	22
Sedimentación.....	22
Atrapamiento de las partículas y expulsión	23
Efectos de la velocidad de solidificación y su control	24
Conductividad térmica	25
2 Objetivos	27
3 Método experimental implementado.....	27
3.1 Diseño y Fabricación de la Mezcla Criogénica.....	27
3.2 Material del Dispositivo empleado para la fabricación de los cilindros porosos....	28
3.3 Estudio de la Transferencia de calor en el Foco Frío.....	29
3.3.1. Cálculos	30

Resistencia térmica	30
Calor latente de la disolución.....	31
Transferencia de calor a través de las paredes.....	31
Transferencia de calor a través de la tapadera y la base	32
Transferencia de calor a través de los seis orificios en la tapa	32
3.4 Diseño del Dispositivo empleado para la fabricación de los cilindros porosos	33
3.5 Técnicas experimentales de fabricación	34
3.5.1 Preparación mezcla criogénica y montaje del dispositivo	34
3.5.2 Elaboración del barro de Ti	35
3.5.3 Colocación de moldes en dispositivo y vertido del barro de Ti.....	35
3.5.4 Obtención de la muestra en verde.....	36
3.5.4.1 Solidificación	36
3.5.4.2 Liofilización.....	36
3.5.5 Sinterización	36
3.6 Técnicas experimentales de caracterización.....	38
3.6.1 Ensayo de Arquímedes.....	38
3.6.2 Estudio de las muestras mediante ultrasonidos	39
3.6.3 Preparación metalográfica	40
3.6.4 Análisis de imagen.....	41
3.6.5 Ensayo de compresión	42
4 Resultados y discusión	44
4.1 Parámetros de fabricación	44
4.2 Identificación de Muestras.....	45
4.3 Porosidad Total e Interconectada: Arquímedes	46
4.4 Porosidad Total e Interconectada: Análisis de Imagen.....	47
4.5 Determinación del Módulo de Young: Técnicas de Ultrasonidos y Ensayo de Compresión	50
4.6 Discusión	52
4.6.1 Según el material del molde.....	52
4.6.2 Según el gradiente térmico	52
4.6.3 Según el diámetro del molde	53
4.6.4 Mejores resultados conseguidos.....	53
5 Conclusión	54
6 Trabajos futuros	54
Referencias.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades mecánicas del hueso [3].	5
Tabla 2. Propiedades y aplicaciones de los biomateriales más comunes [3][4][18].	7
Tabla 3. Propiedades del titanio elemental [22].	11
Tabla 4. Propiedades mecánicas del titanio puro para implantes quirúrgicos [3][4][22].	11
Tabla 5. Aleaciones comerciales de titanio y sus propiedades [22].	12
Tabla 6. Porcentaje en peso de oxígeno de los polvos y de las muestras sinterizadas [32].	18
Tabla 7. Contenido de oxígeno tras la sinterización de 8 o 24h [25].	19
Tabla 8. Macro-porosidad de las muestras obtenidas [25].	21
Tabla 9. Criterios y alternativas para la evaluación del VTP [4].	29
Tabla 10. Cálculos para la evaluación VTP [4].	29
Tabla 11. Ciclo de sinterización [3][4].	37
Tabla 12. Valores de las ondas longitudinales y transversales para el titanio c.p. sólido y las muestras porosas [3].	39
Tabla 13. Datos de la fabricación de las muestras en el molde de teflón [3][4].	44
Tabla 14. Datos de la fabricación de las muestras en el molde de alúmina [42][43].	44
Tabla 15. Datos de la fabricación de las muestras en el molde de alúmina [42][43].	45
Tabla 16. Datos de las muestras sinterizadas en el molde de teflón [3][4].	45
Tabla 17. Datos de las muestras sinterizadas en el molde de alúmina [42].	46
Tabla 18. Datos tras realizar el ensayo de Arquímedes en el molde de teflón [3][4].	46
Tabla 19. Datos tras realizar el ensayo de Arquímedes en el molde de alúmina [42][43].	47
Tabla 20. Módulo de Young E_d de las muestras H-M [3].	50
Tabla 21. Datos tras el ensayo de compresión en las muestras I-J [3].	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la esperanza de vida de los españoles desde 1975 [1].	1
Figura 2. (1) Escalera en La Sagrada Familia, Barcelona, España; diseño bioinspirado en caracolas marinas de Antonio Gaudí; (2) "El árbol de la vida" en Expo Milán 2015, Italia; diseño bioinspirado en "árboles dragón" de Marco Balich; (3) Metropol Parasol, Sevilla, España; diseño bioinspirado de Jürgen Mayer en hueso trabecular; (4) Torre Eiffel , Paris, Francia; diseño bioinspirado en hueso trabecular; (5) líneas de tensión y compresión en hueso de rodilla; (6) líneas de tensión y compresión en cabeza de fémur en cadera [2].	2
Figura 3. Tejido óseo a escala macroscópica [11].	4
Figura 4. Los cinco tipos de huesos [3].	5
Figura 5. Estructuras cristalinas del titanio [3].	9
Figura 6. Densidad del titanio frente a otros metales [22].	10
Figura 7. Resistencia específica del titanio y sus aleaciones frente a la de otros materiales [22].	10
Figura 8. Proceso de fabricación de materiales porosos mediante Freeze-casting [4].	14
Figura 9. Micrografía SEM de las partículas de Titanio. (a) finas, (b) gruesas [32].	15
Figura 10. Micrografía óptica de la sección longitudinal de las partículas finas [32].	16
Figura 11. Espacio entre dendritas respecto a la altura de la muestra [32].	16
Figura 12. Espacio entre dendritas frente a la velocidad de solidificación [32].	17
Figura 13. Velocidad del frente de solidificación frente a la altura de la muestra congelada [32].	17
Figura 14. Velocidad crítica de solidificación frente al tamaño de partícula [32].	18
Figura 15. Micrografías ópticas de la muestra A-8 (44,6% de porosidad). (a) Sección longitudinal y (b) la aumentada, (c) sección transversal y (d) la aumentada [25].	20
Figura 16. Micrografías ópticas de la muestra A-24 (37,4% de porosidad). (a) Sección longitudinal y (b) la aumentada, (c) sección transversal en la Zona Top y (d) en la Zona Down [25].	21
Figura 17. Interacciones entre la partícula y el frente de congelación [21].	24

Figura 18. Representación gráfica del modelo de Krischer-Kröll usado para calcular la conductividad térmica de (a) los "packed beds" y (b) la estructura laminar sólida. (c) Distribución de temperaturas en la muestra durante la solidificación direccional [21].	26
Figura 19. Diagrama de fase Agua-NaCl [4].	27
Figura 20. Calor específico de la salmuera en función de la concentración de NaCl [4].	28
Figura 21. Conducción en pared plana [4].	30
Figura 22. Convección en pared plana [4].	31
Figura 23. Sección longitudinal del diseño preliminar del dispositivo [4].	33
Figura 24. Ensamblaje final del dispositivo [4].	34
Figura 25. Túrbula Type T2C [3].	35
Figura 26. Liofilizadora TESLSTAR CRYODOS [3].	36
Figura 27. Horno tubular de alto vacío CARBOLYTE STF 15/75/450 [3][4].	37
Figura 28. Horno de alto vacío de molibdeno TERMOLAB [3].	37
Figura 29. (a) Muestras sumergidas durante el proceso de calentamiento; (b) Medida de la masa sumergida; (c) Medida de la masa saturada [3].	38
Figura 30. (a) Cortadora de precisión STREUERS SECOTOM-10; (b) empastilladora STRUERS CitoPress-10; (c) lijadora STRUDERS K-NUTH-ROTOR-3; (d) pulidora STRUDERS LaboPol-6; (e) máquina de limpieza por ultrasonidos ULTRASON P-SELECTA [4].	41
Figura 31. Microscopio óptico NIKON EPIHOT, equipado con cámara JENOPTIK ProgRes C3 [4].	42
Figura 32. Máquina de carga uniaxial INSTRON 5505 [41].	43
Figura 33. Micrografías en la zona TOP de los diferentes gradientes de temperatura y diámetros para el molde de alúmina [44].	48
Figura 34. Micrografías de las secciones longitudinales de las muestras para una temperatura del foco frío de -10°C y el molde de 12 mm [45].	49
Figura 35. Micrografías de la muestra B [4].	50
Figura 36. Curva tensión-deformación obtenida del ensayo de compresión [3].	51
Figura 37. Congelación direccional parcial de agua en molde de teflón (izquierda) y de alúmina (derecha) [4].	52

1 INTRODUCCIÓN Y BASES TEÓRICAS

1.1 Introducción

En la actualidad, uno de los principales desafíos de la medicina consiste en reconstruir tejido óseo después de accidentes, enfermedades o simplemente, a consecuencia de la edad; debido a que se ha producido un incremento de la esperanza de vida (Figura 1), gracias a los avances médicos. La longevidad de la población aumenta la probabilidad de los trastornos músculo-esqueléticos (rotura, desgaste, inflamación, contractura, etc), ya que el deterioro de los huesos está relacionado con una disminución de la masa ósea, al igual que con la pérdida de resistencia mecánica. Por lo que, esto conlleva a un crecimiento acelerado del uso de prótesis, implantes y aparatos médicos, lo que supone que la sustitución del tejido óseo represente un problema con un alto coste económico para la sociedad.

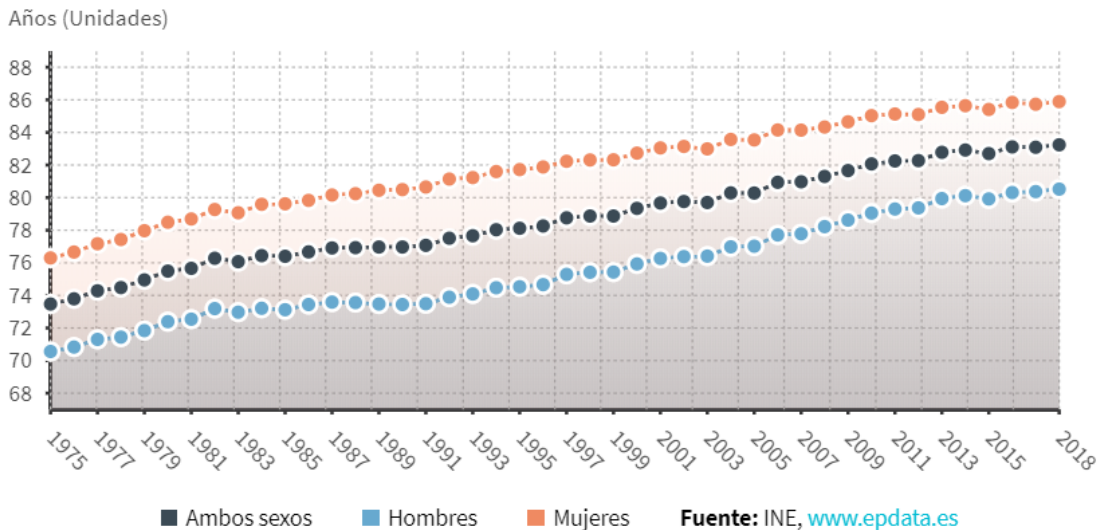


Figura 1. Evolución de la esperanza de vida de los españoles desde 1975 [1].

Para poder conseguir prótesis que repliquen las propiedades del tejido óseo, junto con su estructura altamente jerarquizada, es necesario combinar el trabajo de especialistas de diferentes áreas, tales como: medicina, mecánica, ingeniería de materiales, entre otros. Teniendo como punto de partida la morfo-fisiología ósea, se desarrollan estructuras huecas en ingeniería a partir de las líneas de presión estática, consiguiendo así, que se utilice para su diseño una cantidad mínima de material junto con una disminución del peso, manteniendo la máxima resistencia mecánica. Este tipo de estructuras son desarrollos bioinspirados (Figura 2), ya que imitan o biomimetizan los elementos estructurales, encontrados en la naturaleza. Por tanto, un diseño bioinspirado es lo que se busca para la mejora de las prótesis e implantes.

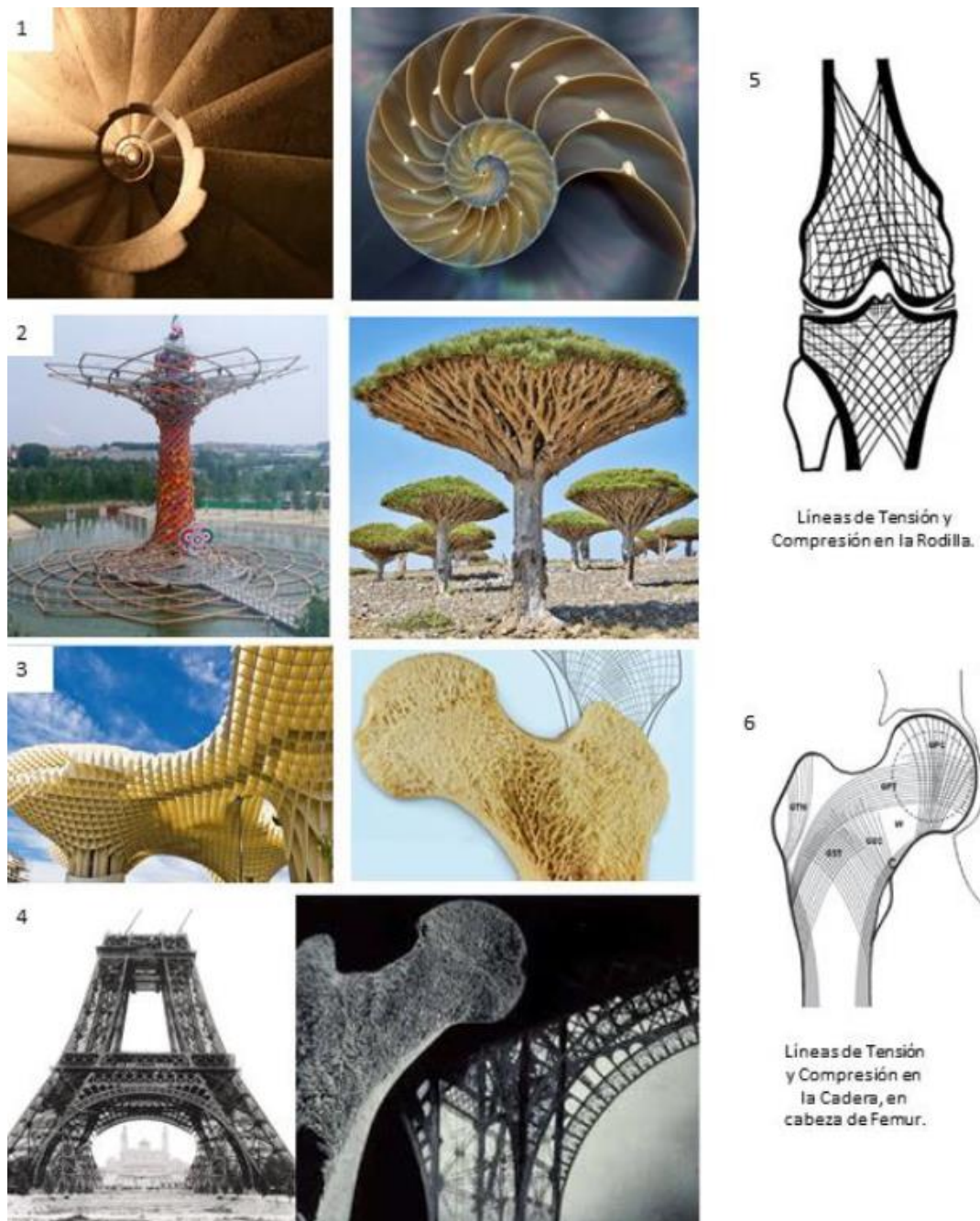


Figura 2. (1) Escalera en La Sagrada Familia, Barcelona, España; diseño bioinspirado en caracolas marinas de Antonio Gaudí; (2) "El árbol de la vida" en Expo Milán 2015, Italia; diseño bioinspirado en "árboles dragón" de Marco Balich; (3) Metropol Parasol, Sevilla, España; diseño bioinspirado de Jürgen Mayer en hueso trabecular; (4) Torre Eiffel, Paris, Francia; diseño bioinspirado en hueso trabecular; (5) líneas de tensión y compresión en hueso de rodilla; (6) líneas de tensión y compresión en cabeza de fémur en cadera [2].

Además, es necesario encontrar un biomaterial que cumpla con las exigencias requeridas a la hora de ejercer como sustituto óseo, que soporte los esfuerzos aplicados y sea biocompatible. Sin embargo, este tipo de material presenta ciertas limitaciones, las principales son la incompatibilidad entre su módulo elástico y la del tejido óseo, dando lugar al fenómeno "stress-shielding" o apantallamiento de tensiones, y la insuficiente integración entre el

implante y el hueso, lo que provoca la pérdida de densidad ósea en la zona cercana al implante y su desplazamiento [2][3][4][5][6].

1.2 Bases Teóricas

1.2.1 El tejido óseo

Para sustituir el tejido óseo es necesario conocer sus características. Los huesos están presentes en todos los seres vivos vertebrados, cuyas funciones son: soportar la carga del cuerpo y protegerlo, intervenir en la regularización del calcio del organismo, contener las células madre formadoras de las células sanguíneas, propagar el sonido y formar la estructura que controla los movimientos [7][8].

En general el tejido óseo se clasifica en dos grandes grupos, tal y como se ilustra en la Figura 3:

- Compacto o Cortical: Es un tejido duro, denso y frágil. Al observarlo al microscopio destacan estructuras cilíndricas, denominadas osteonas, formadas por capas concéntricas de laminillas óseas, donde se encuentran insertos los osteocitos. En el interior de la osteona hay un canal, el conducto de Havers, por donde circulan vasos sanguíneos, linfáticos y nervios. Los vasos sanguíneos aportan los nutrientes necesarios a las células de los huesos y conducen las hormonas que controlan el aporte de calcio. También aparecen canales que conectan unos conductos de Havers con otros. Estos conductos se llaman conductos de Volkmann. Se encuentra en la capa externa de los huesos largos formando la diáfisis (parte tubular del hueso largo comprendida entre los dos extremos), en el exterior y en el interior de los huesos planos y en distintas zonas en los huesos cortos, según cada hueso [9].
- Esponjoso o Trabecular: En comparación con el tejido óseo compacto, tiene una superficie mayor, es menos denso, más suave, más débil y menos rígido. Está estructurado en forma de redes similares a una esponja compuesta por trabéculas formando la parte interna del hueso, rodeada por células de revestimiento óseo (osteocitos) y entre las trabéculas se sitúa la médula ósea roja, productora de células sanguíneas. Se encuentra en la zona interna de huesos largos y planos. Forma la epífisis (extremos ensanchados situados a ambos lados de la parte larga central) en los huesos largos. En los huesos cortos forman el interior y zonas del exterior [10].

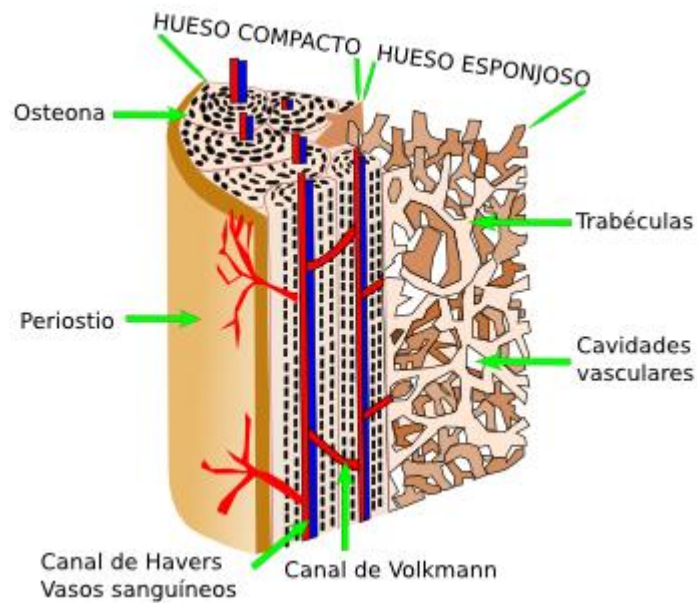


Figura 3. Tejido óseo a escala macroscópica [11].

Además de esta clasificación general, también se consideran huesos de diferentes tipologías según su tamaño y geometría, (ver Figura 4) [3]:

- **Huesos cortos:** Tienen la forma aproximadamente de un cubo, ya que todas sus dimensiones son muy similares, y sus funciones son diversas, desde los huesos del carpo y el tarso hasta los pequeños huesos en el interior del oído.
- **Huesos planos:** Son huesos con una dimensión mucho más corta que las otras dos, siendo, de esta manera, mucho más largos y anchos que gruesos. Sus funciones principales son proporcionar protección a una zona y ofrecer una superficie amplia para permitir la fijación de los músculos. Pueden tener forma completamente plana, cóncava o convexa, como los omoplatos o los huesos craneales.
- **Huesos largos:** Son huesos duros y densos que brindan resistencia, estructura y movilidad. Presentan una forma cilíndrica, predominando la dimensión de la longitud sobre las otras dos. Tienen en los extremos partes más voluminosas que sirven para insertar las articulaciones. Están presentes en las extremidades del cuerpo como lo son el fémur, el radio o el cúbito.
- **Huesos sesamoideos:** Son pequeños huesos más o menos redondeados incrustados en ciertos tendones y, por lo general, se encuentran en lugares donde un tendón pasa por encima de una articulación. Alejan al tendón del centro de la articulación y esto aumenta su movimiento, y favorece el deslizamiento del tendón cuando hay un aumento de tensión. Sus funciones principales son modificar la presión, reducir la fricción, y algunas veces, cambiar la dirección en la que un determinado músculo tira. Se encuentran en las rodillas, pies y manos [12].
- **Huesos irregulares:** Tienen formas complejas y presentan muchas diferencias entre ellos en cuanto a tamaño y forma, aunque pueden tener la misma función. Algunas de las funciones que desempeñan consisten en proteger el sistema nervioso, como las vértebras, o servir como anclaje para la inserción de músculos, como los huesos de la cara [13].

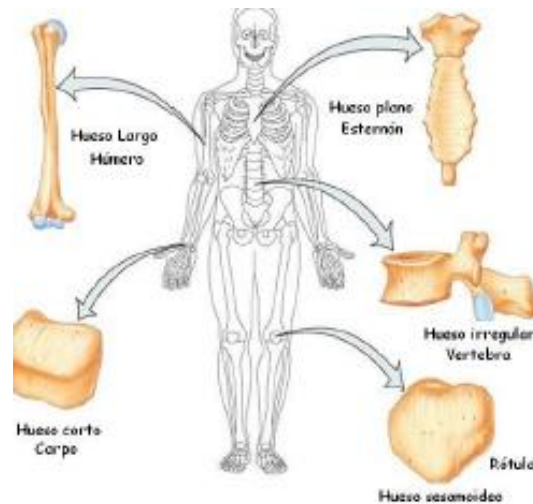


Figura 4. Los cinco tipos de huesos [3].

En la Tabla 1, se detallan las principales propiedades mecánicas del hueso como la resistencia y deformación frente a diferentes esfuerzos y el Módulo de Young.

Tabla 1. Propiedades mecánicas del hueso [3].

Propiedades mecánicas	Dirección de la medición	
	Paralela	Perpendicular
Resistencia a tracción (MPa)	124-174	49
Resistencia a compresión (MPa)	170-193	133
Resistencia a flexión (MPa)	160	
Resistencia a cizalla (MPa)	54	
Módulo de Young (GPa)	17-18,9	11,5
Trabajo de la fractura (J/m ²)	98-6000	
K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	2-12	
Deformación última a tracción (%)	1,4-3,1	0,7
Deformación última a compresión (%)	1,85-2,6	2,8

1.2.2 Biomateriales

El concepto de biomaterial se definió, por Williams DF en 1987, como “cualquier sustancia o combinación de sustancias (a excepción de los fármacos), de origen natural (proteínas de tejido conectivo) o sintéticos (metales, polímeros o cerámicas) que pueden ser usados por algún periodo, como todo o como una parte del sistema que trata, aumenta o reemplaza algún tejido, órgano o función del cuerpo” [14].

En 1991, en la conferencia de Chester (Reino Unido), se define el término biomaterial de una manera más concreta: “Es un material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo” [15].

Actualmente, según el diccionario de la Real Academia Española, un biomaterial es un material que el organismo es capaz de tolerar. Se utiliza tanto para prótesis como para otros fines, por

ejemplo, para clavos, tornillos o bolsas de almacenamiento y empaquetamiento de sangre [5][16].

Por tanto, sirven para formar parte del tejido, completarlo y/o ayudar a mejorar su funcionamiento cuando están formando parte de un sistema. Para que esto ocurra, no debe producir rechazo ni afectar al resto del organismo, a menos que su función lo necesite, como ocurre con los hilos de sutura para tejidos internos que están diseñados para ser absorbidos por el organismo.

Los requisitos que debe cumplir el biomaterial dependen de su aplicación. Por estar en el cuerpo humano debe cumplir con muchas características importantes, que se pueden dividir en características de biocompatibilidad y biofuncionalidad [3][4][7][14][17].

- La biocompatibilidad se define como la aceptabilidad biológica del material por el organismo del receptor, sin que haya reacciones citotóxicas, genotóxicas o se produzca una respuesta inmune. Cuando un material es biocompatible, entonces lo llamamos biomaterial.

- La biofuncionalidad se refiere al diseño del implante. Éste debe adaptarse a las especificaciones para que el cuerpo no lo rechace y son diferentes para cada paciente.

En general las características que debe tener un biomaterial que esté en contacto con las células del paciente son:

- Favorecer la osteoinductividad o la facultad de formar tejido óseo en un sitio anatómico donde no existe naturalmente. Estas sustancias o biomateriales son capaces de estimular los procesos de regeneración ósea. Esto se logra al reclutar células madre mesenquimales y osteoprogenitoras para que posteriormente proliferen y se diferencien hacia la línea osteogénica.
- Favorecer la osteoconductividad o capacidad de guiar el crecimiento para que se produzca la osteointegración, es decir, actúa como soporte estructural del nuevo hueso a través del material.
- No ser tóxico, cancerígeno, ni alergénico.
- No ser susceptible de sufrir corrosión.
- Ser químicamente estable, sin degradación en el tiempo, a no ser que su función consista en eso.
- Ser inerte.
- Ser económico, fácil de fabricar y de producirse a gran escala.

En cuanto a la evolución temporal y funcional de los biomateriales, se reconocen cuatro tipologías diferentes [18][19]:

- Primera generación (1960-1980), donde se prioriza el tratamiento de enfermedades infecciosas, lesiones sépticas y la aplicación de antibióticos. Se caracteriza por el empleo de materiales biotolerables, tales como el acero inoxidable, las aleaciones de CoCr y el polimetilmetacrilato (PMMA), que forman un tejido fibroso que aísla al implante del entorno e impide su estrecha unión con el hueso. Son inertes, es decir, no provocan ninguna respuesta en el cuerpo en el que se insertan.
- Segunda generación (1980-2000), que busca minimizar el rechazo en el organismo junto con los efectos secundarios y aumentar la durabilidad, ya que se emplean como implantes fijos. Se desarrollan los biomateriales bioactivos y biodegradables con

capacidad para interactuar con proteínas del medio que lo rodean, permitiendo una integración del tejido en la superficie del material. En el mercado se encuentran los biomateriales compuestos de hidroxapatita.

- Tercera generación (2000-2015). Pensados para la reparación de tejidos. A partir de aquí cambia el concepto del uso de los biomateriales, de reparar a regenerar. Se diseñan teniendo en cuenta que los biomateriales van a estar en contacto con tejidos vivos y sus propiedades superficiales.
- Cuarta generación (2015-actualidad), a los que se les denomina inteligentes o biomiméticos. Estos materiales participan activamente en la regeneración de un tejido dañado y responden y reaccionan a estímulos medioambientales adecuadamente. Esto hace posible su aplicación en la Ingeniería de Tejidos.

La siguiente Tabla 2 recoge los biomateriales más comunes utilizados en función de las diferentes familias de materiales, así como sus propiedades y aplicaciones más significativas en cada caso.

Tabla 2. Propiedades y aplicaciones de los biomateriales más comunes [3][4][18].

	Biomateriales	Propiedades	Aplicaciones
Metales y aleaciones	Aceros inoxidables, aleaciones de Ti, de Co y Nitinol	Alta densidad y resistencia al desgaste, impacto, tensión y compresión, baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales, barras intramedulares
	Cu	Se corroe en el útero	Dispositivos anticonceptivos
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibilidad con saliva	Implantes dentales y reparaciones
	Espirales vasculares elásticas	Biocompatible con sangre	Reparaciones de venas y arterias
Polímeros	Goma sintética, PE, PP, Acrílicos, PTFE	Baja densidad y resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial, cirugía plástica estética
	Dacrón, Nylon		Hilos de suturas
Cerámicos	Óxidos metálicos, alúmina, zirconia, Titania, fibra de carbono, apatita artificial	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de mecanizado y fabricación, inelásticos	Prótesis de caderas, dientes cerámicos, cementos, dispositivos transcutáneos
Compuestos	Metal cubierto con material cerámico, Ti con hidroxapatita porosa, metal cubierto con carbón o diamante	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión, falta de consistencia en la fabricación del material	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardiaca, restauración de articulaciones

1.2.3 Sustitución Ósea

Una vez conocidas las características y los requisitos que debe tener el material para tener una buena reacción en el organismo, hay que determinar cuál es el mejor candidato, como sustituto del tejido óseo.

Es complicado saber cuál sería el sustituto por excelencia, en la actualidad la investigación al respecto es fundamental y su proceso de mejora es continuo. Sin embargo, los metales y aleaciones se emplean, básicamente, como componentes estructurales, a fin de reemplazar determinadas partes del cuerpo humano. De forma más precisa, puede afirmarse que los materiales metálicos son imprescindibles, hoy por hoy, para aquellas aplicaciones clínicas que requieren soportar carga y eso es debido a dos razones básicas, sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión en el organismo humano. Por tanto, son los materiales más aceptados por la comunidad científica para reemplazar el tejido óseo, en concreto el titanio y sus aleaciones [20].

Desde Tengvall et al. (1989), el titanio es el material metálico con mejores características para esta aplicación por su alta resistencia específica, muy buen balance de propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión. Además, posee una buena fijación biológica por ser cuasi-bioinerte, ya que ha probado poseer la mejor biocompatibilidad comparado con los otros metales y aleaciones usadas en implantología. Esto es debido a la formación de una capa de óxido muy estable que aísla la superficie del tejido y es una buena base para los procesos de cascada celular que preceden la formación de hueso, sin causar una respuesta inflamatoria después de la implantación. Se conoce que el titanio es el único metal que se oseointegra, presentando una superficie apta para la adherencia y el crecimiento del hueso. Sin embargo, uno de los principales problemas del uso de metales en implantología, es la excesiva rigidez que ellos presentan frente al hueso cortical ($E_{Ti} = 100$ GPa y $E_{hueso} = 20-30$ GPa). La diferencia en el Módulo de Young de los dos materiales provoca el fenómeno de stress-shielding (apantallamiento de tensiones y la consecuente retracción ósea debido a la falta de trabajo del hueso), ya que el tejido óseo transfiere al implante las tensiones aplicadas. Por lo que, se estudia la forma de conseguir que el Módulo de Young sea menor y así, disminuir el stress-shielding. Para ello, se puede encontrar una posible solución utilizando materiales agrietados, materiales compuestos o materiales porosos, siendo estos últimos en los que se centra el estudio del presente TFM.

Los biomateriales están diseñados para reemplazar tejidos dañados. Son andamios para la regeneración de tejidos con propiedades similares a los tejidos sanos a los que sustituyen. Para ello, los biomateriales tienen que conseguir una porosidad suficientemente grande (mayor del 40%), que proporcione al tejido vivo una infraestructura para el transporte de nutrientes, oxígeno y residuos, permitiendo a las células individuales sobrevivir y, de este modo, el tejido crece, se adapta y se regenera [21].

Las aleaciones de titanio más comunes utilizadas son el titanio puro comercial (Ti c.p.) y la aleación de titanio Ti-6Al-4V. Aunque en los últimos años, se han desarrollado aleaciones de titanio de bajo módulo elástico (50-70 GPa), que utilizan niobio, tántalo, circonio, hierro y molibdeno, como Ti-5Al-2,5Fe y Ti-6Al-7Nb.

Los métodos tradicionales de fabricación de estas aleaciones de titanio están basados en la fusión (procesos de microfusión o fundición de precisión). La reactividad del titanio y de sus

elementos de aleación hace que las técnicas de fundición y colada sean muy complejas requiriendo de la utilización de procedimientos de alto vacío. La incorporación de impurezas debidas al contacto con el crisol, con el molde y durante el proceso de colado cuando el metal está aún en estado líquido, hacen necesario la utilización de equipamiento muy especial, y por este motivo, resultan de elevado costo.

Sin embargo, el uso de aleaciones de base hierro permite reducir el coste de la composición. El inconveniente que presenta el hierro es que, junto con el titanio, pueden precipitar el intermetálico TiFe que fragiliza mucho el material. Por ello, las aleaciones de bajo coste que se emplean actualmente no superan el 5.5% en peso de hierro con el objetivo de evitar dicho problema. Además, la introducción de hierro dificulta el procesado convencional de las aleaciones al producirse la segregación de los metales durante la fusión de la aleación. Este problema se evita fácilmente gracias al procesado por vía pulvimetalúrgica [6][22].

1.2.4 Titanio y sus Aleaciones

El titanio es un metal alotrópico y las estructuras cristalinas (ver Figura 5) que puede presentar son hexagonal compacta (HCP, se identifica como α) o cúbica centrada en el cuerpo (BCC, se identifica como β).

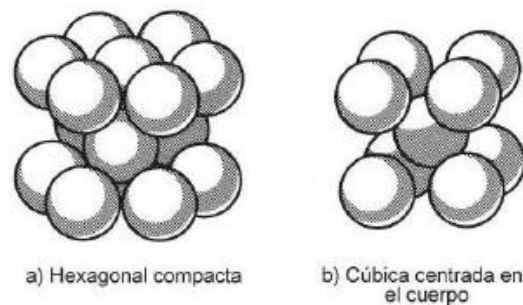


Figura 5. Estructuras cristalinas del titanio [3].

Las propiedades más destacables del titanio son [22]:

- Alta resistencia a la corrosión, que lo convierte en idóneo para aplicarlo en el sector aeroespacial, en la industria química y en medicina.
- Baja densidad. La densidad del titanio es 4,5 g/cm³. Es el más pesado de los metales ligeros como se muestra en la Figura 6.

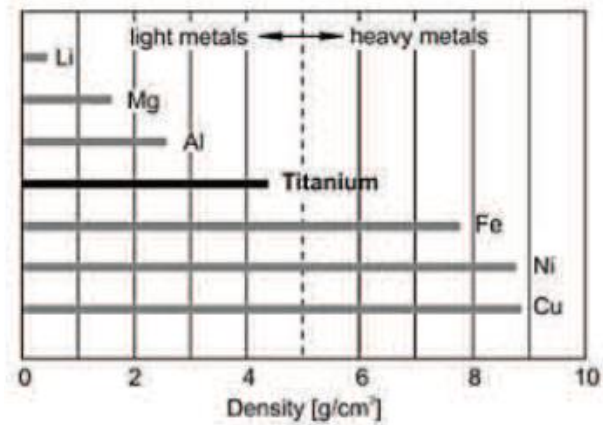


Figura 6. Densidad del titanio frente a otros metales [22].

- Alta resistencia específica. Siendo la más alta después de los Plásticos Reforzados con Fibra de Carbono, CFRP (Figura 7).

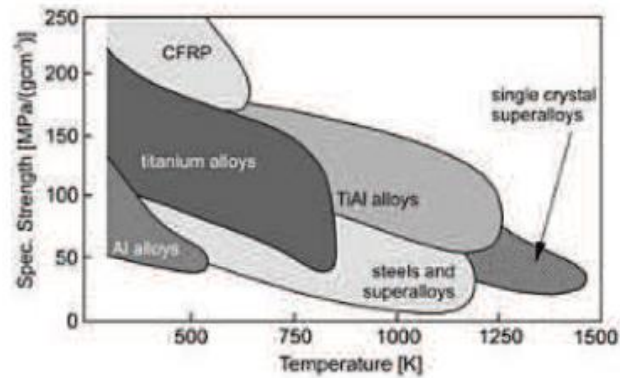


Figura 7. Resistencia específica del titanio y sus aleaciones frente a la de otros materiales [22].

Las propiedades principales del titanio están recogidas en la Tabla 3. Cabe destacar que algunas de las propiedades mostradas varían en función de la pureza del titanio, por lo que los valores reflejados son orientativos.

Tabla 3. Propiedades del titanio elemental [22].

Número atómico	22
Peso atómico	47,90
Volumen atómico	10,6 cm ³ /mol
Radio covalente	1,32 Å = 0,132 nm
Densidad	4,51 g/cm ³
Punto de fusión	1668 ± 10 °C
Punto de ebullición	3260°C
Calor específico	522 J/kgK
Conductividad térmica	11,44 W/mK
Calor latente de fusión	440 kJ/kg
Calor latente de vaporización	9,83 MJ/kg
Dureza	100 HV
Resistencia a tracción	240 MPa
Módulo de elasticidad	115 GPa - 120 GPa
Coeficiente de Poisson	0,33 - 0,361
Coeficiente de expansión térmica	8,41·10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad eléctrica	3% IACS* (donde Cu=100% IACS*)
Resistividad eléctrica	420 nΩm

*IACS: International Annealed Cooper Standard

1.2.4.1 Titanio c.p.

La elevada reactividad del titanio dificulta la obtención del metal puro por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con titanio denominado comercialmente puro, con diferentes niveles de impurezas en su composición. De este modo, el titanio comercialmente puro contiene entre 98.635 y 99.5% en peso de titanio [23].

Existen en la actualidad cuatro grados de titanio sin alea normalizados para implantes quirúrgicos, dependiendo del contenido de impurezas (oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno y hierro), que son las que controlan sus propiedades mecánicas (Tabla 4).

Tabla 4. Propiedades mecánicas del titanio puro para implantes quirúrgicos [3][4][22].

		Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Propiedades	Carga de rotura (MPa)	240	340	450	550
	Límite elástico (MPa)	170	280	380	480
	Elongación (%)	24	20	18	15
	Estricción (%)	30	30	30	25
Límite de impurezas (% en peso máximo)	N	0,03	0,03	0,05	0,05
	C	0,08	0,08	0,08	0,08
	H	0,015	0,015	0,015	0,015
	Fe	0,2	0,3	0,3	0,5
	O	0,18	0,25	0,35	0,4

1.2.4.2 Aleación Ti-6Al-4V

La aleación Ti-6Al-4V es única pues sus propiedades de resistencia, ductilidad, fractura y fatiga son excepcionales al tiempo que equilibradas. Acapara el 50% de la producción de titanio y fue desarrollada en los años 50 en el Instituto Tecnológico de Illinois, EEUU. El sector aeroespacial

consume el 80% de esta aleación; mientras que las aplicaciones médicas, químicas, automoción y otras constituyen el 20% restante [22].

La Tabla 5 presenta algunas aleaciones comerciales de titanio junto a sus propiedades, entre las que se encuentra la recién descrita.

Tabla 5. Aleaciones comerciales de titanio y sus propiedades [22].

	$\sigma_{\text{Tracción}}$	Límite elástico	Límite de impurezas, % en peso máximo				
	MPa	MPa	N	C	H	Fe	O
<i>Aleaciones α y casi α</i>							
Ti-0.3Mo-0.8Ni	480	380	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25
Ti-5Al-2.5Sn	790	760	0.05	0.08	0.02	0.50	0.20
Ti-5Al-2.5Sn-ELI	690	620	0.07	0.08	0.0125	0.25	0.12
Ti-8Al-1Mo-1V	900	830	0.05	0.08	0.015	0.30	0.12
<i>Aleaciones $\alpha+\beta$</i>							
Ti-6Al-4V	900	830	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.20
Ti-6Al-4V-ELI	830	760	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.13
Ti-8Mn	860	760	0.05	0.08	0.015	0.50	0.20
Ti-3Al-2.5V	620	520	0.015	0.05	0.015	0.30	0.12
<i>Aleaciones β</i>							
Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100	0.05	0.05	0.025	0.35	0.17
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	1170	1100	0.03	0.05	0.015	2.5	0.17
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	900	830	0.03	0.05	0.20	0.25	0.12

1.2.5 Técnicas de obtención de materiales porosos

Como se ha expuesto anteriormente, es necesario fabricar implantes de titanio con porosidad que mimeticen la estructura del hueso y que reduzcan el módulo de Young, de forma que haya garantía de un equilibrio biomecánico y biofuncional.

En cuanto a las técnicas para obtener materiales porosos, se han encontrado hasta 33 posibilidades diferentes en la bibliografía científica [2]. A continuación, se describe brevemente las dos líneas más destacadas:

a) Técnicas generales de moldeo

Tienen como materia prima un metal o aleación metálica, que está en estado líquido, a una temperatura por encima de su punto de fusión. En el caso del titanio, por su elevado punto de fusión (1670°C), su alta reactividad con la mayoría de materiales utilizados para los moldes y su extrema afinidad química con los gases atmosféricos, que se disuelven rápidamente reduciendo la ductilidad del material, hacen que se presenten grandes dificultades a la hora de procesar el titanio en estado líquido [2] [24].

b) Técnicas generales de pulvimetalurgia

Partiendo de la compactación de partículas de polvo metálico, se alcanza la consolidación por sinterización, no siendo necesario llegar a temperaturas tan elevadas como en las técnicas de moldeo, además de ser las restricciones menores respecto a su reactividad química. Por tanto, para el titanio se utiliza bastante este tipo

de técnica, que consiste en preparar el polvo, compactarlo y sinterizarlo [2][3][4][25].

En el caso concreto del diseño y fabricación de materiales con gradiente de porosidad, es decir, con una cantidad y/o tamaño de porosidad variable dentro del material, se utilizan las siguientes técnicas:

- a) Técnicas que emplea diferentes tamaños de partículas:
En este caso, se fabrican piezas metálicas con gradientes de porosidad a partir de polvo metálico con diferentes tamaños de partículas. Se consigue por la apilación de capas con diferente tamaño de polvo metálico y su posterior compresión. Una vez sinterizados, el material tiene una porosidad heterogénea o gradiente, según como se dispongan los polvos inicialmente [2].
- b) Técnicas con ausencia de presión de compactación y diferentes tamaños de partículas:
Se consigue un material en verde con baja densificación y gran cantidad de volúmenes huecos que generan las porosidades acordes, en el material sinterizado. En función de la apilación de capas realizadas por diferentes tamaños, se obtendrá un material muy poroso y con una variación gradiente acorde a la distribución de los tamaños de partículas elegida [2][26][27].
- c) Técnica de espaciadores con proporciones y/o tamaños diferentes:
La apilación de varias capas donde se puede variar en cada una de ellas la concentración en volumen del espaciador, permite de forma potencial, controlar la porosidad de forma longitudinal [2][28].
- d) Sinterización selectiva por láser:
Esta técnica usa la energía calorífica del haz láser para sinterizar capas de polvo metálico muy finas, sobre una plataforma de trabajo empleando control de coordenadas y CAD. La energía es la suficiente para sinterizar totalmente una capa de polvo metálico en el punto de impacto del láser. El haz va pasando por la superficie, sinterizando las partículas en las regiones seleccionadas. A continuación, se deposita una nueva capa de polvo sobre la anterior y el proceso se repite hasta que se fabrica, capa a capa, una pieza completa [2][29][30].
- e) Técnica de fusión por haz de electrones:
Consiste en aprovechar la energía de un haz de electrones (generado por campos eléctricos y magnéticos) para generar una alta transferencia de calor al polvo metálico. Consiguiendo un calentamiento local muy rápido y controlado, que permite unir por fusión una capa de polvo metálico. La técnica patentada por *Arcam AB* desarrolla un modelo de fabricación rápido para fabricar piezas mediante fusión aditiva de capas de polvo, empleando el sistema de control CAD-to-Metal. Tiene lugar en el vacío y a alta temperatura, lo que da lugar a que los componentes queden libres de tensiones residuales y con mejores propiedades mecánicas [2][31].
- f) Técnica de Freeze-casting:
También conocido como moldeo por congelación dirigida o solidificación direccional. Se centra en la generación no homogénea de poros alargados y en una dirección predominante por moldeo con gradiente térmico. Se realiza añadiendo una suspensión de polvo metálico en un líquido, obteniendo un barro, el cual se somete a un enfriamiento con gradiente térmico, obteniéndose regiones de líquido solidificado y regiones de partículas metálicas compactadas. Mediante sublimación se elimina el

líquido congelado, consiguiendo poros alargados y quedando la muestra en verde lista para sinterizar [2][3][4][32][33].

1.2.6 Freeze-casting

La técnica de Freeze-casting es un proceso físico, relativamente sencillo, que se utiliza para producir materiales porosos con poros alargados, alineados e interconectados, otorgando un comportamiento altamente anisotrópico y ofreciendo por tanto la posibilidad de obtener materiales candidatos a posibles sustituciones óseas, facilitando el crecimiento de tejido óseo en su interior. Proviene de la fabricación de materiales cerámicos porosos y los parámetros de control clave son el gradiente térmico y la evolución del frente de solidificación, que serán desarrollados más adelante.

La técnica de Freeze-casting consiste en congelar un barro, compuesto por partículas sólidas, un solvente y aditivos. El barro se introduce en un molde que se coloca en un foco frío para proceder a la congelación desde la base, obteniendo un gradiente de temperaturas y produciéndose el crecimiento de cristales de solvente verticales (dendritas) a lo largo de la dirección de congelación y el rechazo y compactación asociado de partículas entre estos cristales. Después se somete el material a la sublimación del solvente por liofilización a baja presión y temperatura durante unas 24-48 h, obteniéndose el material en verde. Finalmente, la estructura obtenida se sinteriza para la consolidación mostrando una porosidad alineada jerárquica y verticalmente, que es la réplica de los cristales de solvente originales [2][3][4][32][33].

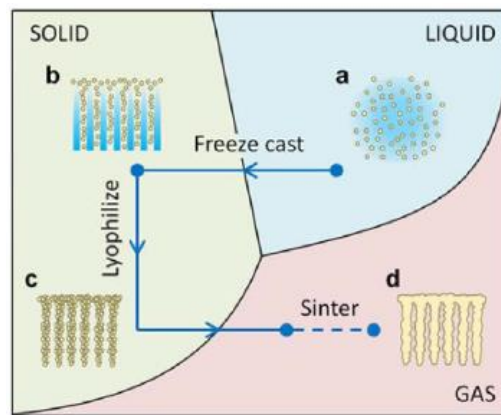


Figura 8. Proceso de fabricación de materiales porosos mediante Freeze-casting [4].

1.2.6.1 Evolución de la técnica

El interés en la técnica de Freeze-casting o congelación de suspensiones y soluciones, comienza a principios del siglo XX (1908) con las observaciones de **Bobertag** y **Lottermoser**. Lottermoser fue uno de los primeros que describió la formación de materiales con estructura en panal por congelación. Mientras que Bobertag notó cambios estructurales en el material al fundirlo después de haberlo congelado [3][21].

En 1954, **Maxwell** describió la técnica Freeze-casting como se conoce actualmente, con el objetivo de fabricar piezas de cerámica con una contracción mínima para aplicaciones técnicas [3][21][34].

En 1984, **Tong** y un año más tarde junto con **Gryte**, aplicaron la técnica a un polímero soluble en agua, creando materiales altamente porosos con una estructura celular bien controlada; y estudiaron el efecto de la velocidad de congelación y las condiciones de difusión en la geometría de los poros [3][21][35][36].

En 1998, **Schoof** redactó los primeros informes sobre el Freeze-casting en materiales biomédicos a partir de soluciones de colágeno. En 2001, aparecieron los biomateriales cerámicos en la técnica por **Chow** [21]. En 2006, **Deville** et al., utilizando la solidificación direccional de suspensiones acuosas de polvos de alúmina submicrónicos, demostraron la formación de *foams* de alúmina con poros altamente alargados y alineados. Demostraron, además, que la composición inicial del compuesto líquido y las condiciones de congelación son factores muy importantes para controlar la arquitectura porosa del *foam* [32].

En 2007, **Chino y Dunand** [32] utilizan la técnica en metales, en concreto en titanio puro. Para ello, realizan el estudio con dos tipos de polvos con un 44% de volumen de titanio: 4,9 g de partículas de tamaño $<45\mu\text{m}$ (fino) con forma irregular (Figura 9a) y 9,3 g de tamaño de $<125\mu\text{m}$ (grueso) con forma esférica (Figura 9b). A los que se le añaden para formar el barro, en un recipiente de cristal de 13mm de diámetro interior y 38mm de altura, aislado con poliestireno: 3,5 ml de agua desionizada, con 0,2% peso de agar como *binder* para mantener la consistencia estructural tras la liofilización, y 1 μg detergente neutro como dispersante para disminuir la sedimentación de las partículas durante el proceso.

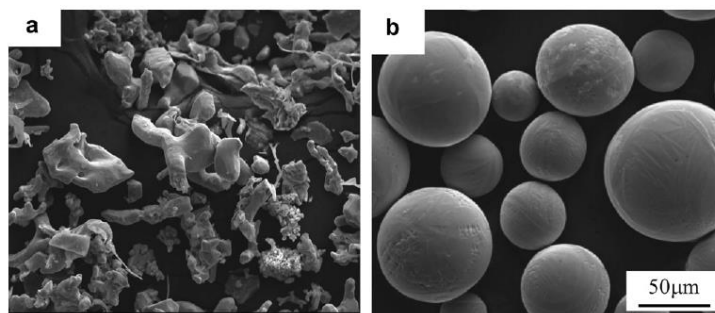


Figura 9. Micrografía SEM de las partículas de Titanio. (a) finas, (b) gruesas [32].

El foco frío se mantuvo a una temperatura constante de 256 K (-17°C), y se utilizó una muestra para medir la velocidad del frente de hielo durante la congelación unidireccional, con una varilla de alúmina fina para determinar la altura de la región congelada a intervalos de 15 minutos.

Se realizó una sublimación durante 24 h en una liofilizadora a 7,5 Pa al vacío a 233 K, con un posterior presinterizado a 10^{-2} Pa a 573 K durante 3 h y finalmente un sinterizado a 10^{-3} Pa a 1373 K durante 5 h a las partículas finas y 2 h a las gruesas.

La densidad aparente de las muestras sinterizadas se midió con el método de Arquímedes, y el examen metalográfico se realizó, mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) en muestras molidas y pulidas, cuya porosidad se llenó con epoxi. Además, se realizaron pruebas de compresión uniaxial.

Los resultados obtenidos para las partículas finas ($<45\mu\text{m}$), fueron una porosidad del 67% en la parte superior (Figura 10a) y del 57% en la inferior (Figura 10b), con poros equiaxiales en la

zona inferior y alargados direccionales en la parte superior y media. Mientras que para las partículas gruesas no llegan a formarse poros alargados y la porosidad es equiaxial.

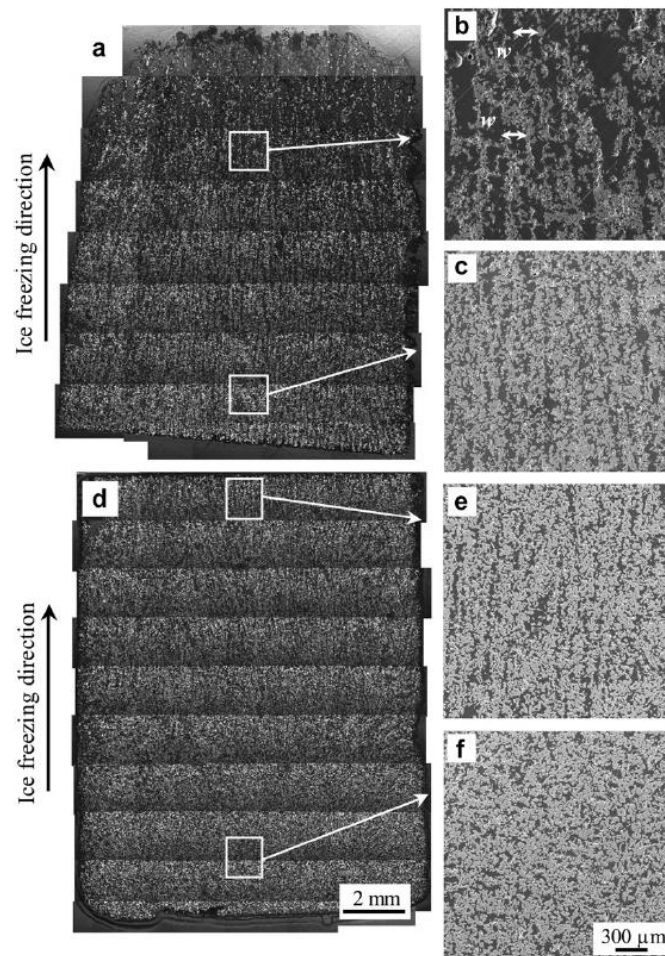


Figura 10. Micrografía óptica de la sección longitudinal de las partículas finas [32].

El espacio entre dendritas aumenta gradualmente conforme aumenta la distancia a la base, debido al descenso lineal de la velocidad de solidificación o del frente de solidificación (Figura 11, Figura 12).

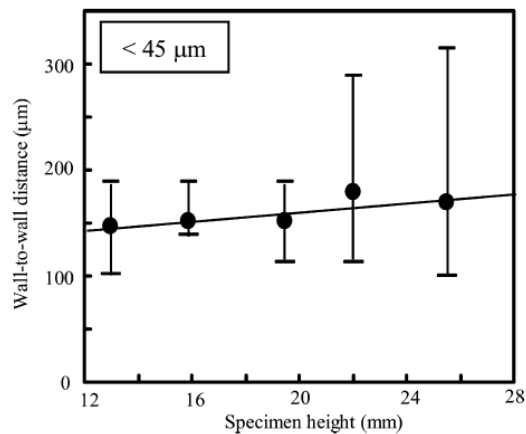


Figura 11. Espacio entre dendritas respecto a la altura de la muestra [32].

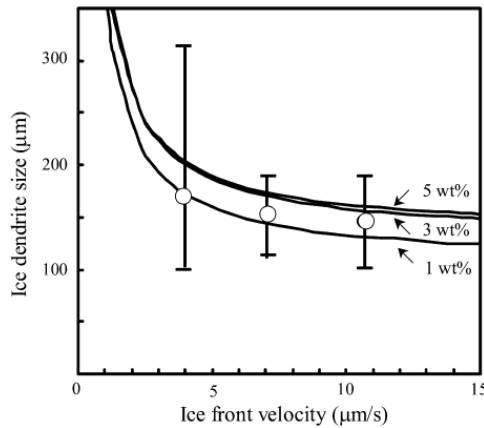


Figura 12. Espacio entre dendritas frente a la velocidad de solidificación [32].

La velocidad del frente de solidificación no se vio afectada por el tamaño del polvo, y mostró un valor máximo a una altura de 12 mm, correspondiente al primer punto de datos en la zona dendrítica. Con el aumento de la altura de la muestra, la velocidad del frente de solidificación disminuye, mientras que, para alturas inferiores a 15 mm, las partículas están engullidas (Figura 13).

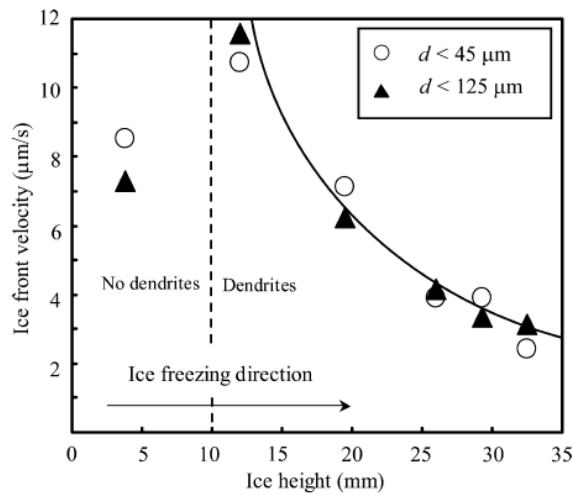


Figura 13. Velocidad del frente de solidificación frente a la altura de la muestra congelada [32].

La velocidad crítica por encima de la cual las partículas serán engullidas viene definida por la fórmula:

$$v_c = \frac{\rho_l}{9\eta\rho_s} \left[\frac{-A}{2\pi d\delta_0} - gd\delta_0(\rho_p - \rho_l) \right] \quad (1)$$

Obtenida a partir de la igualación a cero de la suma de las fuerzas atractivas (gravedad y viscosidad), orientadas hacia abajo y favoreciendo el engullimiento; y las fuerzas repulsivas (flotabilidad y fuerzas de van der Waals), orientadas hacia arriba y favoreciendo la repulsión.

Siendo d el diámetro de las partículas, A es la constante de Hamaker ($A = -7.0 \times 10^{-20}$ J), η es viscosidad de la fase líquida ($\eta = 0.0018 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), δ_0 es la mínima distancia entre las partículas y

el frente de solidificación ($\delta_0 = 1 \text{ nm}$), ρ_p es la densidad de las partículas ($\rho_p = 4500 \text{ kg m}^{-3}$), ρ_s es la densidad del sólido ($\rho_s = 920 \text{ kg m}^{-3}$), ρ_l es la densidad del líquido ($\rho_l = 1000 \text{ kg m}^{-3}$) y g la constante gravitacional.

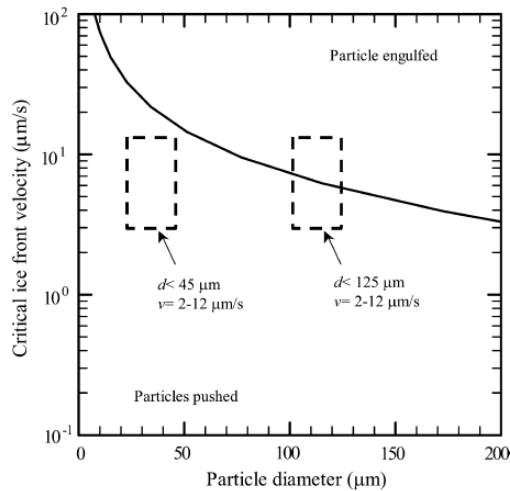


Figura 14. Velocidad crítica de solidificación frente al tamaño de partícula [32].

Como se muestra en la Figura 14, los polvos finos son empujados por las dendritas y los polvos gruesos están, en su mayor parte, atrapados por el frente de hielo que avanza.

Uno de los aspectos a tener en cuenta es el valor de oxígeno, cuyo valor crítico es aproximadamente 0,8% en peso, valor que sobrepasan (Tabla 6). Debido a esta alta concentración de oxígeno, se produce una baja resistencia a la compresión (40-60 MPa). Como se comprueba que, una vez sinterizadas las muestras, el valor de oxígeno aumenta, se recomienda como posible solución utilizar partículas de titanio con un contenido de oxígeno inicial inferior.

Tabla 6. Porcentaje en peso de oxígeno de los polvos y de las muestras sinterizadas [32].

Material	Oxygen (wt. %)
Ti powder (<125μm)	0,16
Ti foam (<125μm)	0,24
Ti powder (<45μm)	3,4
Ti foam (<45μm)	3,8

En 2010, **Li y Dunand** [25] investigan los efectos de la condición de sinterización y el tamaño del polvo en las propiedades mecánicas y estructurales de la espuma. Usando partículas con un tamaño más fino y un contenido de oxígeno mucho más bajo que los del estudio anterior.

- Polvos A: tamaño de partícula <20μm, 0.69% en peso de O
- Polvos B: tamaño de partícula <20μm, 0.42% en peso de O
- Polvos C: tamaño de partícula <20μm, 0.69% en peso de O

Se mezclaron 4,9 g de polvos de titanio con 3 cm³ de agua desionizada, y con un 0,2% en peso de binder de agar. Obteniendo un barro con 22% en volumen de partículas de titanio, que se

introdujo en un recipiente de vidrio de 13 mm de diámetro interior, una altura de 38 mm y un grosor de 1,2 mm, el cual fue aislado con poliestireno.

La base del molde se puso en contacto con un cilindro de cobre a una temperatura constante de -5°C y se enfrió durante 3 horas. Una vez congeladas las muestras, se sometió el hielo a un proceso de sublimación durante 24 h, a una presión de 0,06 torr a - 40°C. Por último, se sinterizó la muestra en verde a 6×10^{-6} torr durante una presinterización a 1000°C durante 2 h, y una sinterización tanto a 8 h como a 24 h según el experimento, en todo caso con rampas de 5°C/min.

Se desarrollaron tres experimentos:

- Experimento 1: Se realiza con los polvos A para compararlos con los resultados obtenidos del estudio de Chino y Dunand, donde se utilizan los polvos de 20-45 μm . Se cortan las muestras de forma paralela y perpendicular a la dirección longitudinal de los poros y se analiza con SEM. Se le realiza también un ensayo de compresión.
- Experimento 2: Se preparan tres muestras, una con cada tipo de polvo A, B y C, donde se investigan los efectos del tamaño de las partículas, el oxígeno contenido y el tiempo de sinterizado. Se sinterizaron durante 8 h, se cortaron por la mitad, guardando una de las partes, mientras que la otra se volvió a sinterizar durante un tiempo adicional de 16 h.
- Experimento 3: Se realizan dos muestras con los polvos B para demostrar el amplio rango en la arquitectura de los poros que se puede alcanzar con el Freeze-casting, utilizando un recipiente metálico de forma cilíndrica, del que se aislaron sus caras superior e inferior, manteniendo la superficie lateral expuesta al aire en un ambiente a -19°C.

Para todos ellos, la porosidad total se midió con el método de Arquímedes, la porosidad cerrada mediante picnometría de helio y la abierta por la diferencia entre ambas. Se realizaron micrografías ópticas para medir el tamaño del poro y la fracción de porosidad. Además de aplicar ensayos de compresión.

De los resultados obtenidos, se comprueba que la cantidad de oxígeno en las muestras sinterizadas son entre 0,84 y 1,1 % en peso (Tabla 7); cantidad mucho menor que en el estudio de Chino y Dunand.

Tabla 7. Contenido de oxígeno tras la sinterización de 8 o 24h [25].

Experiment	Specimen	O content (wt.%)		
		As-received powder	Freeze-dried preform	Sintered foam
1	A-8'	0.69	–	0.84
2	A-8	0.69	0.75	1.1
	A-24	0.69	–	1.0
	B-8	0.41	0.49	0.86
	B-24	0.41	–	0.92
	C-8	0.68	0.79	1.1

En cuanto a la microestructura, las micrografías ópticas de la sección longitudinal (Figura 15 a,b) muestran que las paredes son paralelas entre sí y están alineadas con la dirección principal de crecimiento de la dendrita; mientras que las de la sección transversal (Figura 15 c,d) muestran que las paredes son paralelas dentro de regiones de área pequeña. Las micrografías de mayor aumento en las Figura 15b y Figura 15d muestran la estructura de las paredes, que consisten en partículas de titanio sinterizadas. La sinterización está lo suficientemente avanzada como para que no se puedan identificar las partículas de polvo individuales, pero aún está incompleta, ya que los micro-poros son visibles dentro de las paredes y la superficie es rugosa. Esto reduce la resistencia a la fatiga como la rigidez y la resistencia de la muestra. Sin embargo, se ha demostrado que la rugosidad en los poros mejora el crecimiento interno del hueso.

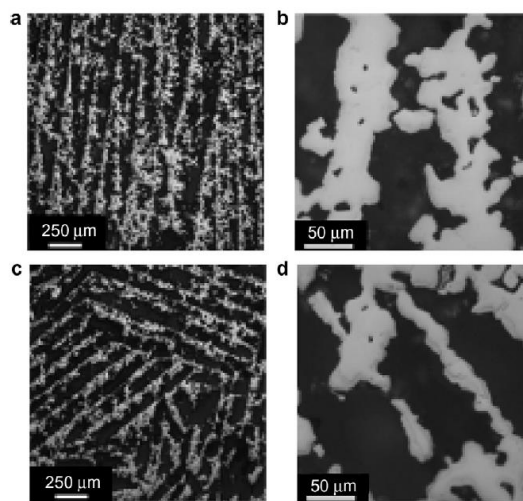


Figura 15. Micrografías ópticas de la muestra A-8 (44,6% de porosidad). (a) Sección longitudinal y (b) la aumentada, (c) sección transversal y (d) la aumentada [25].

Como se muestra en la Figura 16b, el tiempo de sinterización más largo redujo la cantidad de microporosidad dentro de las paredes de titanio. Las secciones transversales tomadas en la Zona Top (Figura 16c) y en la Zona Down (Figura 16d) poseen una estructura similar pero con diferentes escalas y densidad, debido, al descenso de la velocidad del frente de solidificación que provoca un aumento de la distancia entre dendritas y al fenómeno de sedimentación de partículas.

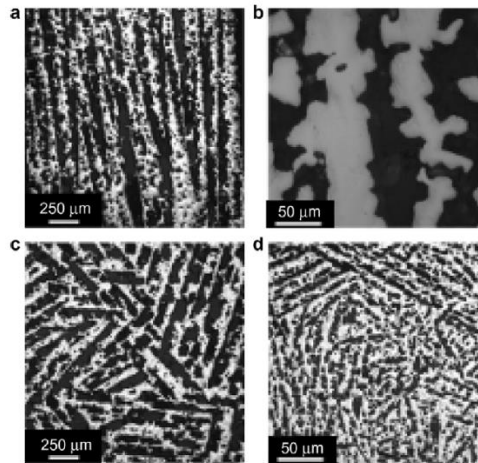


Figura 16. Micrografías ópticas de la muestra A-24 (37,4% de porosidad). (a) Sección longitudinal y (b) la aumentada, (c) sección transversal en la Zona Top y (d) en la Zona Down [25].

Por otro lado, la reducción del tamaño de las partículas de 20 μm a 10 μm originó una estructura con paredes más densas y un descenso de la micro-porosidad en el interior de éstas, debido a que la sinterización ocurre de forma más completa con un menor tamaño de partícula.

Las medidas promedio de los macro-poros se muestran en la Tabla 8, que se aproximan a 100 μm . Varios estudios han demostrado que ése debe ser el tamaño de poro mínimo para el crecimiento de hueso en implantes. Se puede aumentar el tamaño de los macro-poros reduciendo el contenido de polvo inicial en el barro y/o reduciendo la velocidad de solidificación. Las medidas de la porosidad cerrada fueron cercanas al 0%, poniendo de manifiesto que tanto la macro-porosidad como la micro-porosidad se encuentran interconectadas.

Tabla 8. Macro-porosidad de las muestras obtenidas [25].

Specimen	Pore width [μm]
A-8	61 ± 20
A-24	57 ± 18
B-8	70 ± 32
B-24	64 ± 25
C-8	50 ± 17
Average	60 ± 24

Tras los ensayos mecánicos en sentido longitudinal, se obtuvo una resistencia a tracción entre 200 – 500 MPa y un módulo elástico inicial entre 7 – 25 GPa, dato que concuerda con el de rigidez del hueso (11 – 20 GPa), con lo que de esta forma, se evitaría el fenómeno *de stress-shielding* que provoca el descenso de la densidad ósea, que es uno de los principales problemas que se presenta con los implantes óseos actuales.

Por el tamaño de partículas utilizado (10 – 20 μm) y la baja velocidad del frente de solidificación (3 $\mu\text{m/s}$), la cual se mantuvo muy por debajo de la velocidad crítica (37 – 75 $\mu\text{m/s}$), se obtuvo porosidad alargada en todas las muestras a lo largo de toda su longitud. Sin embargo, recomendaron reducir más el tamaño de partícula para minimizar la

sedimentación, aunque esto supondría el aumento de la contaminación de la muestra por oxígeno, aspecto que podría reducirse a su vez aplicando una protección con gas y/o utilizando líquidos no-oxidantes como el canfeno.

1.2.6.2 Parámetros de control de la técnica de Freeze-casting

Composición del barro

La composición del barro básico para realizar Freeze-casting comprende al menos 3 componentes y su ajuste permite controlar el tamaño y forma del poro, además de la porosidad total [21][33]:

1. Polvos de partículas (10 - 50%). Con menos cantidad, mecánicamente podría fallar por crearse paredes muy finas y con una cantidad mayor, dificultaría el crecimiento de los cristales de solvente y, por tanto, la formación correcta de porosidad debido al bajo contenido de solvente.
2. Solvente. Los más comunes son el agua, canfeno y terbutanol, cada uno dando como resultado una forma de porosidad diferente. El agua da una forma laminar anisotrópica, el canfeno da una estructura porosa homogénea con cristales cúbicos y el terbutanol da una porosidad con forma prismática.
3. Aditivos:
 - dispersante, que asegura la estabilidad y la viscosidad del barro, evita la sedimentación y el gradiente de concentraciones durante la congelación.
 - aglutinante (*binder*) para proporcionar una resistencia mecánica suficiente a la estructura del cuerpo verde durante la etapa de liofilización y así evitar su colapso.

Para un tamaño de partícula dado, la viscosidad depende del tipo de interacción entre partículas y el líquido portador, ya sea por las fuerzas van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones polares. Para un tipo de interacción dada, la viscosidad depende del tamaño de partícula. La viscosidad es importante ya que determina la velocidad de sedimentación y la velocidad crítica de congelación a la que ocurre el atrapamiento de partículas durante la solidificación. Además, determina las propiedades mecánicas y estructurales del material [21].

Sedimentación

Una partícula esférica de radio r y masa m sumergida en un fluido de densidad ρ_L , experimenta dos fuerzas, una por la gravedad g y otra opuesta a ésta, que, según el Principio de Arquímedes, es igual al peso del volumen V del fluido que desplaza. Por tanto, la fuerza resultante en la partícula es:

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

Si la densidad de la esfera es mayor o menor que la del fluido en el que está sumergido, experimentará, según la ley de Stokes, una fuerza de fricción que resiste su movimiento y depende de la viscosidad dinámica del líquido η , además del radio y velocidad de la partícula v_P :

$$F_f = 6\pi r \eta v_P \quad (3)$$

Por lo tanto, se obtiene la velocidad de sedimentación de la partícula:

$$v_p = \frac{2(\rho_p - \rho_L)gr^2}{9\eta} \quad (4)$$

Quedando de manifiesto que para reducir la velocidad de sedimentación de las partículas es necesario minimizar la diferencia entre la densidad del líquido y la densidad de la esfera, y que la viscosidad debe ser aumentada cuadráticamente si se realiza un incremento en el diámetro de la partícula.

La ley de Stokes solo se aplica al flujo laminar. La transición de flujo laminar a turbulento ocurre a la velocidad de transmisión v_{trans} :

$$v_{trans} = \frac{Re\eta}{2\rho_L r} \quad (5)$$

donde $Re < 0,2$ para flujo laminar. Igualando la velocidad de sedimentación y la de transmisión, se obtiene el radio máximo para que la partícula se mueva en un flujo laminar por encima del cual se deberá usar la teoría de flujo turbulento, por lo que se toma el valor crítico $Re=0,2$:

$$r_{m\acute{a}x} = \left(\frac{0,45\eta^2}{(\rho_p - \rho_L)\rho_L g} \right)^{1/3} \quad (6)$$

Tanto la alta densidad como un mayor tamaño de grano, dan lugar a una mayor ratio de sedimentación de las partículas en el agua, aumentando así la tendencia a que las partículas sean engullidas por las dendritas de hielo del líquido solidificado, en lugar de ser expulsadas [21].

Atrapamiento de las partículas y expulsión

La velocidad de crecimiento del cristal durante la solidificación define la velocidad del frente de congelación, lo que determina si una partícula en la suspensión se rechazará y empujará hacia el exterior del sólido, o se engullirá y quedará atrapada por la interfaz líquido-sólido que se aproxima. El otro factor importante es el equilibrio entre dos fuerzas opuestas que actúan sobre cada partícula: una fuerza repulsiva F_R , que mantiene la partícula en la fase líquida debido a la resistencia del sistema contra un cambio en la energía de la superficie, y una fuerza atractiva F_η que, debido al arrastre viscoso, empuja la partícula hacia la interfaz sólido-líquido (Figura 17).

$$F_R = 2\pi r \Delta\sigma_0 \left(\frac{a_0}{d} \right)^n \quad (7)$$

$$F_\eta = \frac{6\pi\eta v r^2}{d} \quad (8)$$

donde $\Delta\sigma_0$ es la energía libre del sistema, a_0 es la distancia media entre las moléculas en la capa líquida, d es el espesor de la capa líquida entre la partícula y el frente de solidificación, n es una constante cuyo valor va desde 1 hasta 4, r es el radio de la partícula, v es la velocidad del frente de solidificación y η es la viscosidad del líquido.

Igualando las fuerzas repulsivas y atractivas, se obtiene la velocidad crítica a partir de la cual las partículas son engullidas:

$$v_{cr} = \frac{\Delta\sigma_0 a_0}{3\eta r} \quad (9)$$

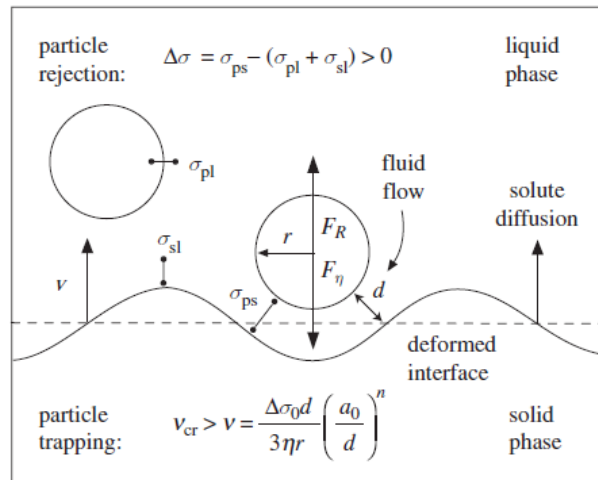


Figura 17. Interacciones entre la partícula y el frente de congelación [21].

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

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{ps} - (\sigma_{pl} + \sigma_{sl}) < 0 \quad (10)$$

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

Efectos de la velocidad de solidificación y su control

Inicialmente, cuando la velocidad de enfriamiento es rápida, emerge un frente de hielo plano de alta velocidad, que atrapa las partículas, formando así una capa relativamente densa y homogénea. Gradualmente, la velocidad del frente de congelación disminuye debido a la formación de una capa aislante de sólido. La interfaz plana sólido-líquido comienza a ondularse debido a las interacciones con las partículas cercanas a la interfaz sólido-líquido y al rechazo de partículas, lo que provoca un subenfriamiento constitucional. Como resultado, la suspensión se solidifica con una estructura columnar. Gradualmente, las laminillas de hielo, que inicialmente pueden estar ligeramente inclinadas, se alinean con la dirección de crecimiento paralela al gradiente de temperatura. La estructura lamelar que crean domina el resto de la longitud de la muestra. Es la estructura deseada para aplicaciones objetos de este TFM.

Debido a que la velocidad del frente de congelación es un parámetro de procesamiento tan importante, es fundamental poder controlarlo con cuidado.

La velocidad del frente de congelación y, con ello, el tiempo que lleva solidificar una muestra completa, dependen principalmente de dos cantidades: el gradiente de temperatura entre la capa de solidificación en la muestra y la placa de enfriamiento de cobre y las propiedades térmicas de la fase sólida que se va formando. Cuando una capa de espesor d_s de líquido

solidifica a su temperatura de transición de fase T_E , la entalpía de solidificación h_E se libera como calor, y se conduce a través de la fase sólida hacia el foco frío. La rapidez con la que este calor es conducido determina la velocidad de solidificación y, por lo tanto, la velocidad a la que se desplaza el frente de congelación.

Según Baehr y Stephan, una aproximación cuasi-estática del tiempo de solidificación se calcula:

$$t = \frac{\rho_L h_E}{2\lambda_L(T_E - T_0)} s^2 \quad (11)$$

para un líquido con densidad ρ_L y conductividad térmica λ_L .

En un momento dado t , una capa sólida de espesor s , densidad ρ_S y conductividad térmica λ_S , se forma por encima de la placa de cobre de espesor δ_C y conductividad térmica λ_C , capa que es enfriada mediante un líquido refrigerante o mezcla criogénica a una temperatura T_0 y con un coeficiente de transferencia de calor α . El calor liberado por la solidificación es conducido a través de la capa solidificada y la placa de cobre. Asumiendo condiciones cuasi-estáticas e igualando el calor generado durante la solidificación, la progresión del frente de solidificación puede ser descrita como:

$$dt = \frac{\rho h_E}{\lambda_S(T_E - T_0)} \left(s + \frac{\lambda_S}{k} \right) ds \quad (12)$$

Donde la resistencia térmica se define por:

$$\frac{1}{k} = \frac{\delta_C}{\lambda_C} + \frac{1}{\alpha} \quad (13)$$

La velocidad a la cual el frente de solidificación avanza es

$$v(s) = \frac{ds}{dt} = \frac{\lambda_S(T_E - T_0)}{\rho h_E} \left(s + \frac{\lambda_S}{k} \right)^{-1} \quad (14)$$

Integrando la ecuación (12), se obtiene la expresión del tiempo de solidificación t para una capa de espesor s :

$$t(s) = \frac{\rho h_E}{\lambda_S(T_E - T_0)} \left(\frac{s^2}{2} + \frac{\lambda_S}{k} s \right) \quad (15)$$

Por último, para lograr una velocidad constante del frente de solidificación en toda la muestra, la temperatura T_0 del foco frío debe variar según:

$$T_0(t) = T_E - \frac{v^2 \rho_L h_E}{\lambda_S} \left(t + \frac{\lambda_S}{vk} \right) \quad (16)$$

Conductividad térmica

Los *packed beds* son agrupaciones ordenadas formadas por bloques de partículas y bloques de hielo, según se muestra en la Figura 18a, que finalmente dan lugar a las dendritas de la estructura porosa final.

La conductividad térmica de los *packed beds* λ_B se describe según el modelo de Krischer-Kröll:

$$\lambda_B = \frac{\lambda_I}{(1-a)(\psi + (1-\psi)(\lambda_P/\lambda_I))^{-1} + a(\psi + (1-\psi)(\lambda_I/\lambda_P))} \quad (17)$$

Donde ψ es la fracción volumétrica del contenido de hielo en las columnas de hielo puro, λ_P y λ_I son la conductividad térmica de las partículas y del hielo, respectivamente, y a es un factor que describe el total de los componentes en serie dentro de los *packed beds* para el cual se recomienda tener un 64% en volumen de partículas y un 36% vol. de hielo, por lo que, Tsotsas y Martin recomiendan usar 0.2 como valor de a [21].

En un nivel superior de la jerarquía estructural, el material está compuesto por columnas de *packed beds* y de hielo puro, que se encuentran paralelas a la dirección del flujo de calor, por tanto, se puede simplificar la expresión de la conductividad térmica a:

$$\lambda_S = \psi\lambda_I + (1-\psi)\lambda_B \quad (18)$$

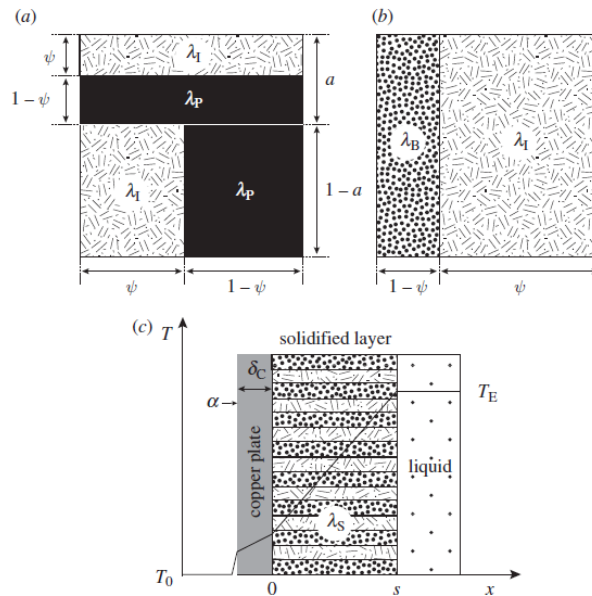


Figura 18. Representación gráfica del modelo de Krischer-Kröll usado para calcular la conductividad térmica de (a) los "packed beds" y (b) la estructura laminar sólida. (c) Distribución de temperaturas en la muestra durante la solidificación direccional [21].

2 OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo, la optimización e implementación de los procesos experimentales necesarios para la obtención de cilindros de Ti c.p., con porosidad gradiente longitudinal, con la técnica de Freeze-casting, como material candidato a posibles sustituciones óseas, así como la caracterización de los cilindros fabricados en términos de tamaño, distribución y cantidad de la porosidad obtenida y su relación con los parámetros del proceso de fabricación implementado.

3 MÉTODO EXPERIMENTAL IMPLEMENTADO

3.1 Diseño y Fabricación de la Mezcla Criogénica

La técnica empleada, requiere de la presencia de un foco frío que sirva de base en el proceso de la congelación dirigida. En este sentido para obtener el foco frío se recogen en la literatura científica diferentes soluciones [21][33][37][38]: el material que hace de foco frío durante el proceso de congelación, se sumerge en nitrógeno líquido o en un baño de hielo seco con etanol (necesitando algún elemento auxiliar que estabilice la temperatura a la deseada) o se moldea a temperatura ambiente en el caso de canfeno como disolvente.

En el presente trabajo se consigue la temperatura del foco frío directamente con una mezcla criogénica estable de agua y sal, sin sistema auxiliar, donde variando la concentración de NaCl se puede alcanzar la temperatura necesaria (Figura 19, Figura 20).

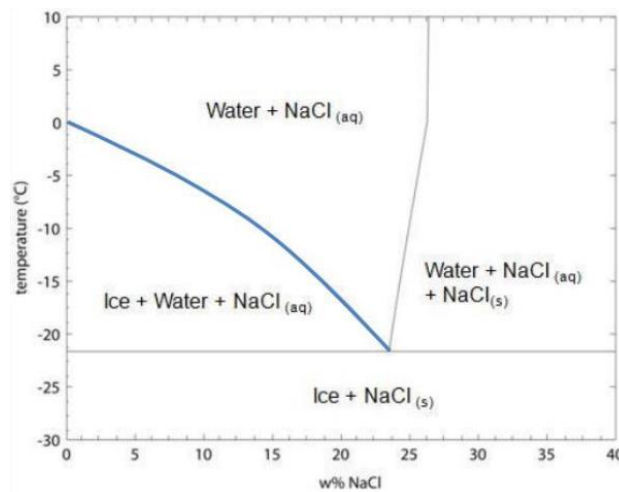


Figura 19. Diagrama de fase Agua-NaCl [4].

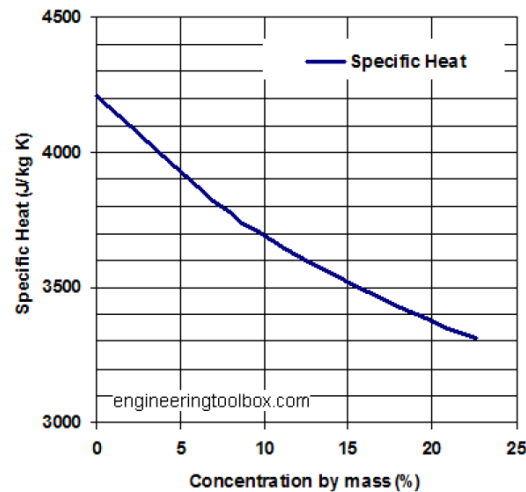


Figura 20. Calor específico de la salmuera en función de la concentración de NaCl [4].

3.2 Material del Dispositivo empleado para la fabricación de los cilindros porosos

En cuanto al material utilizado para el dispositivo, es necesario que cumpla una serie de requisitos:

- Muy baja conductividad térmica, para que aisle la solución criogénica y la mantenga el máximo tiempo posible.
- Excelente resistencia a la corrosión, ya que la disolución de Agua + NaCl será muy corrosiva.
- No absorber humedad.
- Respuesta óptima sometido a temperaturas bajo cero.
- Fácil mecanizado.

Por tanto, los materiales que cumplen los requisitos descritos son los polímeros, en concreto el EPS y XPS por su precio más económico. Para decidir entre ambos, se utiliza la técnica de evaluación multicriterio Valor Técnico Ponderado (VTP) (Tabla 10), cuyos criterios de evaluación se encuentran en la Tabla 9, aplicando la fórmula:

$$VTP = \frac{\sum_{i=1}^n (P_i * g_{ji})}{g_{max} * \sum_{i=1}^n P_i} \quad (19)$$

Donde P_i es el peso del criterio i , g_{ji} es la puntuación de la alternativa i para el criterio j , y g_{max} es la puntuación máxima de la alternativa i para el criterio j .

Tabla 9. Criterios y alternativas para la evaluación del VTP [4].

CRITERIOS	ALTERNATIVAS	
	EPS	XPS
Conductividad térmica [W/mK]	0,03	0,03
Coste [€/m ³]	Bajo	Bajo
Facilidad de mecanizado (de 1 a 10)	10	10
Densidad [g/cm ³]	0,02	0,03
Resistencia corrosión (de 1 a 10)	8	8
Permeabilidad W ₂₈	3-5	0,4-1,5

Tabla 10. Cálculos para la evaluación VTP [4].

Alternativa Criterio	Peso P_i	EPS		XPS	
		g_{ji}	$P_i * g_{ji}$	g_{ji}	$P_i * g_{ji}$
Conductividad térmica	10	10	100	10	100
Coste	8	9	63	9	63
Mecanizar	8	10	80	10	80
Densidad	7	10	70	10	70
Corrosión	10	8	80	8	80
Permeabilidad	10	6	60	8	80
SUMA			453		473
VTP			0,87		0,91

Obteniendo que el mejor candidato para la fabricación del dispositivo es el XPS o poliestireno extruido, al que se le recubre por la parte interna, zona que está en contacto con la mezcla criogénica, con una pintura aislante o resina epoxi para mejorar aún más la impermeabilidad y la rigidez del dispositivo.

3.3 Estudio de la Transferencia de calor en el Foco Frío

El diseño del dispositivo se basa principalmente en determinar los fenómenos de transmisión de calor que produce la mezcla criogénica. Por tanto, hay que estudiar la conducción, convección y radiación [39].

- Conducción. Se produce cuando dos partículas a diferentes temperaturas entran en contacto, transfiriendo calor desde las partículas más energéticas a las menos energéticas. No realiza transporte de materia. El calor transferido por conducción por unidad de tiempo q , se rige por la Ley de la conducción de calor de Fourier:

$$q = -kA \frac{dt}{dx} \quad (20)$$

Donde k es la conductividad térmica del material (W/mK), A el área a través del que se produce la transferencia de calor y $\frac{dt}{dx}$ el gradiente de temperatura en la dirección dx .

- Convección. Se produce por el movimiento de partículas que se desplazan de las zonas de más temperatura a las de menos, transportando con ellas energía térmica. Sólo se produce en líquidos y gases (fluidos), donde los átomos y moléculas son libres de moverse en el medio. Puede ser natural o forzada. El calor transferido por convección por unidad de tiempo q , se expresa según la Ley de enfriamiento de Newton:

$$q = -hA(T_S - T_\infty) \quad (21)$$

Donde h es el coeficiente de convección (W/m^2K), T_S la temperatura en la superficie del material y T_∞ la temperatura del fluido lejos de la superficie del material.

- Radiación. La energía se transporta en forma de ondas electromagnéticas pudiendo propagarse en el vacío, ya que no requieren de medio material. Este fenómeno será descartado puesto que dadas las condiciones de trabajo su efecto será casi nulo.

3.3.1. Cálculos

Resistencia térmica

Para simplificar los cálculos, se define una resistencia térmica R_T como transmisión de calor, como se realiza con la conducción eléctrica. El dispositivo se diseña con una forma cilíndrica, para facilitar el mecanizado y obtener una respuesta óptima a los requisitos. Por lo tanto, la resistencia debe estar expresada en coordenadas cilíndricas. Se considera conducción unidimensional en dirección radial y régimen estacionario, debido a que los cambios de fase se realizan a temperatura constante.

- Conducción.

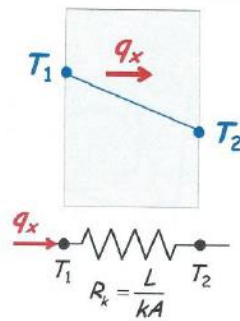


Figura 21. Conducción en pared plana [4].

$$q = \frac{kA}{L}(T_1 - T_2) = \frac{(T_1 - T_2)}{\frac{L}{kA}} \rightarrow R_k = \frac{L}{kA} \quad (22)$$

En coordenadas cilíndricas:

$$R_k = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi Lk} \quad (23)$$

- Convección.

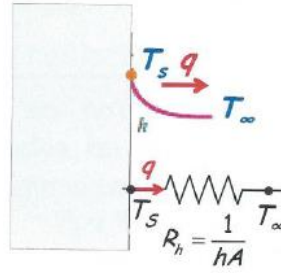


Figura 22. Convección en pared plana [4].

$$q = hA(T_s - T_\infty) = \frac{(T_s - T_\infty)}{\frac{1}{hA}} \rightarrow R_h = \frac{1}{hA} \quad (24)$$

En coordenadas cilíndricas:

$$R_h = \frac{1}{2\pi r L h} \quad (25)$$

Donde r_1 es el radio interior, r_2 es el radio exterior, L la longitud del cilindro, h el coeficiente de convección y k la conductividad térmica del material.

Calor latente de la disolución

El calor latente Q de la mezcla criogénica es el necesario para que la temperatura de ésta descienda una unidad (ΔT). Se pretende que sea constante. Como se ha explicado anteriormente, la mezcla criogénica contendrá una masa m de 3kg de salmuera (agua y NaCl), cuyo calor específico C es 3700 J/kgK para un 10% de NaCl (Figura 20), ya que la cantidad de hielo puro será muy baja.

$$Q = mC\Delta T = 3 * 3700 * 1 = 11100 J \quad (26)$$

Transferencia de calor a través de las paredes

El calor por unidad de tiempo q a través de las paredes del dispositivo se define:

$$q = q_1 + q_2 + q_3 = \frac{-(T_{\infty,1} - T_{\infty,2})}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (27)$$

$$R_1 = \frac{1}{2\pi r_1 L h_1}$$

$$R_2 = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi L k_1} \quad (28)$$

$$R_3 = \frac{1}{2\pi r_2 L h_2}$$

Obteniendo:

$$q = \frac{-(T_{\infty,1} - T_{\infty,2})}{\frac{1}{2\pi r_1 L h_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi L k_1} + \frac{1}{2\pi r_2 L h_2}} = 1,914 W \quad (29)$$

Donde h_1 es el coeficiente de película de la mezcla criogénica (20 W/m²K), h_2 el coeficiente de película del aire (6 W/m²K), $T_{\infty,1}$ la temperatura en el interior de la mezcla criogénica (-5°C), $T_{\infty,2}$ la temperatura ambiente (20°C), k_1 la conductividad térmica del material aislante (0,03 W/mK), L la longitud del cilindro (120 mm), r_1 el radio interior del cilindro (97 mm) y r_2 el radio exterior del cilindro (147 mm).

Transferencia de calor a través de la tapadera y la base

Igualmente se calcula la transferencia de calor q a través de la tapadera y la base del dispositivo, que tienen el mismo tamaño.

$$q = q_1 + q_2 + q_3 = 2 * \frac{-(T_{\infty,1} - T_{\infty,2})}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (30)$$

$$R_1 = \frac{1}{h_1 A}$$

$$R_2 = \frac{E}{k_1 A} \quad (31)$$

$$R_3 = \frac{1}{h_2 A}$$

Obteniendo:

$$q = 2 * \frac{-(T_{\infty,1} - T_{\infty,2})}{\frac{1}{h_1 A} + \frac{E}{k_1 A} + \frac{1}{h_2 A}} = 0,942 W \quad (32)$$

Donde A es el área (0,03 m²) y E es el espesor (50 mm).

Transferencia de calor a través de los seis orificios en la tapa

Se considera que la mezcla criogénica está en contacto con el aire en cada uno de los orificios de la tapa, cuyo radio es de 15 mm cada uno. Por lo que, sustituyendo en la ecuación (21) y multiplicándola por seis, se obtiene la transferencia de calor a través de los seis orificios:

$$q = 6 * (-hA(T_s - T_{\infty})) = 0,763 W \quad (33)$$

Se debe cumplir que el calor latente de la disolución sea mayor que la suma de calores transferidos a través de las paredes, la tapadera, la base y los seis orificios, durante el tiempo necesario para realizar las 6 muestras a la vez. Se considera que la muestra se realiza en unos 30 min, pero se le aplica un factor de seguridad de 1,7 obteniendo un tiempo total de 51 min.

$$11100 J > (1,914 + 0,942 + 0,763) W * t \quad (34)$$

$$11100 J > 11074 J$$

Por tanto, se comprueba que el dispositivo funciona correctamente según los parámetros establecidos. Además, las barras de cobre se introducen a muy baja temperatura para que no haya flujo de calor hacia la mezcla criogénica.

3.4 Diseño del Dispositivo empleado para la fabricación de los cilindros porosos

De manera general el dispositivo tiene que recoger las siguientes funciones, las cuales están integradas en el diseño preliminar (Figura 23):

- Servir de contenedor de la solución criogénica.
- Servir de soporte de los cilindros de Cu que transmite la temperatura y son la base del foco frío.
- Contener los moldes suficientes de congelación del barro.
- Mantener el gradiente térmico adecuado (foco frío y foco caliente).
- Tener un sistema de control de temperaturas del foco frío y foco caliente.

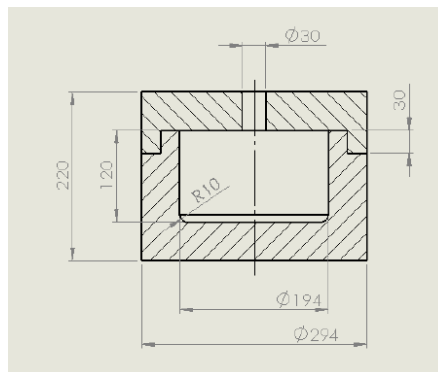


Figura 23. Sección longitudinal del diseño preliminar del dispositivo [4].

Además, para mejorar su funcionalidad, se han realizado las siguientes aportaciones:

- Se incluyen 2 sensores de temperatura: termómetro en la solución criogénica y termómetro en la cara superior del cilindro de Cu.
- Se deja un espacio para colocar los moldes para evitar que se puedan desplazar, como se muestra en la Figura 24.
- Se añaden tapones de XPS durante el proceso, en el caso de que se deseen realizar menos de seis muestras.

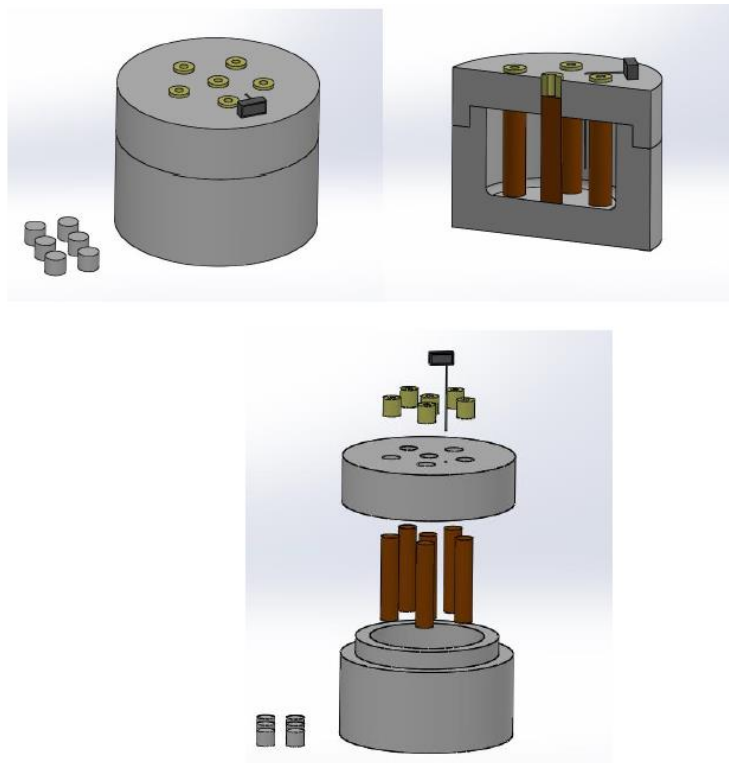


Figura 24. Ensamblaje final del dispositivo [4].

Se realiza una simulación por elementos finitos MEF y se comprueba que el diseño es válido para las condiciones a las que se somete el dispositivo.

3.5 Técnicas experimentales de fabricación

Para la fabricación y caracterización de cilindros con porosidad alargada, se siguen los siguientes pasos, que son descritos en detalle en los párrafos siguientes:

1. Preparación de mezcla criogénica y montaje del dispositivo.
2. Elaboración del barro de Ti: Mezcla y homogeneización.
3. Colocación de moldes en dispositivo y vertido del barro de Ti.
4. Obtención de la muestra en verde: congelación del barro de Ti, extracción de las muestras congeladas del molde y liofilización.
5. Sinterización.
6. Caracterización de las propiedades microestructurales.

3.5.1 Preparación mezcla criogénica y montaje del dispositivo

Como se ha explicado anteriormente, se utilizan 3 litros de mezcla criogénica, donde el 90% es hielo y el 10% es NaCl. Se añade el contenido al dispositivo y se colocan las barras de cobre en posición (Figura 24). A continuación, se controla la temperatura, mediante dos termómetros, uno colocado en la mezcla y el otro en una de las barras. Una vez que ambos marquen 12°C , se habrá estabilizado el sistema alcanzando el equilibrio térmico. Para bajar la temperatura hasta los -10°C , se añade agua desmineralizada con un 10 % en peso de NaCl.

3.5.2 Elaboración del barro de Ti

Para la fabricación de las muestras se utiliza polvo de Titanio c.p., de grado IV (Tabla 4), con una forma irregular en las partículas y una superficie rugosa. El tamaño medio de las partículas (50% de la población) es igual a 17,61 μm , el tamaño del 10% de la población es de 6,8 μm y el del 90% de 42,4 μm .

El primer paso que hay que seguir es homogeneizar el polvo de Ti, que se realiza en la máquina Túrbula Type T2C (Figura 25) durante 30 minutos.



Figura 25. Túrbula Type T2C [3].

Una vez está homogeneizado el polvo, para preparar el barro se utilizan las proporciones que siguen Chino y Dunand [32] en su estudio, que son:

- 4,9 g de Ti c.p.
- 3,6 ml de agua desmineralizada
- 1 gota de dispersante neutro
- 0,4% de aglomerante (binder), lo que resulta 0,2 g

Para disminuir el oxígeno en la muestra, se calienta el agua hasta llevarla a ebullición y, posteriormente, se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Es importante que el agua no se quede demasiado caliente, ya que, al producirse la congelación, habría un gran salto de temperatura que superar y las muestras no se llegarían a formar correctamente.

3.5.3 Colocación de moldes en dispositivo y vertido del barro de Ti

A continuación, se pone un poco de pasta térmica en la base de las barras de cobre, se recubren los moldes con papel de aluminio para evitar que se produzcan pérdidas cuando se vierta el barro y, por último, se colocan los moldes sobre las barras de cobre. Pudiendo así, realizar el vertido del barro.

3.5.4 Obtención de la muestra en verde

3.5.4.1 Solidificación

La solidificación de las muestras se realiza a -10°C , temperatura que se mantiene constante durante 3 horas. Pasado ese tiempo, se procede al desmolde de las muestras utilizando una barra de metal maciza con un radio igual al interno de los moldes. Previamente, dicha barra se mete en el congelador para que no haya transferencia de calor con las muestras.

3.5.4.2 Liofilización

Luego, el hielo se elimina mediante la liofilización, obteniendo así la estructura porosa buscada. Por eso, es necesario que se realice inmediatamente después de la solidificación o si no es posible, se tienen que conservar las muestras a bajas temperaturas no más de 48 horas, aunque, de esta forma, pueden seguir creciendo las dendritas de manera no controlada. Por tanto, hay que tenerlo en cuenta en los resultados.

La liofilización se basa en el fenómeno físico de la sublimación del agua congelada, es decir, pasa de sólido a gas sin pasar por el estado líquido. Para ello, se utiliza la liofilizadora TESLSTAR CRYODOS (Figura 26), que trabaja a -53°C durante 24 horas a alto vacío.



Figura 26. Liofilizadora TESLSTAR CRYODOS [3].

3.5.5 Sinterización

En la sinterización, pueden producirse cambios en la morfología de la estructura por el incremento de la temperatura y se puede formar una nueva fase debido a la alta actividad química con el titanio puro, que reacciona fácilmente con otros elementos (C, O, etc.) a altas temperaturas [38].

Para sinterizar las muestras, se utilizan dos hornos de alto vacío:

- Horno tubular de alto vacío CARBOLYTE STF 15/75/450 con sistema de vacío (Figura 27). Se colocan las muestras con los moldes sobre una bandeja que se introduce en el centro del tubo cerámico del horno.



Figura 27. Horno tubular de alto vacío CARBOLYTE STF 15/75/450 [3][4].

- Horno de alto vacío de molibdeno TERMOLAB (Figura 28). Se compone de una bomba rotativa en paralelo con una bomba difusora.



Figura 28. Horno de alto vacío de molibdeno TERMOLAB [3].

El ciclo de sinterización de todas las muestras se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Ciclo de sinterización [3][4].

Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
10	300	180
10	1050	0
5	1095	0
1	1100	300
STOP	40	1

3.6 Técnicas experimentales de caracterización

Una vez finalizada la sinterización, se procede a realizar la caracterización de las propiedades microestructurales de las muestras de titanio poroso, cuyas técnicas se detallan a continuación [3][4].

3.6.1 Ensayo de Arquímedes

El ensayo según el Principio de Arquímedes permite calcular la porosidad total e interconectada de las muestras, siguiendo el procedimiento descrito en la normativa ASTM C373-88:

- 1) Pesar la probeta en seco, cuya masa (en gramos) se denota por M_{seco} .
- 2) Durante 5 horas, calentar la probeta en agua destilada y posteriormente, dejar reposar en agua 24 horas.
- 3) Pesar la probeta impregnada, que es la que estaba sumergida en agua destilada, cuya masa (en gramos) se denota por $M_{sumergida}$.
- 4) Sacar la probeta sumergida y eliminar el exceso de agua con un paño húmedo.
- 5) Pesar la probeta sin el agua sobrante, cuya masa (en gramos) se denota por $M_{saturada}$.

Para las mediciones descritas anteriormente, se utiliza una balanza digital de precisión OHAUS Explorer Pro modelo EP114C con una sensibilidad de 0,001 g como se aprecia en la Figura 29.

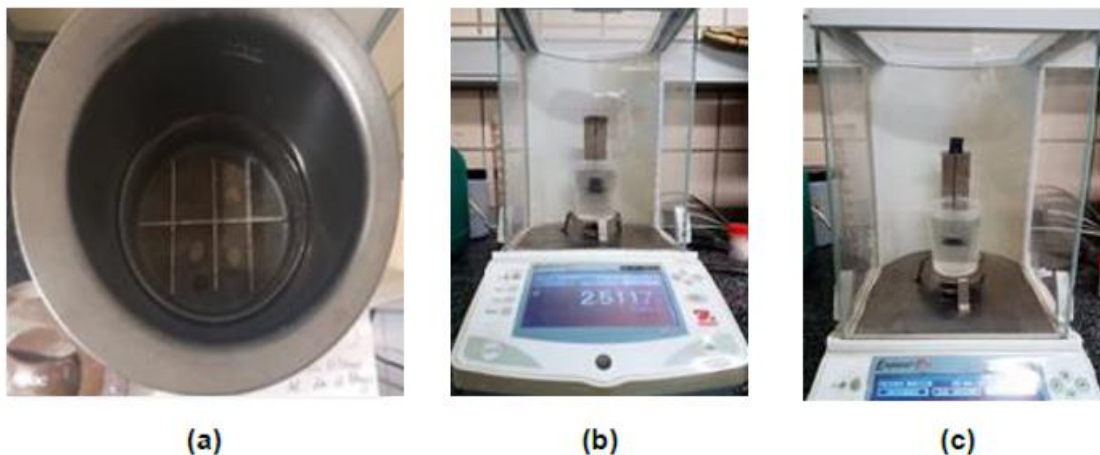


Figura 29. (a) Muestras sumergidas durante el proceso de calentamiento; (b) Medida de la masa sumergida; (c) Medida de la masa saturada [3].

A continuación, se calcula:

- La densidad ρ :

$$\rho = \frac{M_{seco}}{M_{saturada} - M_{sumergida}} \quad (35)$$

- La porosidad total P :

$$P = \frac{1 - \rho}{\rho_{Ti}} \times 100 \quad (36)$$

Donde ρ_{Ti} es la densidad teórica del titanio.

- La porosidad interconectada

$$Pi = \frac{M_{saturada} - M_{seco}}{M_{saturada} - M_{sumergida}} \times 100 \quad (37)$$

3.6.2 Estudio de las muestras mediante ultrasonidos

Esta técnica se utiliza para estudiar el módulo de Young dinámico de las muestras E_d , cuyos valores son muy importantes, como se ha comentado anteriormente, ya que influyen en la correcta osteointegración de la prótesis y evitan el stress-shielding.

Para la medición con ultrasonidos, se utiliza un equipo KRAUTKRAMER USM 35, con el que se miden las velocidades de propagación de las ondas acústicas, tanto en sentido longitudinal como en transversal. Para que los valores sean correctos, la muestra debe tener superficies paralelas entre la base y la altura; cuanto mayor altura tenga, mayor será la precisión de los valores calculados.

Para la medición de las ondas longitudinales se emplea:

- Un palpador PANAMERICS-NDT PF4R-10 de 4 MHz, 10 mm y número 530572
- Fluido acoplante ECOULTRAGEL

Para la medición de las ondas transversales se emplea:

- Un palpador PANAMERICS V153 de 1.0 MHz/5" y número 526683
- Fluido acoplante KARL DEUTSCH

La velocidad de propagación de las ondas en las muestras, por poseer una alta porosidad, es mucho menor que la teórica del titanio c.p. sólido. Por tanto, se han escogido las velocidades de inicio que se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores de las ondas longitudinales y transversales para el titanio c.p. sólido y las muestras porosas [3].

	Sólido	Poroso
Ondas longitudinales V_L (Km/s)	6100	3000
Ondas transversales V_T (Km/s)	3120	1600

Se sigue el siguiente procedimiento para calcular los valores del módulo de Young dinámico:

- 1) Colocar la pieza en contacto con el palpador, mediante el fluido acoplante.
- 2) Establecer todos los parámetros de medida (altura de la muestra, rango de medida, etc.) necesarios en el equipo.
- 3) Fijar la velocidad de inicio correspondiente.
- 4) Medir en los picos que aparezcan, aproximadamente al 80 % del pico de amplitud de la onda.
- 5) Calibrar para obtener el retraso del palpador.

- 6) Iterar hasta que el retraso del palpador sea menor a la unidad. El valor correspondiente de velocidad con retraso del palpador menor que uno, será el valor que se tomará.
- 7) Una vez obtenidos los valores de las velocidades transversal y longitudinal, se aplica la fórmula (38):

$$E_d = \rho v_T^2 \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{v_L^2 - v_T^2} \quad (38)$$

Posteriormente, se meten las muestras en alcohol para limpiarlas y retirar los restos del fluido acoplante para después secarlas con el secador y almacenarlas.

3.6.3 Preparación metalográfica

Es necesario realizar una preparación metalográfica antes del análisis de imagen, para poder visualizar y analizar correctamente las muestras, siguiendo los siguientes pasos:

- 1) Cortar longitudinalmente las muestras con una cortadora de precisión STREUERS SECOTOM-10 (Figura 30 a), cuyos parámetros de corte para el titanio son:
 - Disco de corte 10s15
 - Velocidad de avance 0,025 mm/s
 - Velocidad de giro 2500 r.p.m.
- 2) Realizar el empastillado de las muestras con una empastilladora STRUERS CitoPress-10 (Figura 30 b). Para ello, se utiliza baquelita negra DuroFast, especial para materiales duros para la parte que rodea la muestra, y baquelita roja para el resto de la pastilla.
- 3) Desbastarlas con una lijadora STRUDERS K-NUTH-ROTOR-3 (Figura 30 c). Se utilizan 5 lijas consecutivas de 240, 600, 1200, 2500 y 4000. En cada paso, el desbaste con la nueva lija se realiza perpendicularmente al desbaste realizado anteriormente, hasta que desaparezcan las marcas del desbaste previo. Finalmente, se limpian las muestras con un algodón húmedo, luego con alcohol y después, se ponen a secar con aire caliente.
- 4) Pulirlas con una pulidora STRUDERS LaboPol-6 (Figura 30 d), con un paño de fijación magnética mojado previamente y una mezcla abrasiva de 10 ml de peróxido de hidrógeno por cada 90 ml de suspensión de sílica que se irá vertiendo poco a poco durante el proceso. El pulido se realiza durante al menos 15 minutos y con una velocidad de unas 200 r.p.m. para conseguir un acabado óptimo de la superficie.
- 5) Limpiar las muestras obtenidas con un algodón impregnado en agua y jabón, quitar dicha mezcla con abundante agua y añadir alcohol. Se seca con un secador y se limpian los restos con una máquina ULTRASONICS P-SELECTA (Figura 30 e). Para ello, se coloca en un vaso de precipitado de 100 ml, la muestra sobre un algodón con la cara pulida hacia arriba y se llena el recipiente con agua destilada y jabón especial para ultrasonido, debiendo quedar la muestra sumergida. Se limpia en el ultrasonido durante 10 minutos. A continuación, se repite el proceso de limpieza, pero llenando el recipiente con alcohol. Una vez terminado los dos ciclos, se seca con el secador con aire caliente.

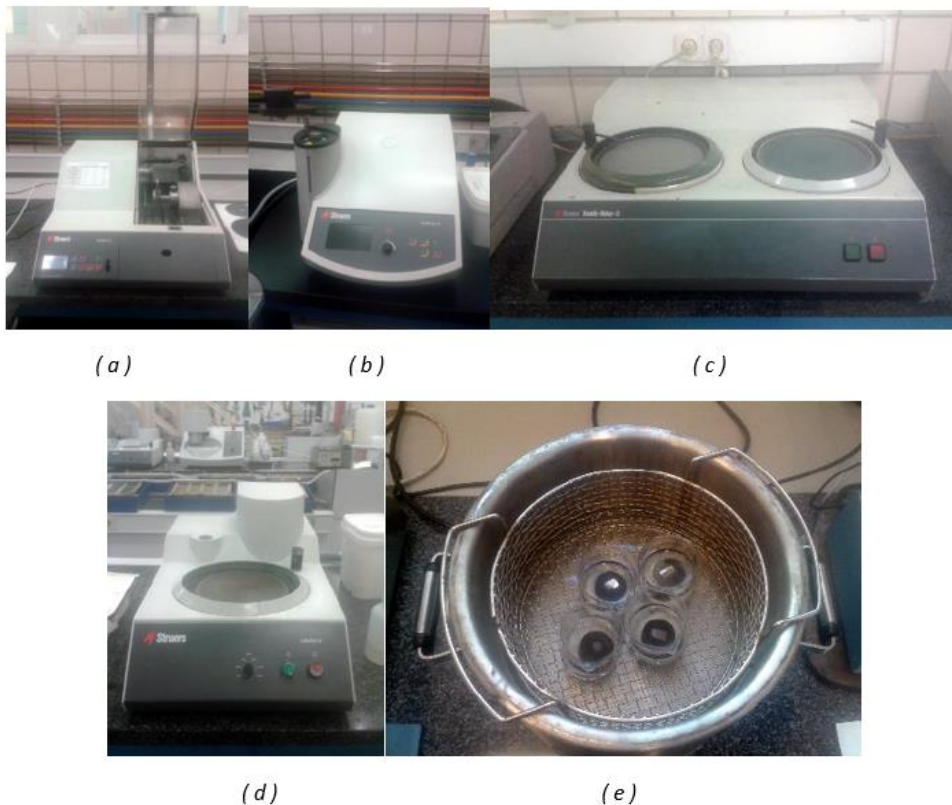


Figura 30. (a) Cortadora de precisión STREUERS SECOTOM-10; (b) empastilladora STRUERS CitoPress-10; (c) lijadora STRUDERS K-NUTH-ROTOR-3; (d) pulidora STRUDERS LaboPol-6; (e) máquina de limpieza por ultrasonidos ULTRASON P-SELECTA [4].

3.6.4 Análisis de imagen

Tras finalizar la preparación metalográfica, se realiza el análisis de imagen utilizando un microscopio óptico NIKON EPIPHOT, equipado con cámara JENOPTIK ProgRes C3, conectado a un ordenador que cuenta con el software de análisis IMAGE PRO PLUS (Figura 31). Para ello, se siguen los siguientes pasos:

- 1) Colocar la cara pulida de la muestra sobre la pletina y calibrar la luz y el enfoque.
- 2) Seleccionar los parámetros correspondientes.
- 3) Realizar la captura de imagen.
- 4) Convertirla a escala de grises 16.
- 5) Definir el píxel, seleccionando la cámara y los aumentos de la lente.
- 6) Seleccionar el rango de color para que todos los poros se vean nítidos y los parámetros que se quieren determinar en el menú “count and size”.
- 7) Tratar los datos e interpretar los resultados.

El parámetro que se requiere determinar es la porosidad por área de la muestra, que se define como:

- Porosidad (P): Porosidad total en función del área de los poros y el área total de la imagen:

$$P = \frac{\sum_i A_i}{A_T} \quad (39)$$

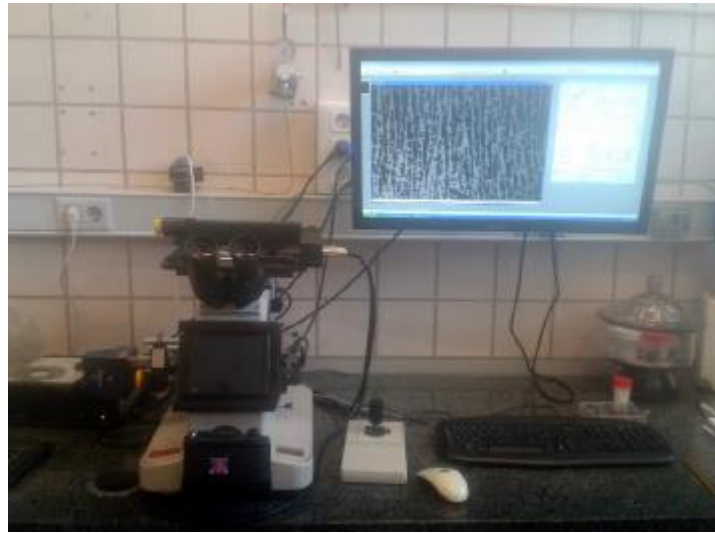


Figura 31. Microscopio óptico NIKON EPIPHOT, equipado con cámara JENOPTIK ProgRes C3 [4].

3.6.5 Ensayo de compresión

A las muestras que se van a someter al ensayo de compresión, no se les realiza la preparación metalográfica. El ensayo consiste en someter las muestras a esfuerzos de compresión hasta la rotura de éstas en la máquina de carga uniaxial INSTRON 5505 (Figura 32).

Para ello, los pasos que hay que seguir son:

1. Según la norma ASTM E9-89a, cortar las muestras en una relación altura/diámetro de 0,8. La altura debe ser mínima, para que se garantice la homogeneidad y se evite el pandeo, y aproximadamente constante para todas las muestras [40].
2. Lijar las bases hasta que queden planas y libres de defectos.
3. Envolver las muestras en teflón, para disminuir la fricción y evitar posibles deslizamientos.

La velocidad del ensayo es de 0,005 por la altura inicial de la muestra en (mm). Se considera que el ensayo está completado cuando se alcanza una deformación del 50%.

Por tanto, con las gráficas obtenidas se determina:

- El Módulo de Young estático E_C , definido como la pendiente a la curva en su tramo elástico.

$$E_C = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (40)$$

- El Límite Elástico σ_y , que es el punto de corte de la curva con una recta paralela al tramo lineal de la curva, partiendo de una deformación del 0,2 %.
- La Tensión Máxima $\sigma_{m\acute{a}x}$, que es la mayor que soporta la muestra antes de romperse.



Figura 32. Máquina de carga uniaxial INSTRON 5505 [41].

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Parámetros de fabricación

En cuanto a las muestras fabricadas en el molde de teflón, hay diferencia entre ellas en el tamaño de las partículas, el tiempo de solidificación y el tipo de horno utilizado. Todos estos datos, obtenidos del trabajo de Joaquín Bascón Suárez [4] para las muestras A-G y del trabajo de María Burgos Gayoso [3] para las muestras H-M, se recogen en la Tabla 13.

Dichas muestras se compararán más adelante con las del molde de alúmina, cuyos datos de fabricación se muestran en la Tabla 14. Mientras que, la temperatura del foco frío y las dimensiones del molde de cada una de las muestras, se recogen en la Tabla 15. Los datos de las muestras para el molde de alúmina se obtienen del trabajo de Ángel Macías Ramos [42] para las muestras 1*- 6*, y del trabajo de Adrián Alexeis Hurtado Castillo [43] para las muestras 7*- 18*.

Tabla 13. Datos de la fabricación de las muestras en el molde de teflón [3][4].

Muestras	A-F	G	H-J	K-M
Tamaño de partículas (μm)	17,61	23,34	17,61	17,61
Masa de Ti (g)	4,9	4,9	4,9	4,9
Vol agua (ml)	3,6	3,6	3,6	3,6
Binder (g)	0,03	0,03	0,2	0,2
Dispersante	1 gota	1 gota	1 gota	1 gota
Tª foco frío ($^{\circ}\text{C}$)	-10	-10	-10	-10
Tª foco caliente ($^{\circ}\text{C}$)	+22	+22	+22	+22
Tiempo de solidificación (h)	3	3	3,5	3,5
Dimensiones del molde (mm)	$\varnothing_{\text{int}}=12$ h=30	$\varnothing_{\text{int}}=12$ h=30	$\varnothing_{\text{int}}=13$ h=30	$\varnothing_{\text{int}}=13$ h=30
Material del molde	Teflón	Teflón	Teflón	Teflón
Tipo de horno	CARBOLYTE	CARBOLYTE	CARBOLYTE	TERMOLAB

Tabla 14. Datos de la fabricación de las muestras en el molde de alúmina [42][43].

Tamaño de partículas (μm)	23,34
Masa de Ti (g)	4,9
Vol agua (ml)	3,6
Binder (g)	0,01
Dispersante	1 gota
Tª foco caliente ($^{\circ}\text{C}$)	+22
Tiempo de solidificación (h)	0,5
Material del molde	Alúmina
Tipo de horno	CARBOLYTE

Tabla 15. Datos de la fabricación de las muestras en el molde de alúmina [42][43].

Muestras	Tª foco frío (°C)	Dimensiones del molde (mm)
1*	-15	Øint=12 h=28
2*	-15	Øint=20 h=24,5
3*	-10	Øint=12 h=25
4*	-10	Øint=20 h=25
5*	-5	Øint=12 h=25
6*	-5	Øint=20 h=25
7*	-15	Øint= 8
8*	-15	Øint= 12
9*	-15	Øint= 15
10*	-15	Øint= 20
11*	-10	Øint= 8
12*	-10	Øint= 12
13*	-10	Øint= 15
14*	-10	Øint= 20
15*	-5	Øint= 8
16*	-5	Øint= 12
17*	-5	Øint= 15
18*	-5	Øint= 20

4.2 Identificación de Muestras

Las dimensiones y el peso de las muestras obtenidas tras su fabricación, es decir, tras el proceso de sinterización, se muestran en la Tabla 16 para el molde de teflón y en la Tabla 17 para el molde de alúmina.

Tabla 16. Datos de las muestras sinterizadas en el molde de teflón [3][4].

Muestra	Peso (g)	Diámetro (mm)	Altura (mm)
A	2,08	9,57	12,85
B	2,48	9,34	14,87
C	2,13	9,39	10,72
D	2,9	9,46	15,74
E	2,02	9,27	10,61
F	2,35	9,31	12,71
G	2,58	9,48	15,05
H	3,88	12,96	17,94
I	2,76	11,87	14,04
J	3,23	12,46	15,53
K	3,55	11,52	17,33
L	3,46	10,58	18,31
M	3,56	11,43	17,51

Tabla 17. Datos de las muestras sinterizadas en el molde de alúmina [42].

Muestra	Peso (g)	Diámetro (mm)	Altura (mm)
1*	4,63	8,81	18,55
2*	4,49	14,67	11,12
3*	2,96	9,36	15,31
4*	4,63	16,24	9,20
5*	2,91	10,59	17,29
6*	4,71	17,31	9,36

4.3 Porosidad Total e Interconectada: Arquímedes

Según se ha explicado anteriormente en el apartado 3.6.1, para determinar la densidad, la porosidad total y la porosidad interconectada se realiza el ensayo de Arquímedes y se aplican las ecuaciones (35), (36) y (37), obteniendo los datos que se muestran en la Tabla 18 para el molde de teflón y en la Tabla 19 para el molde de alúmina.

Tabla 18. Datos tras realizar el ensayo de Arquímedes en el molde de teflón [3][4].

Muestra	Masa sumergida (g)	Masa saturada (g)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad Total (%)	Porosidad interconectada (%)
A	1,61	2,37	2,74	39,54	38,23
B	1,93	2,82	2,79	38,53	38,44
C	1,65	2,35	3,04	33,07	31,68
D	2,24	3,25	2,86	37,00	34,60
E	1,56	2,21	3,08	32,22	29,36
F	1,82	2,64	2,87	36,72	35,05
G	2,00	2,85	3,02	33,49	31,74
H	2,85	5,17	3,78	62,95	55,60
I	2,08	3,69	4,07	62,19	57,76
J	2,49	4,53	4,38	64,86	63,73
K	2,75	4,54	4,45	56,05	55,31
L	2,68	4,50	4,48	58,16	57,14
M	2,67	4,68	4,47	55,79	55,72

Tabla 19. Datos tras realizar el ensayo de Arquímedes en el molde de alúmina [42][43].

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad Total (%)	Porosidad interconectada (%)
1*	2,79	38,10	36,62
2*	2,54	43,92	42,96
3*	2,64	41,37	30,34
4*	2,53	43,92	42,96
5*	2,53	43,88	26,89
6*	2,53	43,78	42,71
7*	1,69	62,52	49,54
8*	2,38	47,16	46,12
9*	2,21	50,90	36,99
10*	2,64	41,45	41,18
11*	1,87	58,57	58,33
12*	2,64	41,37	30,34
13*	2,16	52,03	44,73
14*	2,70	40,12	38,29
15*	1,50	66,62	61,21
16*	2,50	44,54	25,41
17*	2,25	49,98	49,70
18*	2,68	40,55	40,19

4.4 Porosidad Total e Interconectada: Análisis de Imagen

Se realiza el análisis de imagen para obtener la porosidad, según se ha explicado en el apartado 3.6.4. Realizando una evolución en cuanto a las mejoras que se fueron obteniendo según los resultados de las diferentes muestras estudiadas. Partiendo del molde de alúmina, comparándolo con el de teflón y mejorando las condiciones de las muestras para éste.

En la Figura 33, se muestran las micrografías de las secciones longitudinales de la zona Top de las muestras, de los tres gradientes de temperatura estudiados para los cuatro diámetros del molde de alúmina. Donde se ve que el mejor escenario es el molde de 12 mm con una temperatura en el foco frío de -10°C.

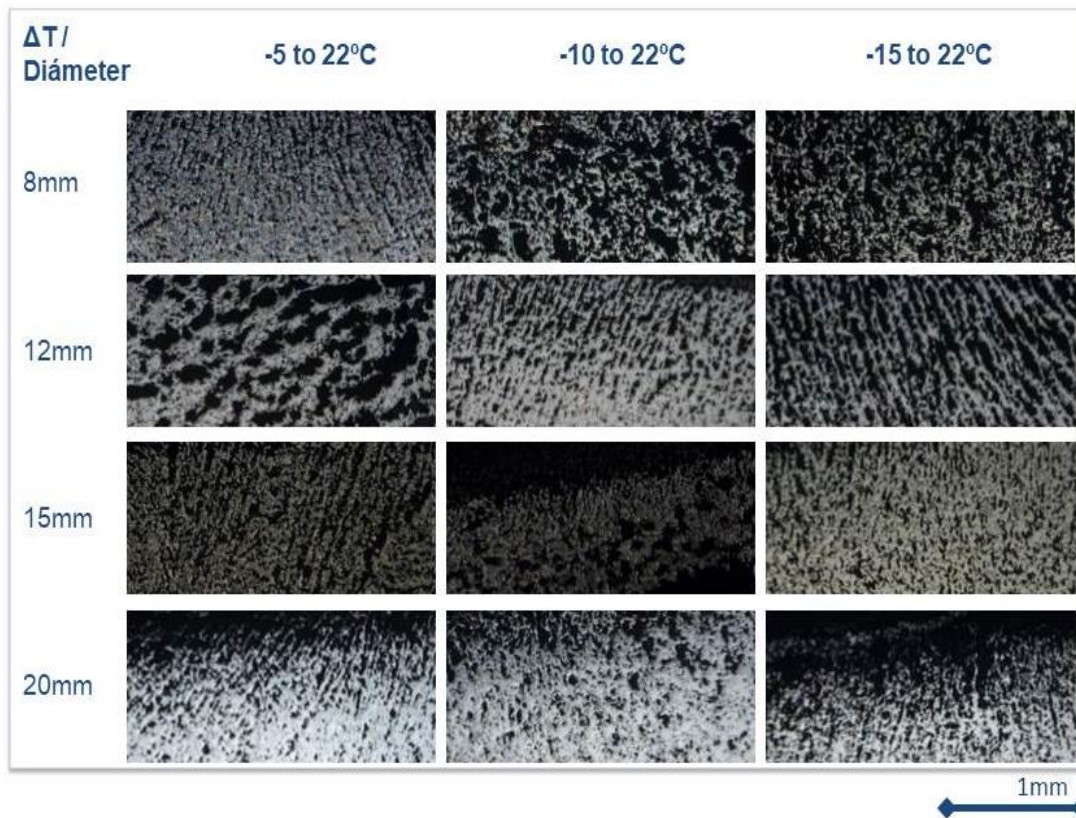


Figura 33. Micrografías en la zona TOP de los diferentes gradientes de temperatura y diámetros para el molde de alúmina [44].

En la Figura 34, se muestra el mejor escenario descrito anteriormente, son micrografías de las muestras cuyo gradiente de temperaturas es de -10 a +22°C con 12 mm de diámetro para el molde de alúmina y teflón. Se puede observar que en el molde de teflón se obtienen mejores resultados, ya que la zona de porosidad alargada aumenta.

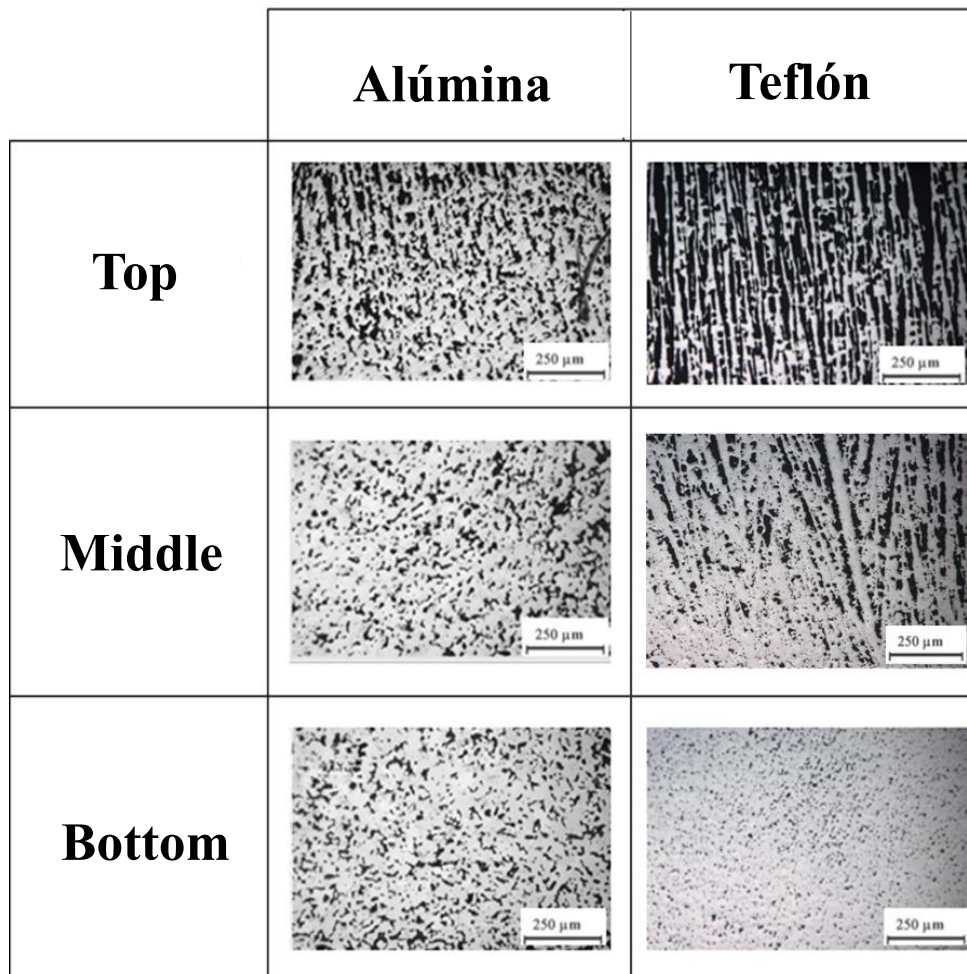


Figura 34. Micrografías de las secciones longitudinales de las muestras para una temperatura del foco frío de -10°C y el molde de 12 mm [45].

A continuación, se disminuye el tamaño de las partículas, usando las tamizadas, para ello se escoge la muestra B. Como se puede ver en las micrografías de las secciones longitudinales en la Figura 35, al usar polvo más fino, mejoran la cantidad y la tipología de los poros obtenidos. Ya que se obtiene porosidad alargada desde la zona Down.

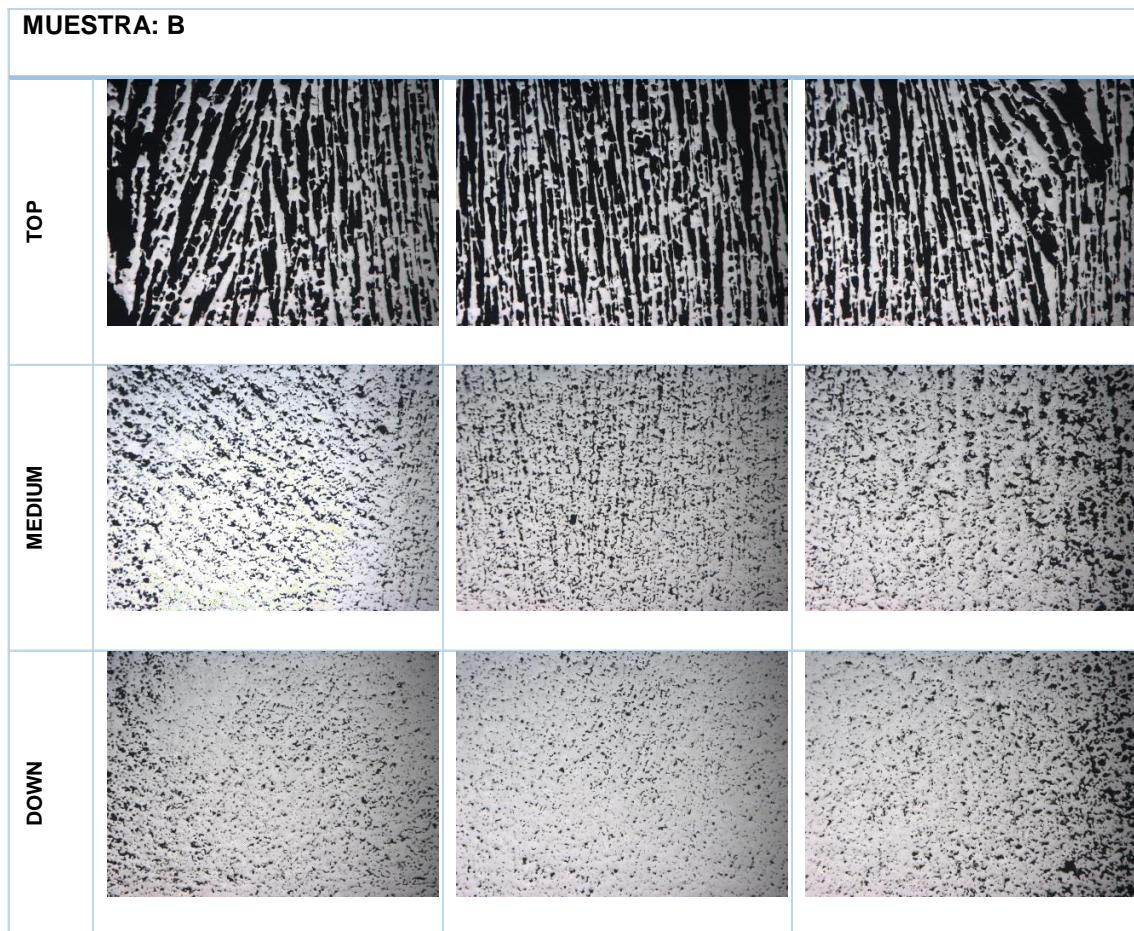


Figura 35. Micrografías de la muestra B [4].

4.5 Determinación del Módulo de Young: Técnicas de Ultrasonidos y Ensayo de Compresión

Para determinar el módulo de Young dinámico E_d se estudian las muestras mediante ultrasonidos, cuyo procedimiento se explica en el apartado 3.6.2, y se aplica la fórmula (38), obteniendo los resultados para las muestras H-M recogidos en la Tabla 20.

Tabla 20. Módulo de Young E_d de las muestras H-M [3].

Muestra	E_d (MPa)
H	49,68
I	47,97
J	45,40
K	50,55
L	58,02
M	57,81

Se obtienen valores superiores a los ideales (20 GPa), pero siguen siendo mejores que los obtenidos con otras técnicas.

Una vez que se obtienen estos resultados, se les realiza a las muestras I-J el ensayo de compresión, explicado en el apartado 3.6.5, para obtener el límite elástico σ_y , la tensión máxima $\sigma_{m\acute{a}x}$ y el m3dulo de Young est3tico E_C , aplicando la f3rmula (40). Cuyos datos se obtienen a partir de la Figura 36 y se recogen en la Tabla 21.

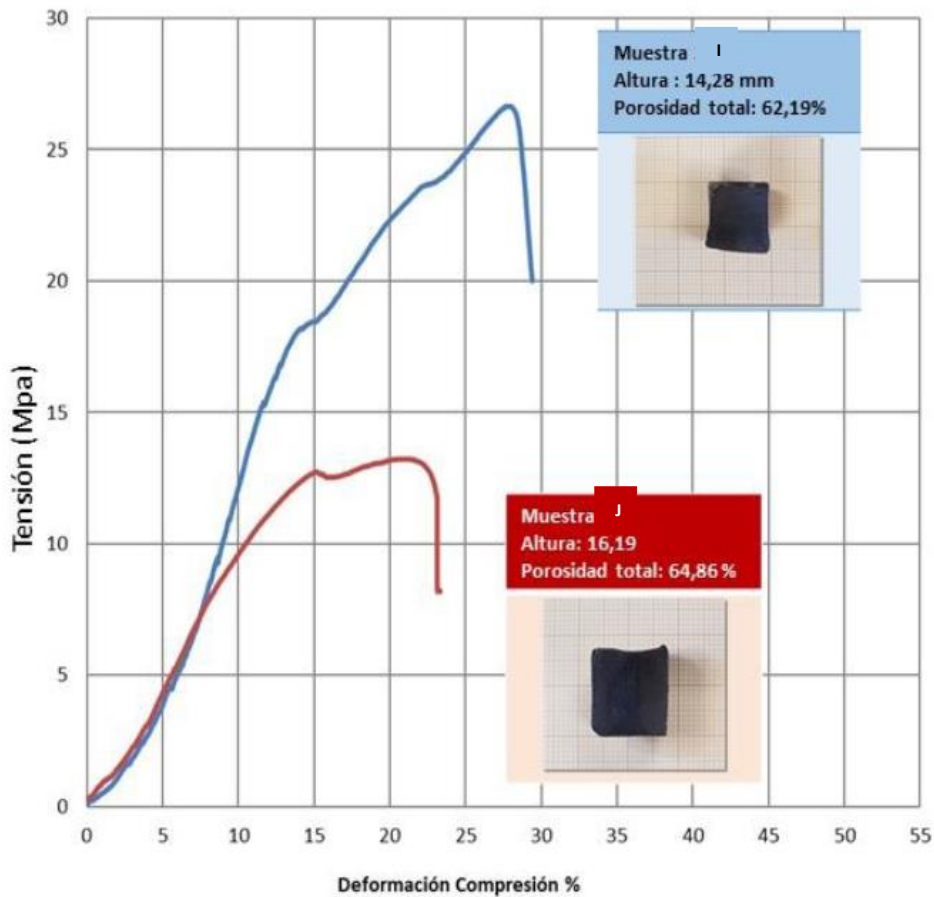


Figura 36. Curva tensión-deformación obtenida del ensayo de compresión [3].

Tabla 21. Datos tras el ensayo de compresión en las muestras I-J [3].

Muestra	E_C (MPa)	σ_y (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)
I	6,8	10,5	21,99
J	8,07	17,75	28,21

Se puede comprobar cómo una pequeña variación en la porosidad (aproximadamente un 2,5%), afecta en gran medida a los resultados obtenidos en este ensayo.

4.6 Discusión

4.6.1 Según el material del molde

En cuanto a los resultados obtenidos, realizando una comparativa entre el molde de alúmina, que es el que se usaba previamente, y el molde de teflón, que es el utilizado en los últimos estudios [3][4]. Se llega a la conclusión, de que el teflón evita la solidificación transversal, debido a su baja conductividad, por lo que, la transferencia de calor ocurre en una única dirección, perpendicular a la base donde se encuentra en el foco frío. Por tanto, el tiempo de solidificación para que los resultados sean los esperados, pasa de 30 minutos en el molde de alúmina, a 3 horas o 3 horas y media en el molde de teflón.

En la Figura 37, se puede ver la diferencia en cuanto a la congelación del agua entre los dos materiales del molde, teniendo una solidificación más homogénea a la izquierda, que es la que se ha realizado con el molde de teflón.



Figura 37. Congelación direccional parcial de agua en molde de teflón (izquierda) y de alúmina (derecha) [4].

Como se ha comentado anteriormente, la zona de porosidad alargada aumenta en el molde de teflón, pudiendo comenzar desde la zona Down. Aunque la porosidad total obtenida para ambos moldes se encuentra entre 30 y 65 %, mayormente interconectada, lo que favorece la integración implante-hueso y permite el crecimiento de células óseas.

4.6.2 Según el gradiente térmico

En lo referente al gradiente térmico, de las tres temperaturas del foco frío estudiadas, se escoge como mejor opción la de -10°C . Ya que a -5°C se obtiene una mayor cantidad de partículas expulsadas por el frente de solidificación, obteniendo una porosidad mayor, pero el tiempo de solidificación tiene que ser mayor. Por lo que, a medida que la temperatura inicial del foco frío aumenta la velocidad de congelación disminuye, y las partículas de titanio tendrán más tiempo para el ordenamiento y formación de dendritas, contrarrestando la influencia de la velocidad de sedimentación. Por tanto, para optimizar el proceso y que el tiempo de solidificación no supere las 3 horas y media, se opta por la temperatura de -10°C para el foco frío.

Conforme la temperatura del foco frío aumenta, la porosidad total lo hace también, pero la interconectada disminuye.

4.6.3 Según el diámetro del molde

Se han estudiado cuatro diámetros de molde, donde se obtiene que, en el molde mayor, el de 20 mm, la porosidad no se ve afectada por los diferentes gradientes de temperatura, siendo prácticamente constante.

Realizando una comparativa entre los diferentes diámetros, a medida que el diámetro aumenta, la porosidad disminuye. Hay que tener en cuenta que, en el molde de 12 mm para obtener los resultados necesarios, la altura del molde es unos 3 mm mayor que los de los otros moldes, por lo que la porosidad aumenta. Esto se debe a que existe por la sedimentación una mayor segregación de las partículas por su diferencia de tamaño, dejando las partículas más pequeñas en la parte superior, consiguiendo una menor velocidad de solidificación y permitiendo un mejor crecimiento dendrítico en esta zona, obteniendo así, una mayor porosidad.

4.6.4 Mejores resultados conseguidos

Por tanto, según los resultados que se han ido obteniendo, el mejor escenario es el molde de teflón de 12 mm, con un gradiente de temperatura de -10 a +22°C. Utilizando polvo de Ti c.p. tamizado, ya que interesa que las partículas sean lo bastante pequeñas como se ha explicado con anterioridad y empleando en la sinterización el horno de alto vacío de molibdeno TERMOLAB, que proporciona una porosidad mayor en las muestras.

5 CONCLUSIÓN

Las ventajas que presenta el nuevo dispositivo diseñado y las mejoras realizadas en el proceso de realización de la técnica son:

- El aumento del tiempo que se puede mantener la temperatura deseada en el foco frío, sin tener que cambiar o renovar la mezcla criogénica. Para ello, se utilizan 3 litros de ésta y se mejora la aislación térmica.
- La posibilidad de realizar seis muestras simultáneas, que son las que pueden introducirse a la vez en la liofilizadora, permitiendo que todas se encuentren en las mismas condiciones.
- El aumento de la Zona Top, que es la zona donde se consigue la estructura direccional y orientada. Para ello, la solución escogida es tamizar el polvo de Ti, seleccionando las de tamaño óptimo de partícula, teniendo en cuenta que las más gruesas se acumulan en la zona inferior dificultando la expulsión de las partículas por el frente de solidificación, según se ha explicado anteriormente.
- La disminución de porosidad cerca de las paredes del molde. Para conseguirlo, se propone un molde de polímero PTFE (teflón), que presenta una baja conductividad térmica de 0,25 W/mK, eliminando así la transferencia de calor a través de las paredes del molde y permitiendo que se produzca a través de la capa de hielo que se haya formado. Además, el PTFE es el único polímero que posee un 0% de absorción de agua, con un coeficiente de rozamiento muy bajo, y un excelente comportamiento al ataque químico. Por ello, se realiza una comparativa con el molde actual utilizado, de alúmina, que posee una conductividad térmica de 30 W/mK, por lo que, presentaba este problema.
- La mejora de la integridad estructural de las muestras, evitando la aparición de grietas internas transversales por el colapso parcial de la estructura durante el proceso de liofilización. Se deduce que es por la cantidad de *binder* en el barro de titanio, por lo que se aumenta de 0,2% a 0,4%.

6 TRABAJOS FUTUROS

Se recomienda para trabajos futuros:

- Disminuir el tamaño de partículas.
- Realizar una sensorización térmica del barro en las tres zonas, baja, media y alta, que dé lugar a obtener datos experimentales que ayuden a entender el frente de solidificación.
- Estudiar la reología del barro y proponer otros aditivos que mantengan las partículas metálicas en suspensión más tiempo.

REFERENCIAS

- [1] Esperanza de vida de España 2019 (datos INE) [consulta: 19 de julio de 2019]. Disponible en: <https://www.enterat.com/actualidad/esperanza-vida-espana.php>
- [2] PALOMA TRUEBA MUÑOZ. Desarrollo de titanio con porosidad gradiente radial y longitudinal para aplicaciones biomédicas. 2016. Sevilla: ETSI
- [3] MARÍA BURGOS GAYOSO. Desarrollo y caracterización de cilindros de Ti con porosidad alargada por técnica de Freeze-Casting. 2018. Sevilla: EPS
- [4] JOAQUÍN BASCÓN SUÁREZ. Diseño y fabricación de dispositivo para la obtención de cilindros de Ti con porosidad dirigida por Freeze-Casting. 2016. Sevilla: EPS
- [5] ZYGMUNT HADUCH, MARCO A.L. HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ. Biomateriales: características y aplicaciones. 2007. Disponible en: <https://franciscoalavez.wordpress.com/2007/12/19/biomateriales-caracteristicas-y-aplicaciones/>
- [6] CARLOS OLDANI. El camino del titanio como material de reemplazo óseo. En: *Revista Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. 2014, vol. 1, nº1
- [7] MARÍA CRISTINA PIÑA BARBA. Los biomateriales y sus aplicaciones. En: *Casa del tiempo*. Nº 28, pp. 55-58
- [8] Tejido óseo. [consulta: 22 abril 2019] Disponible en: https://www.edu.xunta.gal/centros/iesbeade/aulavirtual2/pluginfile.php/2758/mod_resource/content/0/TEJIDO_OSEO_PARA_COLGAR.pdf
- [9] Tejido óseo. [consulta: 22 abril 2019] Disponible en: <http://recursos.cnice.mec.es/biosfera/alumno/3ESO/locomotor/contenidos1.htm>
- [10] Tejido óseo esponjoso. [consulta: 22 abril 2019] Disponible en: <http://biojcosta.blogia.com/2015/111002-tejido-oseo-esponjoso.php>
- [11] Tejido óseo. Atlas de histología vegetal y animal. [consulta: 22 abril 2019] Disponible en: https://mmegias.webs.uvigo.es/guiada_a_oseo.php
- [12] ¿Qué son los huesos sesamoideos?. [consulta: 24 abril 2019] Disponible en: <https://lafisioterapia.net/huesos-sesamoideos>
- [13] Huesos irregulares: definición, tipos, características y más. [consulta: 24 abril 2019] Disponible en: <https://tucuerpohumano.com/c-sistema-esqueletico/huesos-irregulares/>
- [14] WILLIAMS DF. Definiciones in biomaterials. En: *Progress in Biomedical Engineering*. 1987, vol 4.
- [15] D. JIMÉNEZ CARRETERO, N. JIMÉNEZ COSTA, J.M. FERNÁNDEZ. Biomateriales metálicos. Máster en Ingeniería Biomédica. Universidad Politécnica de Madrid
- [16] Biomaterial. Real Academia Española [consulta: 6 marzo 2019]. Disponible en: <https://dle.rae.es/?id=5Z085Ec>

- [17] Biocompatibilidad, osteoconducción, osteoinducción en biomateriales de regeneración ósea: ¿Cuáles son los matices?. Mimetis. [consulta: 6 marzo 2019] Disponible en: <https://www.mimetis.com/biocompatibilidad-osteoconduccion-osteoinduccin-biomateriales/>
- [18] Tipos de biomateriales. UNED. [consulta: 8 marzo 2019] Disponible en: <https://canal.uned.es/video/5a6f2182b1111f96348b4575>
- [19] Generaciones de los biomateriales. UCM. [consulta: 8 marzo 2019] Disponible en: <http://biomaterialesucm.blogspot.com/2017/05/generaciones.html>
- [20] GUSTAVO DUFFO. Biomateriales. En: *Guía didáctica sobre Materiales y Materias Primas*. [consulta: 17 abril 2019] Disponible en: <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/biometales.pdf>
- [21] BY ULRIKE G. K. WEGST, MATTHEW SCHECTER, AMALIE E. DONIUS, PHILIPP M. HUNGER. Biomaterials by freeze casting. En: *Philosophical transactions of the royal society*. 2010, nº 368, pp. 2099-2121. doi:10.1098/rsta.2010.0014
- [22] ENRIQUE HERRAIZ LALANA. Estudio de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas con adición de Fe y Cr. 2012. Madrid: Universidad Carlos III
- [23] SALVADOR ORTOLÁ. Manual del titanio y sus aleaciones. En: *Ingeniería de Materiales*. 2012. [consulta: 29 abril 2019] Disponible en: <https://ingenieriademateriales.wordpress.com/2012/03/03/manual-del-titanio-y-sus-aleaciones/>
- [24] Procedimientos de fabricación. IES Villalba Hervás. [consulta: 29 abril 2019] Disponible en: <https://iesvillalbahervastecnologia.files.wordpress.com/2009/03/tecnicas-de-moldeo.pdf>
- [25] JESSICA C. LI, DAVID C. DUNAND. Mechanical properties of directionally freeze-cast titanium foams. En: *Acta Materialia*. 2010, nº 59, pp. 146-158. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.019
- [26] DAVID C. DUNAND. Processing of titanium foams. En: *Avanced Engineering Materials*. 2004, nº 6, pp. 369-376
- [27] N. TAYLOR, DAVID C. DUNAND, A. MORTENSEN. Initial stage hot pressing of monosized Ti and 90% Ti-10% TiC powders. En: *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993, Vol. 41, nº 3, pp. 955,965
- [28] C. TOJAL, V. AMIGÓ y J.A. CALERO. Fabricación y caracterización de aleaciones porosas de Ti y Ti6Al4V producidas mediante sinterización con espaciador. En: *Revista de Metalurgia*. 2013, Vol. 49, nº 1, pp. 20-30. doi:10.3989/revmetalm.1206
- [29] Sinterizado selectivo por láser. SLS. UNED. [consulta: 19 julio 2019] Disponible en: <https://tfmrimuned.wordpress.com/sinterizado-selectivo-por-laser-sls/>
- [30] Guía completa: Fusión láser de lecho de polvo. 3Dnatives. [consulta: 19 septiembre 2019] Disponible en: <https://www.3dnatives.com/es/sinterizado-directo-de-metal-por-laser-les-explicamos-todo/>
- [31] Guía: Fusión por haz de electrones. 3Dnatives. [consulta: 22 julio 2019] Disponible en: <https://www.3dnatives.com/es/fusion-por-haz-de-electrones-les-explicamos-todo/>

- [32] YASUMASA CHINO, DAVID C. DUNAND. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. En: *Acta Materialia*. 2007, nº 56, pp. 105-113
- [33] CYRIL GAUDILLERE, JOSÉ MANUEL SERRA. Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. En: *Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio*. 2016, nº 55, pp. 45-54
- [34] W. MAXWELL, A.R. GURNICK, A.C. FRANCISCO. Preliminary investigation of the freeze-casting method for forming refractory powders. En: *NACA Research Memorandum, Lewis Flight Propulsion Laboratory*. 1954.
- [35] H.M. TONG, I. NODA, C.C. GRYTE. Formation of anisotropic ice-agar composites by directional freezing. En: *Colloid and Polymer Science*. 1984, nº 262, pp. 589-595.
- [36] H.M. TONG, C.C. GRYTE. Mechanism of lamellar spacing adjustment in directionally frozen agar gels. En: *Colloid and Polymer Science*. 1985, nº 263, pp. 147-155. doi:10.1007/BF01412789
- [37] MIGUEL LÓPEZ ADÁN. Fabricación de piezas porosas de Titanio mediante la técnica de solidificación direccional. 2013. Sevilla: ETSI
- [38] LEIMING YAN, JISI WU, LEI ZHANG, XINLI LIU, KECHAO ZHOU, BO SU. Pore structures and mechanical properties of porous titanium scaffolds by bidirectional freeze casting. En: *Materials Science and Engineering: C*. 2017, Vol. 75, pp. 335-340.
- [39] Mecanismos de transferencia de calor. UA. [consulta: 18 julio 2019] Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/34475/1/Mecanismos%20de%20transmisi%C3%B3n%20de%20calor%20%28CONDUCCION%2C%20CONVECCION%2C%20RADIACION%29.pdf>
- [40] JUAN ANTONIO RAMOS AGUILERA. Diseño y fabricación de materiales con porosidad gradiente para aplicaciones biomédicas: influencia en el comportamiento mecánico. 2012. Sevilla: ETSI
- [41] INMACULADA C. MORENO ALCARAZ. Desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica de titanio (TiMMCs) via prensado en caliente. 2014. Sevilla: ETSI.
- [42] ÁNGEL MACÍAS RAMOS. Diseño, fabricación y caracterización de cilindros de Ti c.p. con porosidad alargada fabricados por Freeze Cast, para aplicaciones biomédicas. 2015. Sevilla: ETSI.
- [43] ADRIÁN ALEXEIS HURTADO CASTILLO. Desarrollo de Materiales porosos de Titanio mediante solidificación direccional. 2015. Sevilla: ETSI.
- [44] P. TRUEBA MUÑOZ, J.R. BASCÓN SUÁREZ, A.M. BELTRÁN, J.A. RODRÍGUEZ-ORTIZ, Y. TORRES HERNÁNDEZ, J.J. PAVÓN PALACIO, E. ALONSO ÁLVAREZ, D.C. DUNAND. Titanium with elongated porosity: design, manufacture and optimization of freeze-casting device. En: *MetFoam2017 – Nanjing, PR China*.
- [45] P. TRUEBA MUÑOZ, J.R. BASCÓN SUÁREZ, A.M. BELTRÁN, J.A. RODRÍGUEZ-ORTIZ, Y. TORRES HERNÁNDEZ, J.J. PAVÓN PALACIO, E. ALONSO ÁLVAREZ, D.C. DUNAND. A simple and economical device to process Ti cylinders with elongated porosity by Freeze-Casting techniques: design and manufacturing. En: *Key Engineering Materials*. 2018, Vol. 770, pp. 255-261.