



TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS PRESTACIONES
MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS POROSAS CERÁMICAS Y
ESTRUCTURAS HIBRIDAS INTERPENETRADAS
CERÁMICO/POLÍMERO FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO
ROBOTIZADO**

Carolina Godoy Romero

Departamento de Ingeniería
Mecánica, Energética y de los Materiales

2015



TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS PRESTACIONES
MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS POROSAS CERÁMICAS Y
ESTRUCTURAS HIBRIDAS INTERPENETRADAS
CERÁMICO/POLÍMERO FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO
ROBOTIZADO**

Carolina Godoy Romero

Departamento de Ingeniería
Mecánica, Energética y de los Materiales

2015

Antonia Pajares Vicente

Pedro Miranda González

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....III

ÍNDICE DE TABLAS.....XIII

CAPÍTULO 0: RESUMEN.....pág. 1

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....pág. 7

I.1 PRÓTESIS ÓSEAS. Evolución hasta nuestros días.pág. 8

I.2 HUESO NATURAL. Composición y regeneración.pág. 10

I.3 INGENIERÍA DE TEJIDOS. Fabricación de andamiajes mediante moldeo robotizado.pág. 20

I.3.1 Material.....pág. 21

I.3.2 Técnica.....pág. 29

I.4 OBJETIVO.pág. 35

CAPÍTULO II: MÉTODO EXPERIMENTAL.....pág. 37

II.1 POLVOS DE PARTIDA.pág. 38

II.2 FABRICACIÓN. Barras y estructuras porosas.pág. 40

II. 2.1 Elaboración de la tinta de β -TCP.pág. 40

II.2.2 Fabricación de estructuras porosas de TCP mediante moldeo robotizado.....pág. 43

II.2.3 Fabricación de barras de TCP.....pág. 54

II.3 FABRICACIÓN. Estructuras híbridas TCP/PLA.	pág.56
II.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.	pág. 59
II.4.1 Caracterización microestructural.	pág.59
II.4.2 Caracterización mecánica.	pág. 61
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	pág. 69
III.1 CARACTERIZACIÓN DE BARRAS DE TCP.	pág.70
III.1.1 Observaciones mediante microscopía óptica y densidad.....	pág.70
III.1.2. Resistencia a flexión y módulo elástico.....	pág. 73
III.2 CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIAJES DE TCP.	pág. 75
III.2.1 Caracterización microestructural.	pág. 75
III.2.2 Efecto de las variables geométricas del andamiaje en la respuesta bajo tensiones de compresión de andamiajes de β -TCP.	pág. 81
III.2.3 Módulo elástico de andamiajes de β -TCP.....	pág. 93
III.3 CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS HÍBRIDAS β -TCP/PLA.....	pág.95
III.3.1 Optimización del proceso de infiltración.	pág. 95
III.3.2 Caracterización microestructural.	pág. 97
III.3.3 Efecto del desplazamiento entre capas del mismo tipo en la resistencia a compresión de estructuras híbridas de β -TCP/PLA.....	pág. 99
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.....	pág. 107
REFERENCIAS.....	pág. 113

ÍNDICE FIGURAS

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Fig. 1.1. Ejemplos de las primeras prótesis externas de la historia. (a) “Dedo gordo del Cairo” (1069 a.C. – 664 a.C.), considerada la prótesis más antigua de la historia. (b) Puente dental Etrusco (s. VII a.C.). (c) “Pierna romana de Capua” (300 a.C.) prótesis fabricada en madera y cobre. (d) Mano artificial de Ambroise Paré (s. XVI) **(pág. 8)**

Fig. 1.2: Imagen de un hueso natural en el que se pueden distinguir las diferentes matrices que lo conforman **(pág. 11)**

Fig. 1.3: Micrografía de hueso esponjoso (x 200) **(pág. 12)**

Fig. 1.4: de tejidos celulares naturales: (a) corcho, (b) madera, (c) cebolla, (d) tejido adiposo **(pág. 13)**

Fig. 1.5: Imágenes SEM del componente principal de la fase orgánica, colágeno. (a) Mandíbula, hueso trabecular de fibras entrecruzadas, (b) Tibia, hueso compacto laminar y (c) Tibia, hueso compacto de tipo ostónico **(pág. 16)**

Fig. 1.6: Imagen SEM de un cristal de fosfato cálcico **(pág. 17)**

Fig.1.7: (a) Micrografía de una sección de tejido óseo compacto que muestra un Sistema de Havers. (b) Micrografía de una sección de hueso esponjoso donde pueden observarse las cavidades alveolares **(pág. 18)**

Fig. 1.8: (a) Hueso normal. (b) Hueso con osteoporosis **(pág. 19)**

Fig. 1.9: Esquema del proceso de regeneración ósea [6] **(pág. 20)**

Fig. 1.10: Clasificación general de los biomateriales [8] **(pág. 21)**

Fig. 1.11: Estructura molecular del fosfato tricálcico (TCP) **(pág. 23)**

Fig. 1.12: Molécula del ácido poliláctico (PLA) **(pág. 24)**

Fig. 1.13: Esquema Clasificación de los diferentes tipos de polímeros, donde se incluye el ácido poliláctico, biopolímero utilizado en este trabajo [10] **(pág. 24)**

Fig. 1.14: Esquema de la biodegradación por de un polímero **(pág. 26)**

Fig. 1.15: de los factores que afectan a los mecanismos de degradación de los biopolímeros **(pág. 27)**

Fig. 1.16: Diagrama de Ashby en el que se muestran las propiedades mecánicas del hueso cortical junto con las propiedades de polímeros, cerámico y materiales compuestos **(pág. 28)**

Fig. 1.17: de impresión en tres dimensiones (ROBOCASTING) **(pág. 29)**

Fig. 1.18: Proceso de creación de un andamiaje poroso **(pág. 31)**

Fig. 1.19: Esquema en el que se representan los dos tipos de las técnicas conocidas como direct-write assembly, (a) fabricación por goteo de la suspensión y (b) fabricación por deposición de un hilo continuo de la misma **(pág. 33)**

CAPÍTULO II: MÉTODO EXPERIMENTAL

Fig. 2.1: Polvos de β -TCP comerciales (Ensail Beiging Co.) **(pág.38)**

Fig. 2.2: PLA comercial NW61-100 E CORENE **(pág.39)**

Fig. 2.3: Esquema del pre-tratamiento de los polvos comerciales de β -TCP, el cual incluye secado en estufa y tamizado **(pág.40)**

Fig. 2.4: Fig.3.4: (a) compuestos añadidos a los polvos de TCP, junto con el bote y los utensilios para realizar la mezcla; (b) mezcladora centrífuga planetaria en la que se realiza la mezcla de los componentes **(pág.41)**

Fig. 2.5: Esquema del proceso de fabricación de tinta para la posterior fabricación de barras individuales e impresión tridimensional **(pág.42)**

Fig. 2.6: Esquema de una estructura en la que se indican las variables geométricas **(pág.44)**

Fig. 2.7: Valores de las variables geométricas utilizados en este trabajo **(pág.45)**

Fig.2.8: Esquema de las dimensiones externas de los dos tipos de andamiajes porosos fabricados; (a) estructura de base cuadrada para ser utilizadas en ensayos de compresión y (b) estructura de base rectangular para ser utilizada en ensayos de flexión **(pág.48)**

Fig. 2.9: Imagen de diseño CAD de una estructura porosa de base cuadrada, observada en planta y perfil **(pág. 48)**

Fig. 2.10 Imagen del equipo de Robocasting utilizado en este estudio **(pág.49)**

Fig. 2.11: Esquema de jeringa de plástico (10 cm³) utilizada para el proceso de impresión, donde A (19,1 mm) y B (88,9 mm) **(pág. 49)**

Fig. 2.12: Esquema del sistema de distribución de la tinta cerámica **(pág. 50)**

Fig. 2.13: Puntas inyectoras cónicas smoothflow (a) y metálicas (b) **(pág. 50)**

Fig. 2.14: Baño de aceite de lámpara en el que se encuentra una placa de alúmina sobre la que se realiza la impresión de los andamiajes **(pág. 51)**

Fig. 2.15: Esquema del proceso de impresión en tres dimensiones **(pág. 51)**

Fig. 2.16: Fig. 3.16: Horno tipo ascensor en el que se ha realizado la sinterización de las estructuras porosas cerámicas **(pág. 52)**

Fig. 2.17: Esquema del estudio de sinterización de los polvos de β -TCP comercial (Ensail Beijing Co.) realizado para determinar la temperatura de sinterización óptima **(pág. 53)**

Fig. 2.18: Esquema del proceso de sinterización ocurrido en el horno, describiendo las fases de aumento y mantenimiento de temperatura, y las velocidades a las que se realiza cada paso **(pág. 54)**

Fig. 2.19: Barras individuales fabricadas para la obtención del módulo elástico, con un diámetro de punta de 0.840 mm **(pág. 54)**

Fig. 2.20: Sistema manual de fabricación de barras de TCP mediante extrusión sobre una placa de alúmina **(pág. 55)**

Fig. 2.21: Imagen del horno utilizado para la sinterización de las barras de TCP y colocación de las muestras en su interior, dispuestas sobre placas de alúmina **(pág. 56)**

Fig. 2.22: Esquema de las técnicas de caracterización utilizadas **(pág. 59)**

Fig. 2.23: Micrografía óptica de un andamiaje en el que se indican las variables geométricas (d , diámetro de la barra; s , distancia centro a centro entre barras de una misma capa; $2h$, separación centro a centro entre barras de capas contiguas, parámetro geométrico relacionado con el solapamiento (α)) **(pág. 60)**

Fig. 2.24: Sistema de pulverización para recubrir las estructuras con una fina capa de oro, necesaria para microscopía electrónica de barrido **(pág. 61)**

Fig. 2.25: Esquema de los diferentes tipos de ensayos para la caracterización mecánica de los andamiajes llevados a cabo en este estudio **(pág.62)**

Fig. 2.26: Esquema de las dimensiones y cortes realizados sobre una estructura porosa para la obtención de las probetas de ensayos. En la figura (a) se muestra el esquema de los cortes en el plano de impresión, mientras que en la figura (b) se muestran los cortes en el lateral de la estructura **(pág. 63)**

Fig. 2.27: Esquema de una probeta para ser utilizada en un ensayo de compresión **(pág. 64)**

Fig. 2.28: (a) Máquina de ensayos universal (SHIMADZU) y cabezales con los que se realizan los ensayos de compresión y (b) gráfica tipo de los resultados obtenidos **(pág. 65)**

Fig. 2.29: Máquina de ensayos universal (SHIMADZU) y cabezales correspondientes a los ensayos de flexión en tres y cuatro puntos **(pág. 65)**

Fig. 2.30: Cabezales correspondientes al ensayo de flexión en tres puntos, realizado en este caso sobre una barra Individual **(pág. 66)**

Fig. 2.31: Imágenes de ensayos de flexión en cuatro puntos tanto en barra individual como en estructura, donde se observa el extensómetro acoplado a la máquina de ensayos universal (SHIMADZU). (a) Ensayo de barra individual y (b) de andamiaje sin anillo externo **(pág. 68)**

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 3.1: Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de barras de β -TCP depositadas con punta roja, azul, rosa y verde, sinterizadas a 1100°C durante 2 h **(pág. 71)**

Fig. 3.2: Densidad de las barras extruidas con punta roja, azul, rosa y verde tras ser sinterizadas a 1100°C durante 2 h **(pág. 72)**

Fig. 3.3: Curvas carga-desplazamiento correspondiente a los ensayos de flexión en 3 puntos realizados en barras de β -TCP depositadas con (a) punta roja ($d = 250 \mu\text{m}$), (b) punta azul ($d = 410 \mu\text{m}$), (c) punta rosa ($d = 610 \mu\text{m}$) y (d) punta verde ($d = 840 \mu\text{m}$) **(pág. 73)**

Fig. 3.4: Resistencia a compresión de las barras para los cuatro diámetros de punta extrusora utilizados **(pág. 74)**

Fig. 3.5: Micrografías ópticas de la superficie de corte de andamiajes de TCP, en las que se indican los valores de d y s . Las estructuras se diseñaron con α igual a 20 % y x igual a 0 %. Las micrografías se tomaron con diferentes aumentos para mostrar un número representativo de barras. No se muestran escalas **(pág. 76)**

Fig. 3.6: Densidad de andamiajes extruidos con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), α igual a 20 % y x igual a 0 % tras ser sinterizadas a 1100°C durante 1 h en función de la razón d/s **(pág.78)**

Fig. 3.7: Micrografías ópticas de la superficie de corte de andamiajes de TCP para los valores de α indicados y $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$ **(pág.78)**

Fig. 3.8: Densidad de andamiajes de extruidos con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), $s = 2 d$ y x igual a 0 % en función del solapamiento entre capas adyacentes medido tras la sinterización a 1100°C durante 1 h **(pág.79)**

Fig. 3.9: Micrografías ópticas de la superficie de corte de andamiajes de TCP para los valores de x indicados y $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$ **(pág. 80)**

Fig. 3.10: Densidad de andamiajes de extruidos con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), $s = 2 d$ y α igual a 20 % en función del desplazamiento entre capas adyacentes medido tras la sinterización a 1100°C durante 1 h **(pág. 81)**

Fig. 3.11: Curvas carga-desplazamiento correspondientes a ensayos de compresión en andamiajes de β -TCP con valores de d y s indicados, α igual a 20 % y x igual a 0 % (mirar Figura 4.5) **(pág. 82)**

Fig. 3.12: Imagen de microscopía óptica capturada in-situ durante un ensayo de compresión uniaxial que muestra las fisuras que se desarrollan en las barras cerámicas [1] **(pág. 83)**

Fig. 3.13: (a) Estructura porosa antes y después de la realización del ensayo de compresión uniaxial y (b) micrografía SEM de una columna desconectada tras el colapso de la estructura al retirar la carga aplicada **(pág. 83)**

Fig. 3.14: Resistencia a compresión de estructuras porosas de β -TCP frente al ratio d/s , obtenido a partir de los valores medidos tras la sinterización de las estructuras. Los símbolos representan los valores experimentales. La curva es el mejor ajuste a los resultados utilizando la función propuesta en la literatura para estructuras celulares abiertas, que se incluye en la figura. La franja representa la resistencia a compresión del hueso esponjoso **(pág. 84)**

Fig. 3.15: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de compresión uniaxial en andamiajes depositados con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), separación entre barras de una misma capa igual a dos veces el diámetro, sin desplazamiento entre capas del mismo tipo y solapamiento entre capas adyacentes indicado **(pág. 85)**

Fig. 3.16: Micrografías in situ mostrando la localización de la fractura durante un ensayo de compresión de andamiajes con un solapamiento entre capas adyacentes del 10 % (a) y 40 % (b) **(pág. 86)**

Fig. 3.17 Contornos obtenidos mediante simulación numérica (FEM) de la tensión de tracción máxima normalizada por la tensión aplicada en (a) una estructura porosa con $\alpha=10\%$, (b) estructura porosa con un valor de $\alpha=40\%$ [3] **(pág. 87)**

Fig. 3.18: Resistencia a compresión frente al solapamiento entre capas normalizado por el diámetro real de las barras cerámicas para estructuras porosas de β -TCP con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$. Los símbolos son resultados experimentales y las líneas el mejor ajuste utilizado utilizando las funciones que se indican **(pág. 88)**

Fig. 3.19: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de compresión uniaxial en andamiajes depositados con punta púrpura ($510\ \mu\text{m}$), separación entre barras de una misma capa de dos veces el diámetro, 20 % de solapamiento entre capas adyacentes y desplazamiento entre capas del mismo tipo indicado **(pág. 89)**

Fig. 3.20: Micrografías in situ mostrando el modo de fractura durante un ensayo de compresión de andamiajes con un desplazamiento entre capas del mismo tipo igual a 0% (a) y 50% (b) **(pág. 90)**

Fig. 3.21: Contornos obtenidos mediante simulación numérica (FEM) de la tensión de tracción máxima normalizada por la tensión aplicada en estructuras porosas de β -TCP (a) sin desplazamiento entre capas ($x = 0\%$) y (b) con un desplazamiento del 50 % ($x = 50\%$) [4] **(pág. 91)**

Fig. 3.22: Resistencia a compresión frente al desplazamiento entre capas del mismo tipo para estructuras porosas de β -TCP con $d = 510\ \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$. La franja representa la resistencia a compresión del hueso esponjoso **(pág. 92)**

Fig. 3.23: Razón entre la resistencia a compresión de la estructura y la resistencia intrínseca de las barras frente a desplazamiento entre capas del mismo tipo. Los resultados se han obtenido mediante simulación numérica [3] **(pág. 93)**

Fig. 3.24: Representación gráfica del módulo elástico obtenido mediante ensayos de flexión en cuatro puntos de estructuras de β -TCP para los valores de las variables geométricas indicados **(pág.94)**

Fig. 3.25 Andamiajes infiltrados por el procedimiento “infiltración normal”. Las condiciones utilizadas son a) 227°C , 2h y 0,05MPa de presión, b) 225°C , 3h y 0,05MPa de presión y c) 227°C , 3h y 0,09MPa de presión **(pág.96)**

Fig. 3.26 Andamiajes infiltrados por el procedimiento “infiltración con pre-infiltración”. Las condiciones utilizadas son a) 61°C durante 1h en la pre-infiltración y 228°C , 1.75h y 0,09MPa de presión y b) 35°C durante 50 min en la pre-infiltración y 227°C , 2h y 0,09MPa de presión **(pág. 97)**

Fig. 3.27 Estructura híbrida β -TCP/PLA con $d = 510\ \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$ y 50% de desplazamiento entre capas del mismo tipo **(pág. 97)**

Fig. 3.28: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de compresión uniaxial en estructuras híbridas β -TCP/PLA, en los que la estructura cerámica ha sido depositada con punta púrpura ($510 \mu\text{m}$), separación entre barras de una misma capa de dos veces el diámetro, 20 % de solapamiento entre capas adyacentes y desplazamiento entre capas del mismo tipo indicado **(pág. 99)**

Fig. 3.29: Estructura híbrida β -TCP/PLA antes y después de la realización del ensayo de compresión uniaxial **(pág. 100)**

Fig. 3.30: Resistencia a compresión de estructuras híbridas β -TCP/PLA frente al desplazamiento entre capas del mismo tipo ($d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$). Se han incluido también los valores correspondientes a las estructuras porosas β -TCP de la Figura 4.19. La franja representa la resistencia a compresión del hueso esponjoso **(pág.101)**

Fig. 3.31: Micrografías in situ mostrando el modo de fractura durante un ensayo de compresión uniaxial de estructuras híbridas β -TCP/PLA con un desplazamiento entre capas del mismo tipo igual a 0% (a) y 50% (b) **(pág. 102)**

Fig. 3.32 Andamiaje con un 50% de desplazamiento entre capas del mismo tipo infiltrado por el procedimiento “infiltración con pre-infiltración” en el que se aprecia que el polímero no ha llenado los microporos del interior de las barras cerámicas **(pág. 103)**

Fig. 3.33: Micrografía in situ mostrando el modo de fractura durante un ensayo de compresión uniaxial de una estructura híbrida β -TCP/PLA sin desplazamiento entre capas del mismo tipo. La fractura se produce a través de las barras cerámicas debido a la presencia de microporos sin infiltrar en el interior de las barras **(pág.103)**

Fig. 3.34: Contornos obtenidos mediante simulación numérica (FEM) de la tensión de tracción máxima normalizada por la tensión aplicada en el esqueleto cerámico de estructuras híbridas β -TCP/PLA sin desplazamiento entre capas ($x = 0\%$) y con un desplazamiento del 50 % ($x = 50\%$) [4] **(pág. 104)**

ÍNDICE TABLAS

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1: Composición química general del hueso natural, ésta puede variar ligeramente dependiendo de la especie y del hueso [2] **(pág. 10)**

Tabla 1.2: Propiedades mecánicas más relevantes de los huesos naturales [2] **(pág. 12)**

Tabla 1.3: Principales aplicaciones de los sólidos celulares naturales y sintéticos **(pág. 14)**

Tabla 1.4: Esquema de la histología y fisiología del tejido óseo [5] **(pág. 17)**

Tabla 1.5: Propiedades del compuesto fosfato tricálcico (TCP) **(pág. 23)**

Tabla 1.6: Requisitos que deben cumplir los polímeros con aplicación en organismos vivos **(pág. 25)**

Tabla 1.7: Limitaciones de las técnicas convencionales utilizadas hasta la fecha para la fabricación de andamiajes porosos para sustitución ósea **(pág. 30)**

Tabla 1.8: Ventajas presentadas por las técnicas de prototipado rápido **(pág. 31)**

Tabla 1.9: Condiciones indispensables que debe presentar cualquier técnica de fabricación de estructuras para sustitución ósea **(pág. 32)**

Tabla 1.10: Requisitos biológicos y estructurales de las estructuras porosas utilizadas como sustitutos óseos **(pág. 34)**

CAPÍTULO II: MÉTODO EXPERIMENTAL

Tabla 2.1: Características de los polvos comerciales de TCP (Ensail Beijing Co.) **(pág. 39)**

Tabla 2.2: Propiedades físico-químicas del ácido poliláctico (PLA) [1] **(pág. 39)**

Tabla 2.3: Cantidades de los diferentes productos utilizados para obtener 20 ml de tinta con un 45% en volumen de TCP **(pág. 41)**

Tabla 2.4: Parámetros a especificar en el diseño con RoboCAD 3.0 **(pág. 43)**

Tabla 2.5: Descripción de las variables que determinan la geometría de las estructuras fabricadas mediante moldeo robotizado **(pág. 44)**

Tabla 2.6: Valores de las variables geométricas en el estudio del efecto de la razón d/s en la resistencia a compresión **(pág.45)**

Tabla 2.7: Valores de las variables geométricas utilizados en el estudio del efecto de α en la resistencia a compresión **(pág. 46)**

Tabla 2.8: Valores de las variables geométricas en el estudio del efecto de x en la resistencia a compresión **(pág. 46)**

Tabla 2.9: Valores de las variables geométricas en el estudio de la razón d/s en el módulo elástico **(pág. 47)**

Tabla 2.10: Valores de las variables geométricas en el estudio del solapamiento en el módulo elástico **(pág. 47)**

Tabla 2.11: Valores de las variables geométricas en el estudio del desplazamiento entre capas adyacentes en el módulo elástico **(pág. 47)**

Tabla 2.12: Valores de las variables geométricas en el estudio del efecto x en la respuesta mecánica de estructuras de TCP/PLA **(pág. 56)**

Tabla 2.13: Resumen de las condiciones empleadas en las pruebas realizadas para determinar las condiciones óptimas de infiltración con PLA en polvo **(pág. 57)**

Tabla 2.14: Resumen de las pruebas realizadas para determinar las condiciones óptimas de disolución de PLA en cloroformo e infiltración de las muestras con dicha disolución **(pág. 58)**

Tabla 2.15: Resumen de las condiciones del ensayo de compresión **(pág. 64)**

Tabla 2.16: Resumen de las condiciones del ensayo de flexión en tres puntos **(pág. 66)**

Tabla 2.17: Resumen de las condiciones del ensayo de flexión en cuatro puntos **(pág. 67)**

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1: Diámetro medio y diámetro relativo de las barras de β -TCP tras la sinterización a 1100°C durante 1 h, para las cuatro puntas extrusoras utilizadas **(pág. 72)**

Tabla 3.2: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales. Andamiajes fabricados para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas de la razón entre el diámetro de las barras y la separación entre barras de una misma capa, d/s **(pág. 77)**

Tabla 3.3: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales. Andamiajes fabricados para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas del solapamiento entre capas adyacentes, α **(pág. 79)**

Tabla 3.4: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales. Andamiajes fabricados para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas del desplazamiento entre capas del mismo tipo, x **(pág. 80)**

Tabla 3.5: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales **(pág. 98)**

Tabla 3.6: Densidad en g/cm³ de estructuras porosas de β -TCP e híbridas β -TCP/PLA para los valores de desplazamiento entre capas del mismo tipo indicados **(pág. 98)**

CAPÍTULO 0

RESUMEN

EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS
PRESTACIONES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS
POROSAS CERÁMICAS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS
INTERPENETRADAS CERÁMICO/POLÍMERO
FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO ROBOTIZADO

Carolina Godoy Romero

Las lesiones y defectos óseos consecuencia de algún accidente o enfermedad constituyen un problema habitual en el campo de la traumatología, cirugía dental y máxilo-facial. De hecho, las lesiones osteomusculares son la causa más común de discapacidad física o dolor crónico debido a diferentes factores: (i) aproximadamente la mitad de las enfermedades crónicas que afectan a las personas de más de 60 años son dolencias articulares; (ii) cada 3 segundos se produce una fractura relacionadas con la osteoporosis (iii) los traumas severos producidos en accidentes de tráfico o en conflictos bélicos generan una fuerte demanda de tratamientos ortopédicos, especialmente en países subdesarrollados o en vías de desarrollo.

En la actualidad se tiende a un nuevo enfoque en el tratamiento de los problemas asociados a la reparación de las lesiones óseas. No se trata ya tanto de “reparar” en el sentido clásico del término, sino de “estimular” los procesos celulares naturales de autoregeneración ósea, para permitir su extensión a defectos de tamaño superior al crítico, de forma que no sean necesarios los tratamientos quirúrgicos sustitutorios. La necesidad de este nuevo enfoque para abordar problemas comunes a la clínica traumatológica, la cirugía máxilo-facial y oncológica y la implantología, tanto estomatológica como ortopédica, radica en las limitaciones de las dos alternativas actualmente existentes en la práctica clínica: injertos (autólogos o heterólogos) y prótesis.

Aunque es innegable que se han producido avances en estas dos opciones clínicas, ambas presentan importantes limitaciones. En el caso del homoinjerto, la disponibilidad limitada de material, y la necesidad de producir una nueva lesión al sujeto, son serios inconvenientes que limitan la extensión de las lesiones susceptibles de reparación por este procedimiento. Los aloinjertos, gracias al desarrollo de los Bancos de Huesos, superan estas limitaciones pero llevan asociados inconvenientes también importantes: posibilidad del rechazo, baja supervivencia celular y riesgo de transmisión de enfermedades víricas del donante.

En cuanto a las prótesis artificiales, si bien algunos materiales biocompatibles han sido ampliamente utilizados con cierto grado de éxito, su efectividad a largo plazo es limitada. Los implantes comúnmente empleados hoy en día presentan una serie de problemas relacionados con su capacidad de fijación y, al contrario que el hueso natural, no tienen la capacidad de autorepararse o

adaptarse a las condiciones fisiológicas cambiantes del organismo [1]. Muchos implantes fallan, provocando daño a los tejidos circundantes, debido fundamentalmente a que las propiedades físicas del material difieren considerablemente de las del tejido óseo.

Por todo ello, existe un gran interés en las investigaciones orientadas a mejorar las prestaciones de los implantes, mediante el diseño de materiales artificiales que se asemejen al hueso no sólo en sus propiedades mecánicas sino también en su capacidad de interacción con los tejidos, de manera que induzcan activamente la regeneración ósea. Una manera de conseguir esta interacción con el tejido circundante y estimular la penetración y el crecimiento celular es utilizar materiales osteofílicos en forma de matriz porosa. Entre los materiales más utilizados para fabricar estos sustratos porosos (también denominados andamiajes) cabe destacar los materiales inorgánicos de composición próxima a la apatita del hueso natural, que pueden ser disueltos lentamente por los osteoclastos y transformados en hueso vivo [2]. En este grupo de materiales se encuentran diferentes fosfatos cálcicos como la hidroxiapatita y el fosfato tricálcico. El fosfato tricálcio (TCP), presenta mayor biodegradabilidad que la hidroxiapatita, por lo que podría ser más idóneo para fabricar implantes óseos resorbibles.

El principal inconveniente de estos biomateriales, especialmente cuando se fabrican en forma de estructuras porosas mediante métodos convencionales, es su escasa resistencia a la fractura [3,4] que relega su aplicación a regiones de baja carga (por ejemplo, implantes craneales). Uno de los motivos de la escasa resistencia mecánica de los andamiajes biocerámicos estriba en que la porosidad debe ser interconectada y con un tamaño de interconexión mínimo, para permitir la penetración celular, así como la vascularización y difusión de nutrientes hacia el interior. Los métodos tradicionales para la fabricación de sustratos porosos (solvent casting con filtrado de partículas, replicación de esponjas, espumado, freeze-drying, etc.) no permiten controlar de forma precisa la geometría, tamaño y distribución espacial de los poros y, por tanto, para lograr ese grado de interconectividad es necesario producir porosidades muy elevadas [5,6]. Además, los métodos tradicionales tampoco permiten reproducir las complejas formas tridimensionales de las estructuras óseas que se pretende sustituir.

Las técnicas de prototipado rápido o conformado libre (rapid prototyping o Solid Freeform Fabrication, SFF) [6] resuelven estos problemas, al permitir fabricar sustratos con la estructura de poros y forma exterior deseada, de manera reproducible y sin necesidad de mecanizado. Las tecnologías SFF (3D printing, estereolitografía, robocasting, etc.) permiten la construcción de objetos 3D complejos a partir de un modelo computacional de diseño asistido por ordenador (DAO), mediante un proceso de deposición por capas. Por lo tanto, gracias al control de la geometría de los poros es posible obtener altos grados de interconectividad incluso con porosidades reducidas, lo que permite mejorar significativamente las propiedades mecánicas de los andamiajes [3,4]. Además, gracias a la posibilidad de diseñar la geometría externa del material fabricado, éstos implantes podrían adaptarse perfectamente de forma personalizada a la lesión de cada paciente. Para ello, bastaría con generar el modelo digital del implante a partir de datos clínicos del paciente obtenidos mediante Tomografía Computerizada (TC) o Resonancia Magnética (IRM).

El método de fabricación de andamiajes que se ha utilizado en este trabajo, denominado moldeo robotizado o robocasting (también ensamblaje por impresión directa, direct-write assembly, o microdeposición robotizada, microrobotic deposition) es la única técnica SFF que permite construir sustratos cerámicos utilizando tintas basadas en agua con un contenido orgánico mínimo (< 1 % en peso) y sin necesidad de emplear moldes o soportes desechables [7,8]. Esta técnica consiste en la deposición robotizada de suspensiones coloidales altamente concentradas (tintas), capaces de soportar su propio peso durante el ensamblaje gracias a un cuidadoso control de su composición y reología. Los andamiajes fabricados por robocasting consisten en una red tridimensional de barras cerámicas, obtenidas por extrusión de la tinta a través de una punta inyectora montada en un sistema con 3 ejes motorizados controlados por ordenador. Concretamente, los andamiajes fabricados en este trabajo están constituidos por capas de barras paralelas, siendo las barras de una capa determinada perpendiculares a las barras de las capas adyacentes. Obviamente, las prestaciones mecánicas de los andamiajes dependerán de las propiedades de las barras individuales y de las variables geométricas de la estructura porosa.

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral es estudiar el efecto de variables geométricas de la estructura (diámetro de las barras, separación entre barras

de una misma capa, solapamiento entre capas adyacentes y desplazamiento entre capas del mismo tipo) en el módulo elástico y resistencia a compresión de andamiajes de β -fosfato tricálcico (β -TCP) fabricados mediante moldeo robotizado. Los resultados obtenidos permitirán determinar la configuración geométrica que optimice las prestaciones mecánicas del andamiaje. Para justificar el comportamiento mecánico de los andamiajes, se ha estudiado la evolución con el diámetro de la punta inyectora de la resistencia intrínseca de barras de β -TCP idénticas a las que constituyen los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado. Además, se ha estudiado la mejora de propiedades mecánicas que se obtiene mediante la infiltración de los andamiajes de β -TCP con un polímero biodegradable (ácido poliláctico, PLA).

La estructura de la presente memoria es la siguiente:

En el Capítulo I se hace una breve descripción de la estructura y propiedades del hueso, se revisan las técnicas de reparación-sustitución ósea tradicional y se describen los materiales y técnicas de fabricación más relevantes de la ingeniería de tejido óseo.

En el Capítulo II se describen las materias primas y el proceso de fabricación de barras individuales de β -TCP, de andamiajes de β -TCP y de estructuras híbridas β -TCP/PLA y se revisan las técnicas de caracterización microestructural (análisis dimensional y medida de densidad) y mecánica utilizadas (ensayos de compresión y ensayos de flexión en 3 y 4 puntos).

En el Capítulo III se presentan y analizan los resultados obtenidos. Se comienza con los resultados del estudio realizado en barras de β -TCP (observaciones mediante microscopía óptica y medida de densidad y resistencia a flexión). Se sigue con los correspondientes al estudio realizado en andamiajes de β -TCP, prestando especial atención al efecto de las variables geométricas de la estructura cerámica en la resistencia a fractura y en los modos de daño bajo tensiones de compresión. Se finaliza el capítulo con los resultados del estudio realizado en estructuras híbridas β -TCP/PLA (optimización del proceso de infiltración, medida de densidad y evolución de la resistencia a compresión de los materiales híbridos con el desplazamiento entre capas del mismo tipo de la estructura).

Para finalizar, se resumen las conclusiones más relevantes de este estudio.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS
PRESTACIONES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS
POROSAS CERÁMICAS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS
INTERPENETRADAS CERÁMICO/POLÍMERO
FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO ROBOTIZADO

Carolina Godoy Romero

I.1 PRÓTESIS ÓSEAS.

Evolución hasta nuestros días.

Uno de los problemas que ha preocupado a la humanidad desde sus inicios y sigue preocupando es cómo combatir o retrasar la muerte, y con ello como evitar o paliar los dolores que acompañan al proceso de envejecimiento y deterioro del cuerpo humano. Existen una gran variedad de problemas asociados al envejecimiento, pero en el que se centra la atención en este estudio son los problemas relacionados con el deterioro del tejido óseo.

Existe evidencia de cómo el hombre, a lo largo de la historia, se ha enfrentado a estos problemas con los medios con los que contaba. Hay escritos antiguos en los que se describen prótesis de madera o de metal para sustituir miembros amputados. En muchas ocasiones los mayores avances se hacen tras grandes tragedias, como ocurrió durante la I Guerra Mundial, tras la cual se observó un gran aumento en la demanda de prótesis debido al gran número de mutilados [9].

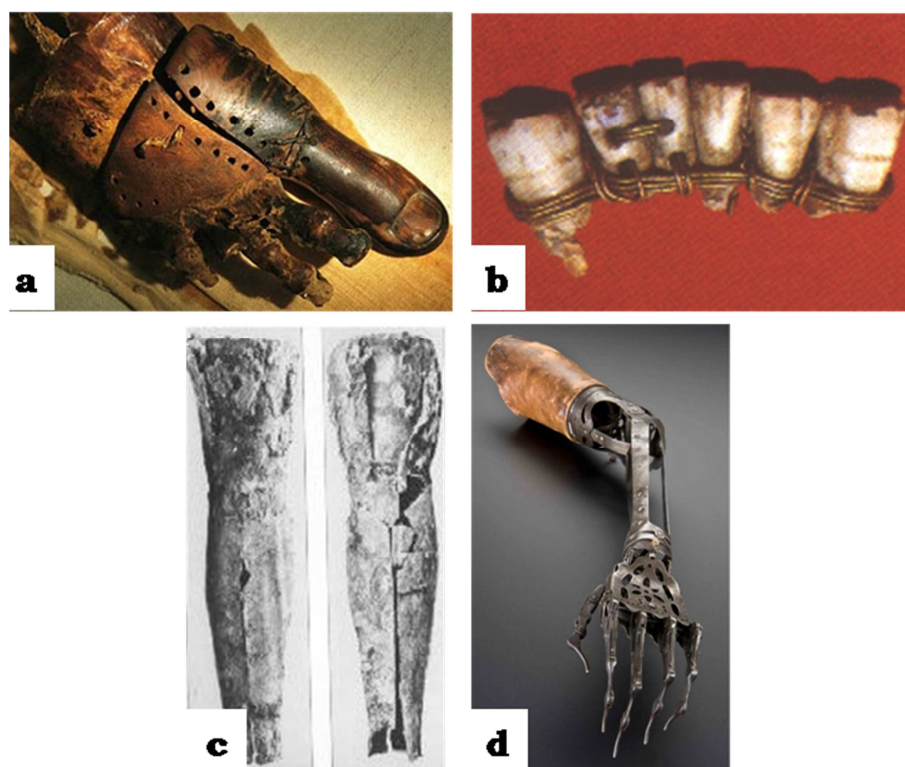


Fig. : 1.1: Ejemplos de las primeras prótesis externas de la historia. (a) "Dedo gordo del Cairo" (1069 a.C. - 664 a.C.), considerada la prótesis más antigua de la historia. (b) Puente dental Etrusco (s. VII a.C.). (c) "Pierna romana de Capua" (300 a.C.) prótesis fabricada en madera y cobre. (d) Mano artificial de Ambroise Paré (s. XVI).

Las prótesis halladas y documentadas no sólo cumplen con una función estética, como se podía pensar a priori, sino que tras ser estudiadas con detenimiento se ha podido comprobar su funcionalidad.

En un principio las prótesis son externas y muy rudimentarias pero poco a poco se van definiendo en aspectos tan importantes como las características mecánicas, la ligereza o la comodidad en cuanto a la sujeción para el paciente, y con el avance de la medicina se pasa a contar también con prótesis internas, aunque esto es relativamente reciente. Este avance ha dado lugar en las últimas tres décadas al desarrollo de una nueva ciencia, la *Ingeniería de tejidos*.

Cuando se habla de lesiones óseas se presentan actualmente varias posibilidades de actuación, dependiendo del volumen de hueso afectado. Si el volumen de tejido óseo es elevado no existe posibilidad de regeneración natural del hueso por lo que debe ser sustituido para poder recuperar la funcionalidad de la parte del cuerpo afectada, por lo tanto se estaría hablando de la utilización de prótesis artificiales. Sin embargo, cuando se trata de un volumen pequeño, éste puede ser sustituido por hueso natural (aloinjerto o autoinjerto) o una sustancia sintética. Si se utiliza hueso natural en cualquiera de las dos formas mencionadas anteriormente existen varios problemas, además del posible rechazo, y es la dificultad de disposición de este material y la utilización que se hace de éste, puesto que el hueso natural es triturado y usado como relleno, por lo que no ofrece ninguna propiedad estructural. Además, no sólo se plantea actualmente la sustitución, cada vez es más frecuente el planteamiento de la regeneración del propio hueso ayudado por prótesis temporales reabsorbibles por el cuerpo que sirvan de soporte y guía para la reconstrucción del nuevo tejido. Esto es lo que se denomina actualmente como Ingeniería de tejidos, gracias a la cual se han comenzado a utilizar nuevos materiales para la fabricación de prótesis, apartando aquellos que aunque cumplen ciertos requisitos no favorecen la osteointegración ni la regeneración de tejido óseo nuevo.

I.2 HUESO NATURAL.

Composición y regeneración.

La última opción de las mencionadas en el apartado anterior, la regeneración, es la que permite reconstruir tejido óseo natural en base a una estructura porosa artificial (prótesis), que además de servir de relleno, aporta una serie de características mecánicas y biológicas al injerto. Por lo tanto, este tipo de prótesis permite adaptarse de forma individual a la lesión de cada paciente.

Estas estructuras biocerámicas sintéticas pueden fabricarse a partir de diferentes materiales inorgánicos de entre aquellos que aparecen en la composición del hueso natural, como pueden ser hidroxiapatita (HAp), el fosfato tricálcico (TCP) o algunos biovidrios, entre otros compuestos.

Tabla 1.1: Composición química general del hueso natural, ésta puede variar ligeramente dependiendo de la especie y del hueso [10].

Composición genérica del hueso natural		
FASE INORGÁNICA	% PESO	FASE ORGÁNICA
Hidroxiapatita	60	Colágeno
Carbonato	4	0,9
Citrato		Agua
		Proteínas no colágenas
Sodio	0,7	
Magnesio	0,5	
Cl ⁻ , F ⁻ , K ⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺		Polisacáridos, lípidos, citoquinas
		Células óseas primarias: osteoblastos, osteocitos, osteoclastos

El hueso puede definirse como la unión de diferentes niveles de unidades estructurales jerárquicas, es decir, es una estructura bien definida en la que se pueden distinguir dos tipos de matriz ósea: hueso compacto o cortical y hueso esponjoso o trabecular.

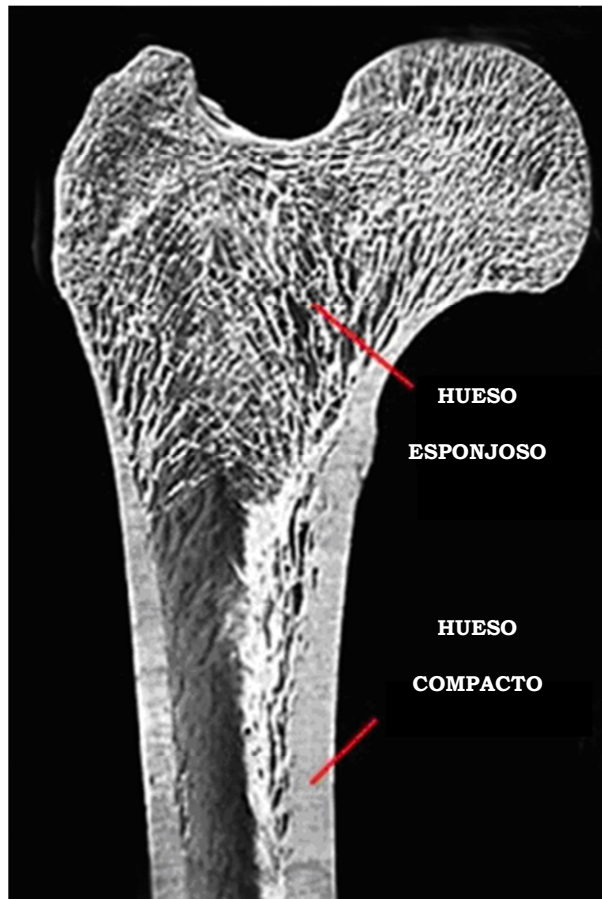


Fig. 1.2: Imagen de un hueso natural en el que se pueden distinguir las diferentes matrices que lo conforman.

El hueso compacto supone el 80% del total y presenta una elevada densidad y una baja porosidad, por lo que la concentración de vasos sanguíneos también es menor; mientras que el 20% restante que supone el hueso esponjoso presenta una baja densidad y una elevada porosidad, lo que permite una mayor irrigación. Es importante conocer el tamaño de estos poros, que para el hueso compacto es de entre 10 y 20 micras con unas separaciones de 200-300 micras mientras que en el esponjoso el rango de tamaño es muy elevado, desde micras a milímetros. Este dato es muy importante para el desarrollo de este estudio como se verá posteriormente. Tanto la composición química como su morfología confieren al hueso las características mecánicas que lo definen.

Tabla 1.2: Propiedades mecánicas más relevantes del hueso natural [10].

Propiedades mecánicas del hueso natural		
Propiedades	Medidas	
	Hueso cortical o compacto	Hueso trabecular o esponjoso
Módulo de Young (GPa)	14-20	0,05-0,5
Límite a tracción (MPa)	50-150	10-20
Límite a compresión (MPa)	170-193	7-10
Resistencia a la fractura (MPa m^{1/2})	2-12	0,1
Rotura a tracción	1-3	5-7
Densidad (g/cm³)	18-22	0,1-1,0
Densidad aparente (g/cm³)	1,8-2,0	0,1-1,0

Si se observa la microestructura del hueso esponjoso a partir de una micrografía como la que se muestra en la figura 1.3, puede apreciarse cómo los poros del material presentan una forma similar a un hexágono, aunque con irregularidades.

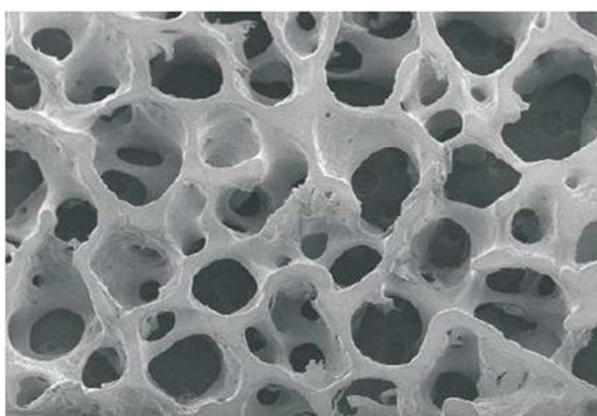


Fig. 1.3: Micrografía de hueso esponjoso (x 200).

Como ya se ha mencionado, la morfología proporciona al hueso una serie de características propias, y para poder reproducirlas, deben conocerse y estudiarse los diferentes tipos y su comportamiento.

“Se denomina CELDA a un espacio pequeño y cerrado, el cual normalmente se presenta formando un agregado (SÓLIDO CELULAR) en el que éstas se encuentran unidas por los bordes o por las caras rellenando así un espacio.”

Esta disposición de la materia aparece en muchos elementos de la naturaleza, como la madera, el corcho o el material en estudio, el hueso.

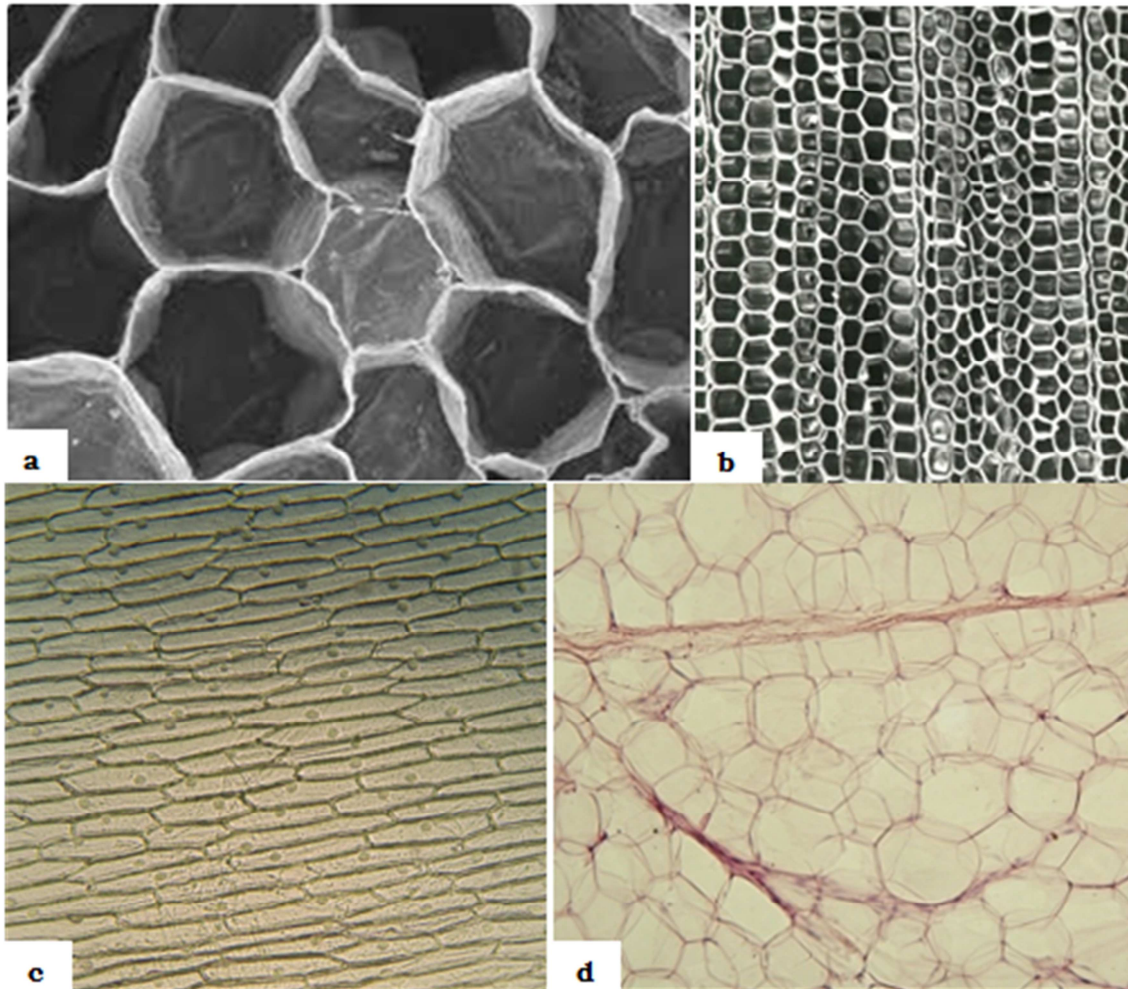


Fig. 1.4: Micrografías de tejidos celulares naturales: (a) corcho, (b) madera, (c) cebolla, (d) tejido adiposo [11].

En las imágenes mostradas en la figura 1.4 se observa como las celdas están formadas por platos o vigas interconectadas, dando lugar a bordes o caras.

Estos materiales han sido aplicados en muy diferentes campos, como se muestra en la tabla 1.3, debido a las propiedades que le confiere su estructura y debido a esto, el hombre las ha reproducido en nuevos materiales.

Tabla 1.3: Principales aplicaciones de los sólidos celulares naturales y sintéticos.

APLICACIONES	
AISLAMIENTO TÉRMICO	Polímeros y vidrios
	Gran variedad de aplicaciones (desde vasos de papel hasta recubrimientos espaciales)
EMPAQUETAMIENTO	Foams (poliestireno, poliuretano y polietileno)
	Baja densidad → disminución costes y maniobrabilidad
ESTRUCTURAL	Polímeros, metales
	Paneles para estructuras tipo “sándwich”
FLOTABILIDAD	Foams de celda cerrada (poliestireno, polietileno, cloruro de polivinilo, siliconas)
	Tolerancia a daños físicos y químicos
OTRAS...	<ul style="list-style-type: none"> • Filtros • Portadores (tintas, lubricantes...) • Membranas hidrófobas • Aplicaciones eléctricas

De los siguientes aspectos dependen tanto las propiedades mecánicas como las térmicas donde el aspecto geométrico es crucial para entender las propiedades mecánicas. Los factores más importantes que definen un sólido celular son:

a) Densidad relativa (ρ^*/ρ_s).

Donde ρ^* es la densidad del material (espuma), mientras que ρ_s es la densidad del material que forma el sólido.

b) Porosidad ($1-(\rho^*/\rho_s)$).

Representa la fracción del espacio de poro en el material (espuma).

c) Tamaño y forma de la celda

d) Topología de la celda.

Se pueden diferenciar entre celdas bidimensionales (*honeycombs* o *panal*) y tridimensionales (*foams* o espumas). Dentro de esta último tipo pueden diferenciarse celdas cerradas, en las que la celda está aislada de la contigua por una membrana que hace las veces de pared,

o celdas abiertas, donde éstas se encuentran interconectadas. Finalmente hay otros aspectos topológicos de la forma de la celda: concavidad entre bordes y caras, número de contactos entre vecinos. Estas variaciones entre estructuras pueden influir en las propiedades de manera importante.

Una vez definidos los factores que las caracterizan se pueden distinguir dos tipos de celdas:

CELDAS “HONEYCOMBS” O PANAL

Es el sólido celular de mayor aplicación. Presenta normalmente una conformación hexagonal, aunque existen otras conformaciones como la cuadrada o la triangular, pero son menos eficientes puesto que supone más sólido para el mismo volumen de poro. Este tipo de celdas es el que corresponde con las observadas en el hueso esponjoso, como se menciona anteriormente.

CELDAS “FOAMS” O ESPUMAS

Dentro de este tipo de celda se pueden encontrar celdas abiertas o cerradas, y además pueden presentarse diferentes disposiciones (dodecaedros, tetracaidecaedros, hexágonos).

No sólo la eficiencia a la hora de rellenar el espacio es el único factor que influye en la determinación de la forma de la celda, también influyen factores como la fracción de volumen del sólido (ϕ) en los bordes o la conectividad entre bordes y caras, pero ambos son factores difíciles de determinar sobretodo en celdas cerradas.

En cuanto a conectividad, por ejemplo, las espumas naturales presentan una mayor variación. En el caso concreto del hueso trabecular, la red de celdas abiertas puede presentar conectividades de entre 3 y 6.

La mayoría de la información de un sólido celular y por tanto de sus celdas se obtiene a partir de micrografías SEM, o en casos más concretos como puede ser el hueso trabecular, mediante rayos X o resonancia magnética.

Cuando se trata de espumas, la primera distinción es determinar si se trata de celdas abiertas o cerradas. Ambas conectividades de bordes o caras deben ser

registradas, junto con el número medio de bordes por cara. La forma de la celda puede ser deducida a partir de la conectividad y del número de caras por celda. La asimetría es introducida sólo si la celda es alargada o aplanada.

La matriz ósea debe ser estudiada desde varios puntos de vista, el químico y el morfológico, analizados anteriormente, y el biológico, puesto que se trata de una matriz de nanocompuestos en la que se pueden diferenciar tres fases, la orgánica compuesta por proteínas, la inorgánica que está formada por minerales y por último el conjunto de células especializadas. Dentro de la fase orgánica se encuentra en mayor proporción el colágeno, que sirve de base al componente mayoritario de la fase inorgánica, la hidroxiapatita (HAp) que se presenta como nanocristales que se unen a esta base a través de proteínas colágenas, las cuales también están presentes en el proceso de biomineralización.

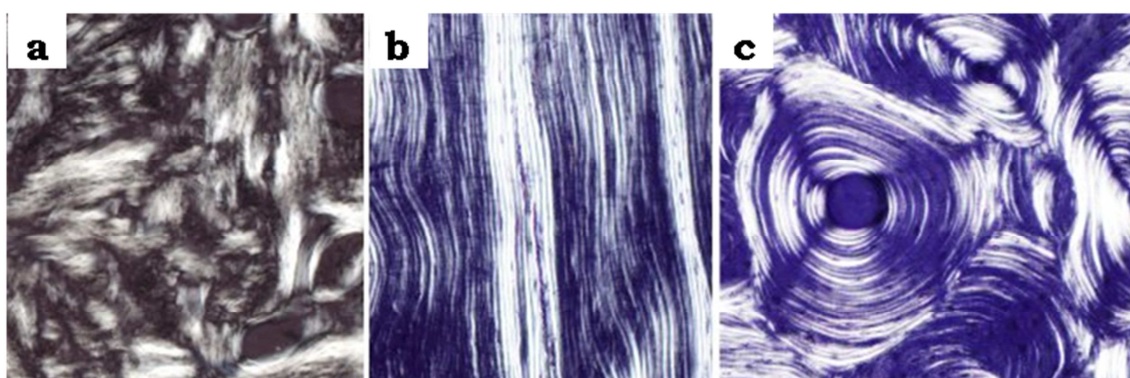


Fig. 1.5: Imágenes SEM del componente principal de la fase orgánica, colágeno. (a) Mandíbula, hueso trabecular de fibras entrecruzadas, (b) Tibia, hueso compacto laminar y (c) Tibia, hueso compacto de tipo ostónico.

El colágeno, como se puede observar en las imágenes de la figura 1.5, presenta una estructura fibrosa con una forma típica cuyo tamaño oscila entre 100 y 2000 nm y cuya función en el hueso es la de dar resistencia a tracción y flexibilidad mientras que los cristales de HAp (fig. 1.6) presentan una tamaño de 4x50x50 nm y aportan rigidez y dureza.

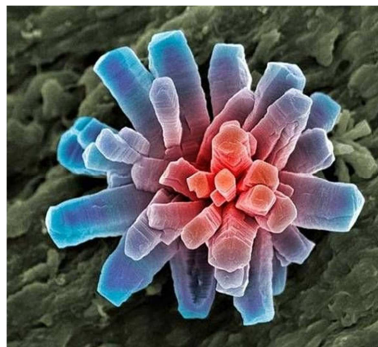


Fig. 1.6: Imagen SEM de un cristal de fosfato cálcico [12].

Además de los dos componentes mayoritarios referidos anteriormente existen otros compuestos de igual importancia como es el agua, que supone un factor determinante en el comportamiento mecánico, así como los lípidos que cumplen diversas funciones celulares además de participar también en la biomineralización, que determina las capacidades mecánicas del hueso.

Resulta interesante, además de conocer la composición del hueso natural, y como se estructura a nivel celular, explicado en la tabla 1.4, cómo éste se regenera, puesto que el hueso es el único organismo capaz de hacerlo permitiendo la “restitutio ad integrum” tras el trauma.

Tabla 1.4: Esquema de la histología y fisiología del tejido óseo [13].

FASES DEL HUESO				
Células especializadas			Matriz orgánica	Fase mineral
Osteoblasto	Osteocito	Osteoclasto		
Células poliédricas (20-30 μm)	Forma estrellada (célula más abundante en el hueso)	Células multinucleadas (100 μm)	33% peso óseo	65% peso óseo
Comunicación con los OSTEOCITOS mediante proteínas	Formación a partir de osteoblastos atrapados en la matriz	Se movilizan hacia la zona a reabsorber (solubilización de la matriz orgánica primero y de la mineral después)	Formada por proteínas (90% colágeno)	Componentes mayoritarios: Ca, fosfato, carbonato en proporción 10:6:1 (cristales de HAp)
Sintetiza : <ul style="list-style-type: none"> • Matriz orgánica • Proteína característica (ALP) → mineralización 	Control del proceso de remodelación del hueso			
En la superficie externa	En la superficie interna	En la superficie externa		Componentes minoritarios: Mg, Na, K, Mn, F

El proceso de remodelado permite la renovación de entre un 5 y un 15 % de hueso al año, la cual es llevada a cabo por los osteoclastos así como la formación de la matriz orgánica es llevada a cabo por los osteoblastos.

Para entender el proceso de remodelado se ha de entender que el hueso está estructurado en laminillas de matriz orgánica calcificada, y dependiendo de cómo se dispongan estas laminillas se hablará de hueso compacto si están dispuestas de manera concéntrica formando los denominados canales de Havers en donde se encuentran los osteocitos, o si por el contrario se encuentran dispuestas formando una red de cavidades alveolares donde se encuentra la médula ósea, figura 1.7. Esta diferencia explica la variación en las propiedades de ambas fases [13].

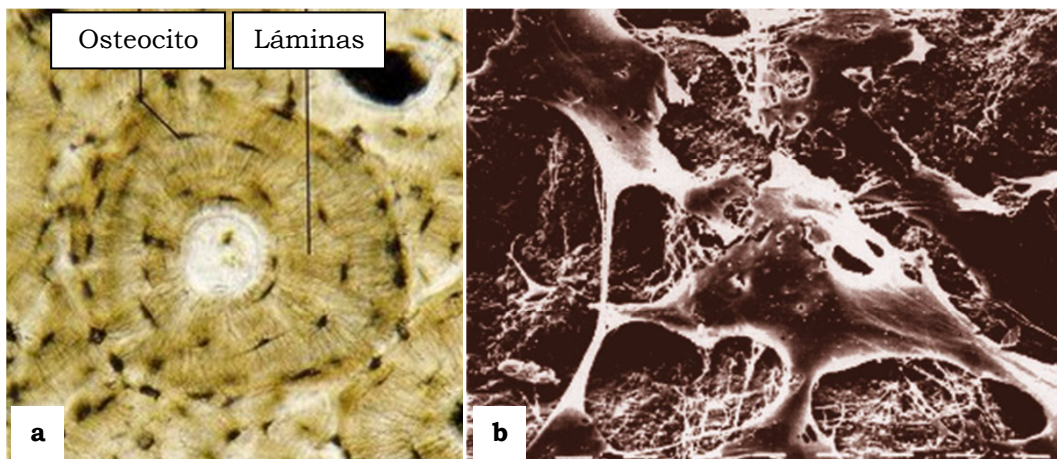


Fig. 1.7: (a) Micrografía de una sección de tejido óseo compacto que muestra un Sistema de Havers. (b) Micrografía de una sección de hueso esponjoso donde pueden observarse las cavidades alveolares.

Este proceso de remodelado se dice que está en equilibrio, puesto que el hueso que es reabsorbido de la misma manera es regenerado, pero si este equilibrio no se da, aparecen enfermedades, ya sea por exceso (osteopetrosis) o por defecto (osteoporosis) (fig. 1.8). Se trata de un proceso continuo a lo largo de nuestra vida, sin embargo solo presenta balance positivo hasta la tercera edad, que es el momento de mayor masa ósea, la cual se mantiene más o menos estable hasta los 50 años, y es a partir de aquí cuando la masa comienza a disminuir.

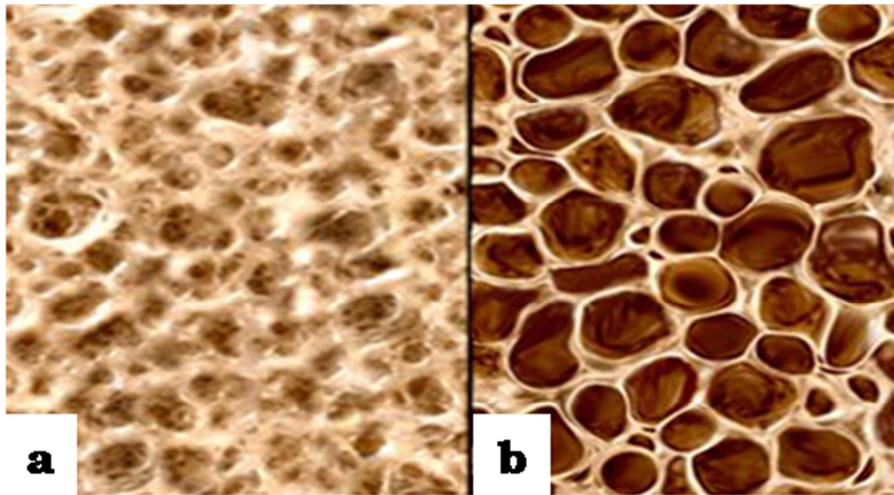


Fig. 1.8: (a) Hueso normal. (b) Hueso con osteoporosis.

El ciclo de regeneración se compone de las siguientes fases [14]:

1. QUIESCENTE: Se trata de la fase en la que el hueso se encuentra en reposo.
2. ACTIVACIÓN: Se produce cuando las células limitantes (osteoblastos maduros elongados superficiales) se retraen, dejando expuesta la superficie mineralizada, que atrae a los osteoclastos circundantes.
3. ABSORCIÓN: Los osteoclastos disuelven la matriz mineral y descomponen la matriz orgánica.
4. FORMACIÓN: Tiene lugar la agrupación de preosteoblastos en las zonas reabsorbidas sintetizando una sustancia cementante sobre la que se va a adherir el nuevo tejido. A los pocos días, los osteoblastos ya diferenciados sintetizan la sustancia orgánica que rellenará las zonas horadadas en la absorción.
5. MINERALIZACIÓN: Esta fase tiene lugar 30 días después del depósito de la sustancia orgánica, y finaliza tras 130 días en el caso del hueso cortical o 90 después si se trata de hueso trabecular. Tras esta fase, se vuelve de nuevo a la quiescencia.

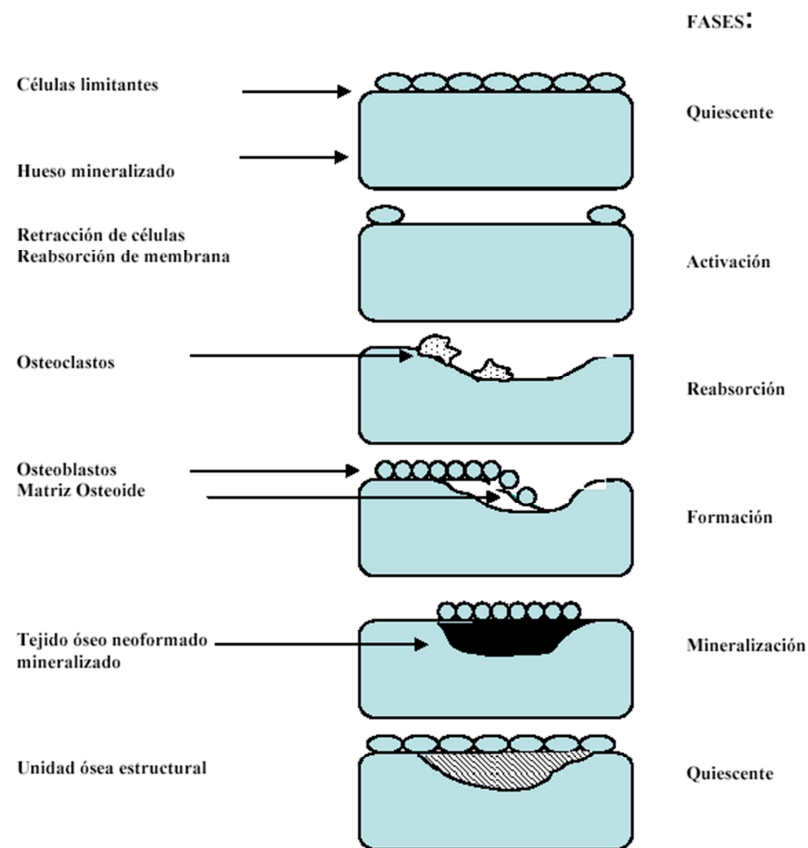


Fig. 1.9: Esquema del proceso de regeneración ósea [14].

I.3 INGENIERÍA DE TEJIDOS.

Fabricación de andamiajes mediante moldeado robotizado.

Una vez que se conoce y comprende tanto la composición y estructura del hueso natural así como sus propiedades y su ciclo de regeneración, se está en disposición de poder diseñar estructuras que lleguen a formar parte de él, integrándose y ayudando a su reconstrucción de la manera más cercana a la natural.

Es ésta la línea en la que se ubica este trabajo, puesto que lo que se busca es a través de materiales biocompatibles y resorbibles en el propio hueso optimizar los andamiajes que se coloquen en el interior del mismo garantizando no sólo unas propiedades biológicas adecuadas, sino también unas características mecánicas apropiadas.

Para la realización de este estudio se han utilizado dos materiales de sustitución ósea diferentes, material cerámico y material polimérico, ambos biomateriales artificiales. En el esquema de la figura 1.10 puede observarse de manera general la clasificación actual de los biomateriales de sustitución ósea, donde se pueden ubicar los utilizados en este trabajo.

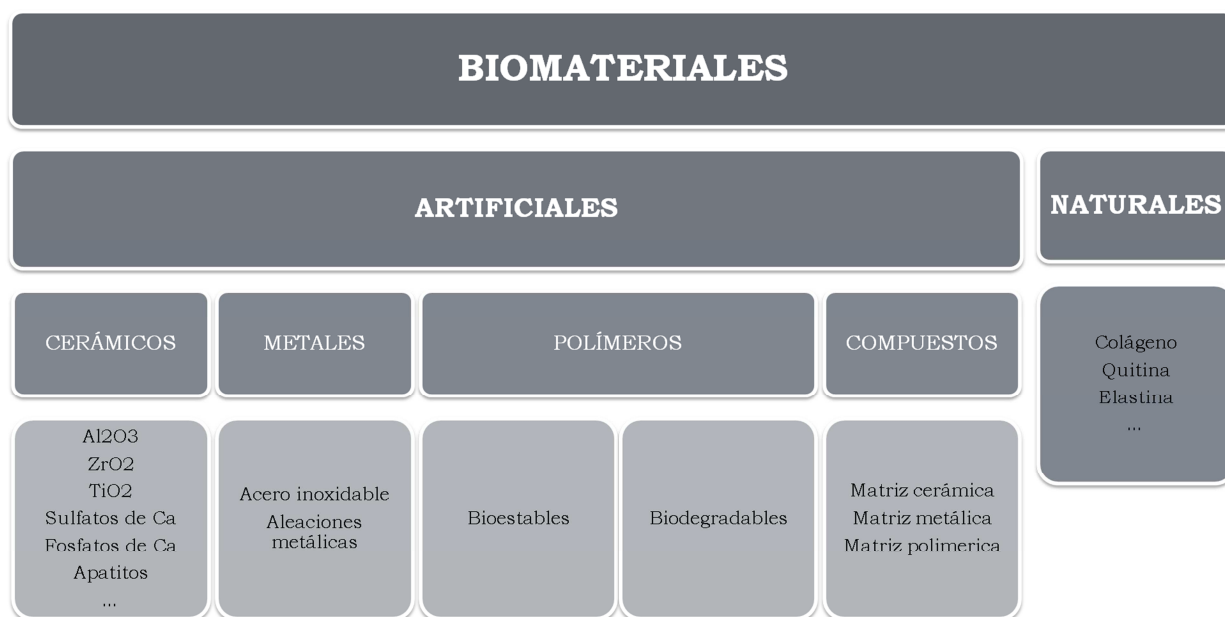


Figura 1.10: Clasificación general de los biomateriales [16].

1.3.1 Material.

Material cerámico

Las piezas o andamiajes fabricados para este estudio son estructuras porosas realizadas a partir de barras de una suspensión concentrada de un material cerámico biocompatible y bioresorbible, fosfato tricálcico (TCP).

La familia de los fosfatos cálcicos posee propiedades de osteointegración y osteoconducción. La osteointegración se debe a la precipitación de iones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} . Estos compuestos, como sustitutos óseos, tienen una excelente biocompatibilidad y no se ha observado toxicidad ni reacciones inmunológicas tras su uso en el cuerpo humano [15].

A temperatura corporal y en medio acuoso existen dos fosfatos de calcio que son estables: la brushita o fosfato dicálcico y la hidroxiapatita (HAp). A temperatura superior también son estables el fosfato tricálcico y tetracálcico que al interactuar en fluidos fisiológicos se transforma en HAp.

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), con una proporción $\text{Ca}/\text{P}=1,67$, representa el 90% de la fase inorgánica y es el componente predominante en el hueso natural y en el esmalte dentario. Se comenzó a utilizar en el campo de la sustitución ósea en 1982.

El comportamiento in vivo de los implantes depende de factores como la relación Ca/P , la estructura cristaloquímica y la microestructura (porosidad). Es la similitud de esta cerámica con la fracción mineral del hueso natural lo que explica que se dé una buena reacción bioquímica en la interfase cerámica-hueso [16].

Dentro de la familia de los fosfatos cálcicos los compuestos más importantes y por tanto más utilizados en la sustitución ósea son la hidroxiapatita sintética y el fosfato tricálcico beta.

La hidroxiapatita sintética, se puede decir que presenta una buena resistencia a la compresión pero es débil en tensión y cizallamiento. Se ha utilizado con éxito para cubrir implantes metálicos mejorando su osteointegración. La forma porosa y granulada se usa sola o en combinación con hueso para rellenar defectos óseos.

En cuanto al fosfato tricálcico (figura 1.11), elegido para este estudio por ser, junto con el anterior, uno de los componentes mayoritarios del tejido óseo natural en su fase β , es uno de los primeros compuestos de esta familia en ser utilizado como sustituto óseo, puesto que ya en 1920, Albee y Morsion, estudiaron cómo una inyección de este compuesto aceleró la unión ósea en una fractura segmental. El β -TCP presenta buenos valores de resistencia a compresión y tensión, similares al hueso esponjoso, sin embargo es débil a las fuerzas de tensión y cizalla. El uso típico es en forma de gránulos porosos que migran menos que los sólidos debido a su fijación por el crecimiento del tejido fibrovascular. La reabsorción in vivo ocurre vía disolución y fragmentación durante un periodo de entre 6 a 18 meses. Sin embargo, la cantidad de nuevo hueso formado es menor que la cantidad de β -TCP reabsorbido. Su uso clínico

ha sido complementario a otros sustitutos óseos menos reabsorbibles o para aumentar el volumen del injerto óseo [15].

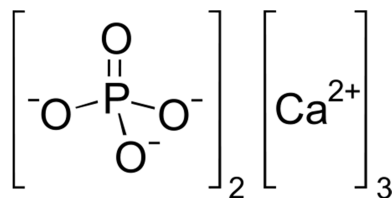


Fig. 1.11: Estructura molecular del fosfato tricálcico (TCP).

Este material presenta una ventaja frente al componente mayoritario del hueso natural, la hidroxiapatita (HAp), y es que su solubilización en el interior del organismo es más lenta, lo que permite que la pieza insertada realice su función estructural durante un mayor plazo, dando así más tiempo al tejido óseo a que se regenere alrededor de ésta.

Tabla 1.5: Propiedades del compuesto fosfato tricálcico (TCP).

TCP (Ca₃(PO₄)₂)	
Estabilidad	T _{amb.}
Solubilidad	en ácidos
Densidad	3,14 g/cm ³
Punto de fusión	1397 °C

Material polimérico

En el caso de las estructuras híbridas, se tiene una estructura compuesta por TCP y un polímero, en este caso PLA (ácido poliláctico), que rellena tanto los macroporos como los microporos. Esta infiltración que aporta material de relleno, se estudia para comprobar si este sistema compuesto aporta una mayor resistencia a la estructura.

El polímero utilizado para este estudio es el ácido poliláctico (PLA), que se trata de un poliéster alifático (figura 1.12) derivado de recursos renovables como puede ser el almidón. Se obtiene a partir del lactato o ácido láctico, que

se trata de una molécula natural procedente de la fermentación de productos agrícolas, usada en comidas como conservante y agente de sabor [17].

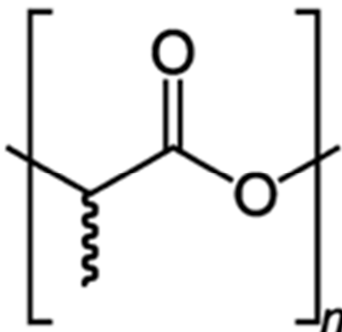


Fig. 1.12: Molécula del ácido poliláctico (PLA).

En el esquema de la figura 1.13 se presenta una clasificación de los polímeros en la que se sitúa al PLA según su procedencia.

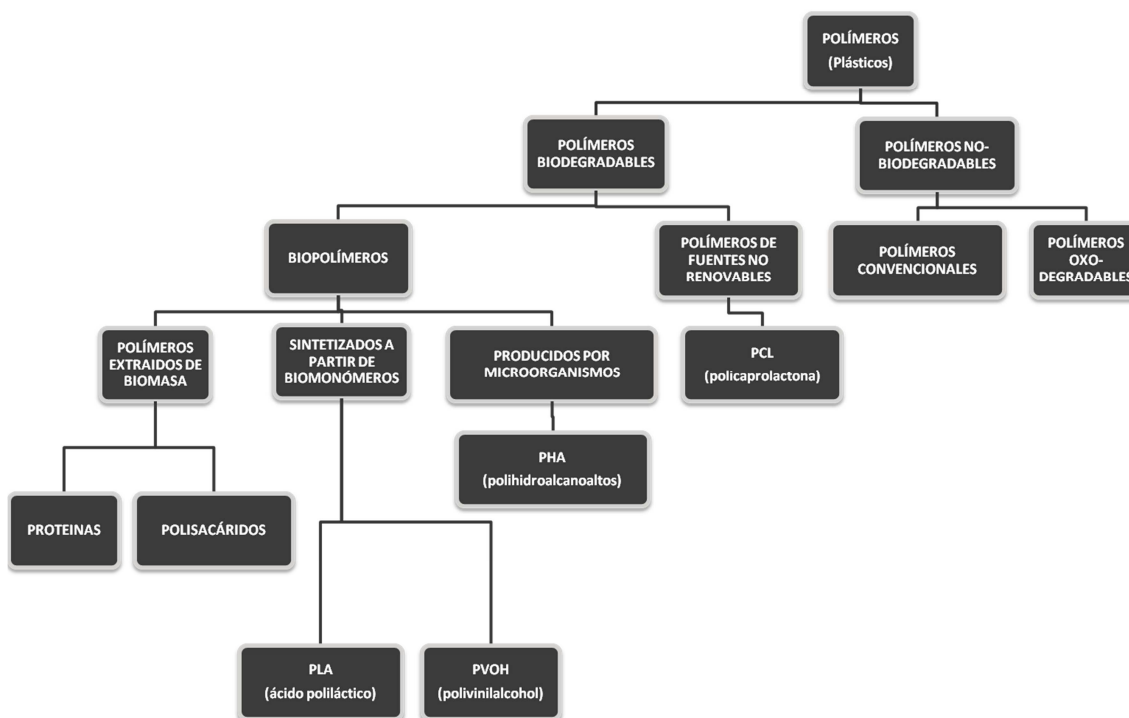


Fig. 1.13: Clasificación de los diferentes tipos de polímeros, donde se incluye el ácido poliláctico, biopolímero utilizado en este trabajo [18].

Se trata de un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el *ácido láctico* [19]. Presenta dos isómeros ópticos, D y L. La forma L es la que contiene el estereoisómero natural, el cual es semicristalino debido a su estereoregularidad. Presenta además una alta resistencia a la tensión y una baja elongación, por lo que tiene un módulo de Young elevado, lo que lo hace muy adecuado para aplicaciones que tienen que soportar una carga como son las suturas y fijaciones ortopédicas. Térmicamente se caracteriza por tener un punto de ebullición elevado (175-178 °C) y una temperatura vítrea entre 60 y 65 °C [20].

Un biopolímero, definido como un material diseñado para actuar con sistemas biológicos, debe presentar bifuncionalidad y biocompatibilidad, además de una serie de requisitos, como los que se presentan en la tabla 1.6.

Tabla 1.6: Requisitos que deben cumplir los polímeros con aplicación en organismos vivos.

REQUISITOS BIOPOLÍMEROS	Propiedades mecánicas
	No provocar inflamación o toxicidad
	Ser metabolizado después de cumplir su función (biodegradables)
	Fácilmente procesable
	Durabilidad aceptable
	Fácil esterilización

Este material presenta una gran resistencia química, física y mecánica debido a la presencia de enlaces éster (-CO-O) en la cadena principal; estos grupos son degradables hidrolíticamente de manera que no presentan interacciones intermoleculares fuertes. Existen diferentes tipos de degradación en los polímeros, pero la degradación en el medio fisiológico hace que éstos presenten una gran ventaja en el campo de las aplicaciones biomédicas, ya que el medio fisiológico extracelular (solución salina isotónica) es extremadamente hostil para los metales, pero afecta relativamente poco a la degradación de polímeros sintéticos de elevado peso molecular. De forma general se pueden considerar dos tipos de procesos:

- a) Aquellos que se inician mediante la absorción de algún tipo de energía
- b) Aquellos mecanismos puramente hidrolíticos que dan lugar a la fragmentación de las cadenas macromoleculares, como el que aparece representado en la figura 1.14. En la primera fase el agua penetra en el material atacando a los enlaces químicos de la fase amorfa convirtiendo las cadenas poliméricas largas en fragmentos más cortos solubles en agua. Hay una reducción del peso molecular sin producirse pérdidas en las propiedades físicas, ya que la matriz está soportada aún por las regiones cristalinas. La reducción del peso molecular es seguida por la pérdida de las propiedades físicas, mientras el agua continua fragmentando el material. En la segunda fase el ataque enzimático y la metabolización de los fragmentos, resultando en una rápida pérdida de la masa del polímero.

DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

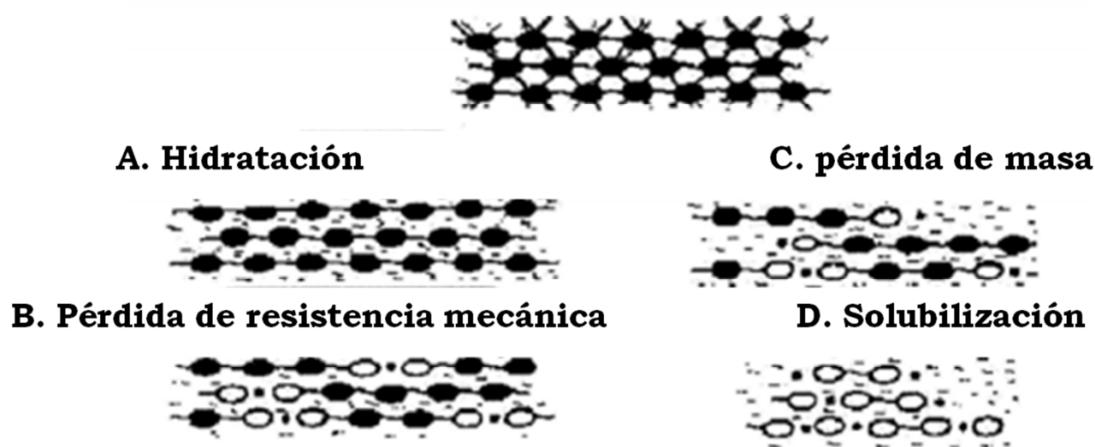


Fig. 1.14: Esquema de la biodegradación por de un polímero.

En el esquema de la figura 1.15, se indican los factores que intervienen en la degradación de los polímeros.

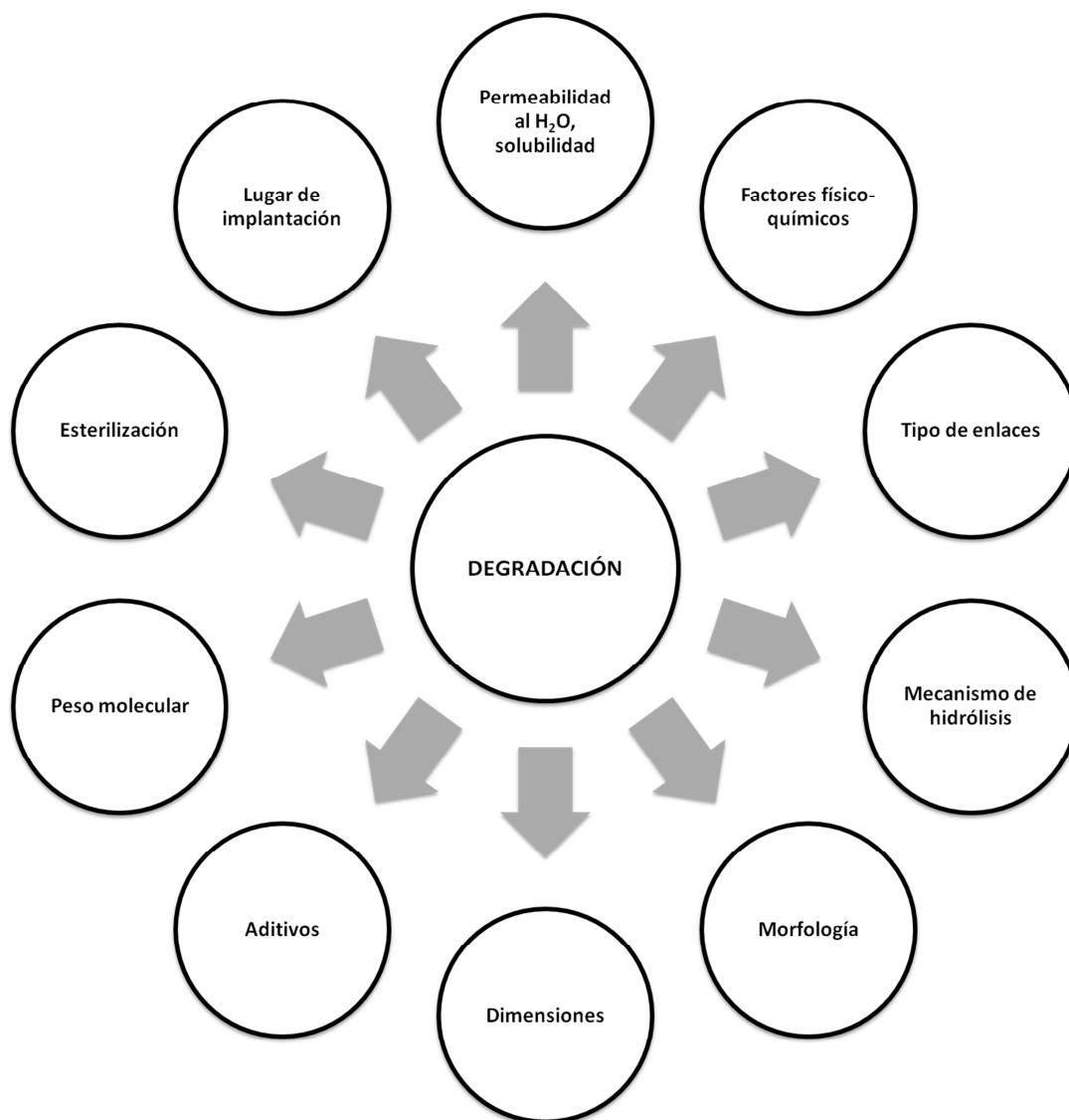


Fig. 1.15: Esquema de los factores que afectan a los mecanismos de degradación de los biopolímeros.

Los polímeros biodegradables han sido comercializados desde hace décadas como una alternativa a los polímeros con base de petróleo, puesto que suponen una alternativa acorde con las nuevas políticas medioambientales; representa una alternativa a polímeros tan usados como es PVC, PET, HIPS, PE o PP.

Actualmente su mayor aplicación se centra en el empaquetado de la industria alimentaria, pero en los últimos 25 años su aplicación médica ha aumentado rápidamente puesto que el PLA se despolimeriza totalmente por hidrólisis

química en los tejidos vivos, implantes, suturas y sistemas biodegradables de distribución de medicamentos. El tiempo de degradación total es de un par de años. Últimamente, su aplicación con biocerámicos como el TCP está siendo muy desarrollada en la ingeniería de tejidos [21].

También ha sido ampliamente estudiado en el campo de los implantes médicos, suturas y sistemas biodegradables de distribución de medicamentos.

En el siguiente diagrama, figura 1.16, se pueden ver de manera comparativa las propiedades de los materiales comentados en este apartado, así como del hueso natural, pudiendo así comparar el material que se desea sustituir y los materiales por los que sustituirlo.

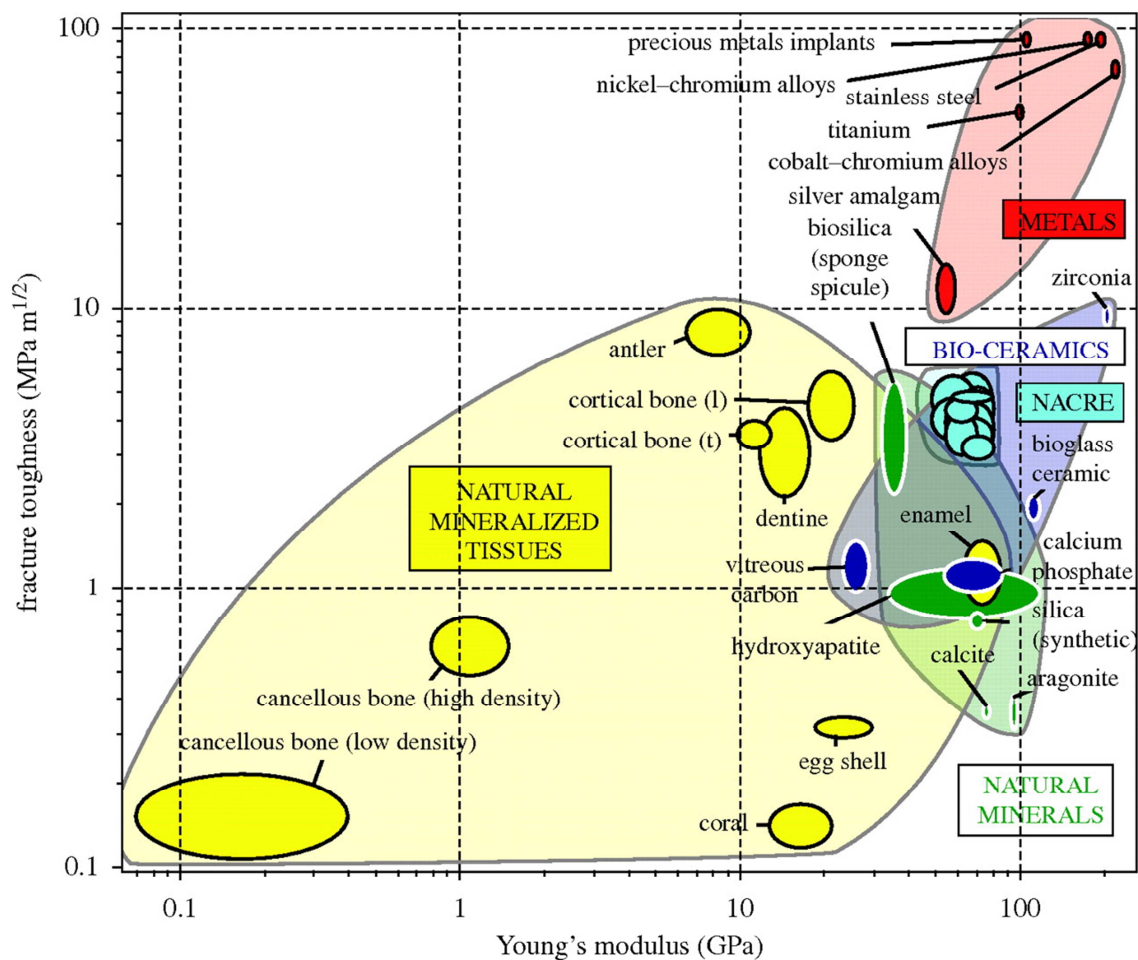


Fig. 1.16: Diagrama de Ashby en el que se muestran las propiedades mecánicas del hueso cortical junto con las propiedades de polímeros, cerámico y materiales compuestos.

1.3.2 Técnica.

La técnica usada para la realización de estos andamiajes es la de *moldeo robotizado* o *robocasting*, técnica que pertenece al grupo denominado como técnicas SFF (Solid Free Form), es decir, sólidos de forma libre. Y el equipo utilizado para llevarla a cabo en este trabajo es el que aparece en la imagen de la figura 1.17.



Fig. 1.17: Equipo de impresión en tres dimensiones (ROBOCASTING).

El moldeo robotizado consiste en la impresión de estructuras en tres dimensiones a partir de un diseño tipo CAD del modelo que se desea obtener, de ahí que este tipo de andamiajes puedan responder a una necesidad individual y por tanto sea una de las técnicas más utilizadas en la ingeniería de tejidos [22].

Este tipo de ingeniería busca crear tejidos funcionales para sustitución confiando en la aplicación temporal de andamiajes tridimensionales para guiar la proliferación y la extensión de las células sembradas tanto *in vitro* como *in vivo*. El andamiaje o *scaffold* resulta una componente esencial, puesto que sirve como plantilla para la interacción celular, es decir, que servirá como soporte estructural a la nueva matriz durante el crecimiento de nuevo tejido óseo.

El reto que presenta la ingeniería de tejidos en la fabricación de estas estructuras es la construcción de réplicas biológicas “*in vitro*” donde los compuestos naturales lleguen a integrarse para un posterior trasplante “*in*

vivo” para conseguir el objetivo final, que es la recuperación del tejido u órgano perdido o deteriorado.

Para la fabricación de estos soportes estructurales se recurre a las técnicas llamadas SFF (*Solid Free Form*) o de *prototipado rápido*. Este tipo de técnicas presenta significativas ventajas frente a los métodos convencionales (fabricación manual) usados hasta la aparición de éstos.

Algunas de las técnicas convencionales utilizadas hasta la fecha han sido la unión de fibras, la separación de fases, el moldeo por disolvente y filtrado de partículas, etc. o combinaciones entre éstas. Pero estas técnicas presentan ciertas limitaciones por la presencia de ciertos defectos [23] como se explica en la tabla 1.7.

Tabla 1.7: Limitaciones de las técnicas convencionales utilizadas hasta la fecha para la fabricación de andamiajes porosos para sustitución ósea.

LIMITACIONES TÉCNICAS CONVENCIONALES	
INTERVENCIÓN MANUAL	Proceso intensivo (gran inversión de tiempo) y multietapa, con poca repetibilidad.
INCONSISTENCIA Y PROCEDIMIENTO INFLEXIBLE DEL PROCESADO	Suelen presentar inconsistencias en porosidad, morfología y área superficial interna, provocando resultados diferentes entre aplicaciones.
USO DE DISOLVENTES ORGÁNICOS TÓXICOS	Usados para transformar la materia prima en el andamiaje final, pero una eliminación incompleta da lugar a residuos con efectos adversos en el cultivo celular y por tanto en el nuevo tejido.
USO DE AGENTES PRODUCTORES DE POROS	Sales o ceras usadas para producir la porosidad del andamiaje, los cuales limitan éstos a delgadas membranas si se pretende una eliminación completa. Pueden provocar aglomeraciones y distribuciones uniformes de los poros.
LIMITACIONES DE FORMA	Procesos tediosos cuando la geometría es compleja, la cual limita la interconectividad de los poros.

Este tipo de técnicas pueden producir objetos tridimensionales altamente complejos y han supuesto un elevado ahorro de tiempo y una gran disminución de costes. Permiten controlar parámetros de diseño como tamaño, forma, distribución e interconectividad de poros, destacando la elevada reproducibilidad. Además, pueden ser usados para fabricar andamiajes personalizados partiendo de imágenes y datos médicos [24] siguiendo un proceso de fabricación, como se refleja en el esquema de la figura 1.18.

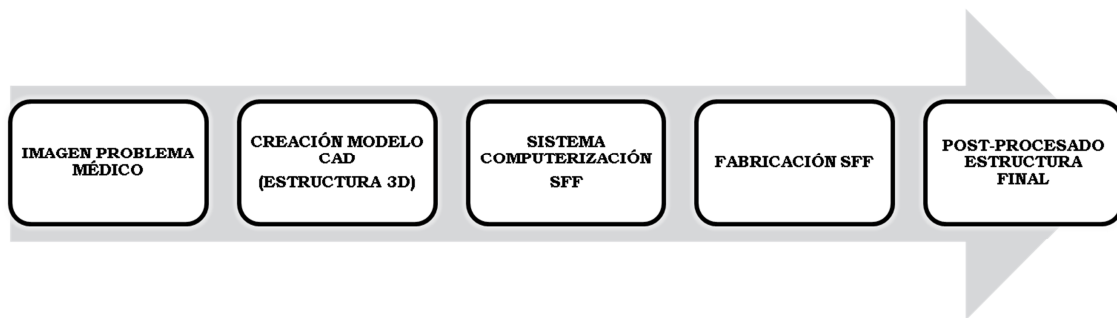


Fig. 1.18: Proceso de creación de un andamiaje poroso.

Dentro de este grupo de técnicas (SFF) se encuentran otras como SLS, FDM o SL. La gran ventaja de este conjunto de tecnologías es el gran control de la arquitectura interna del andamiaje debido a su construcción capa a capa, las cuales se enumeran en la tabla 1.8.

Tabla 1.8: Ventajas presentadas por las técnicas de prototipado rápido.

VENTAJAS SFF	
DISEÑO PERSONALIZADO	Datos específicos del paciente y de la aplicación.
FABRICACIÓN COMPUTERIZADA	Control automatizado con un elevado rendimiento.
ESTRUCTURAS ANISÓTROPAS	Supone una ventaja en microestructuras donde múltiples tipos de células se disponen según una jerarquía.
CONDICIONES DE PROCESADO	Control sobre variables del proceso tales como la temperatura ambiente o la incorporación simultánea de fármacos.

Al igual que las estructuras, las técnicas usadas para la fabricación de las mismas también presentan una serie de requisitos como son la precisión del proceso, la consistencia o la repetitividad, puesto que el objetivo más importante en la fabricación de estas estructuras es mantener un elevado nivel de exactitud en el control de la macro y microestructura y de sus propiedades. Estos requisitos se describen en la tabla 1.9.

Tabla 1.9: Condiciones indispensables que debe presentar cualquier técnica de fabricación de estructuras para sustitución ósea.

REQUISITOS TÉCNICAS FABRICACIÓN	
CONDICIONES DE PROCESADO	No debe afectar a las propiedades del material (químicas o físicas) manteniendo la utilidad clínica del mismo
EXACTITUD DEL PROCESO	Debe ser capaz de reproducir el andamiaje conforme a las exigencias geométricas tanto externas como internas adaptándose a la zona a sustituir y a las necesidades fisiológicas de la misma
CONSISTENCIA	Cumplimiento de las características específicas de cada diseño para obtener una estructura altamente regular
REPETIBILIDAD	Diferentes grupos de andamiajes deben exhibir variaciones mínimas tanto en sus propiedades como en su geometría cuando son producidos por el mismo conjunto de parámetros y las mismas condiciones

Sin embargo, este estudio ha utilizado la técnica de moldeo robotizado o *Robocasting*, que se enmarca dentro de estas técnicas de *prototipado rápido*.

Más concretamente, la técnica desarrollada se enmarca en el grupo denominado *direct-write assembly*, técnicas que permiten diseñar y fabricar estructuras tridimensionales de materiales sólidos para diversas aplicaciones, en este caso aplicaciones estructurales.

Existen dos variables de la técnica a desarrollar, mostrada en la figura 1.19, una basada en el goteo continuo de la suspensión coloidal y otro, que es el utilizado en este estudio, que se basa en la fabricación de la estructura mediante un hilo de suspensión o filamento de tinta continuo, por lo que el andamiaje poroso se construye con un solo hilo de material.

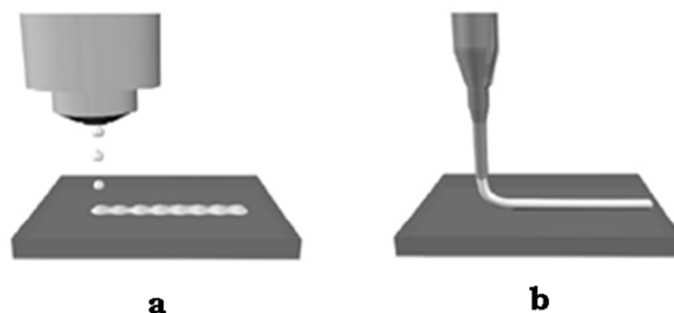


Fig. 1.19: Esquema en el que se representan los dos tipos de las técnicas conocidas como *direct-write assembly*, (a) fabricación por goteo de la suspensión y (b) fabricación por deposición de un hilo continuo de la misma.

Esta última variante descrita se conoce también como *deposición robótica* o *Robocasting*, y presenta también diferentes alternativas para la fabricación de estructuras tridimensionales como la deposición de material fundido, micro escritura y por último, la opción que se desarrolla en el presente trabajo, la deposición directa de tintas coloidales.

La técnica de *Robocasting* fabrica estructuras mediante impresión tridimensional de un modelo diseñado por ordenador mediante la deposición capa a capa del material cerámico deseado en forma de “tinta” o suspensión coloidal. Las tintas están compuestas además de por el material cerámico, por sustancias orgánicas que permitan obtener un comportamiento adecuado para poder ser aplicada con esta técnica puesto que requiere soportar su propio peso durante el proceso.

Además de las técnicas de fabricación hay una gran variedad de materiales, y cada material o combinación de materiales posee diferentes requerimientos y distintos grados de procesado previo a su utilización. Los andamiajes, contruidos a partir, tanto de materiales sintéticos como naturales, sirven como soporte temporal para la matriz extracelular.

Estos andamiajes deben cumplir ciertos criterios para desempeñar su función como biocompatibilidad y biodegradación similares al hueso así como propiedades mecánicas. Estos andamiajes en realidad sirven como porciones osteoconductoras, puesto que el hueso nuevo es depositado por sustitución gradual del hueso vivo que se encuentra a su alrededor. Estos criterios se muestran de manera resumida en la tabla 1.10.

Tabla 1.10: Requisitos biológicos y estructurales de las estructuras porosas utilizadas como sustitutos óseos.

BIOLÓGICOS	ESTRUCTURALES	
No mutagénico	MACROESTRUCTURA	Óptimo diseño 3D y elevada área superficial (soporte de elevado número de células y conservación fenotipo original)
No antígeno	POROSIDAD	Geometría de poro abierto y porosidad superficial elevada (vascularización y difusión de nutrientes)
No cancerígeno	QUÍMICA SUPERFICIAL	Favorecimiento unión celular y restauración de la interfase tejido-andamiaje (depende del material)
No tóxico	PROPIEDADES MECÁNICAS	Mantenimiento estructura durante el cultivo y el crecimiento celular, así como movilización temprana de la zona afectada
No teratogénico	ÁREA SUPERFICIAL	Compromiso entre tamaño de poro y área superficial interna (dependiendo de la aplicación)
Elevada biocompatibilidad		

I.4 OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es la optimización de las variables geométricas de las estructuras porosas fabricadas mediante moldeo robotizado, para lo cual se han definido cuatro variables (d , diámetro de la barra; s , separación centro a centro entre barras contiguas de una misma capa; x , variación entre las barras de capas paralelas; a , solapamiento entre capas contiguas), tanto en estructuras cerámicas porosas como en estructuras híbridas (cerámica y polímero). Este estudio permitirá determinar cuál es la mejor combinación de valores de las variables y materiales anteriores para obtener las propiedades mecánicas más adecuadas.

CAPÍTULO II

MÉTODO EXPERIMENTAL

EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS
PRESTACIONES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS
POROSAS CERÁMICAS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS
INTERPENETRADAS CERÁMICO/POLÍMERO
FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO ROBOTIZADO

Carolina Godoy Romero

Como ya se ha comentado, en este trabajo se han caracterizado estructuras porosas de fosfato tricálcico (TCP) fabricadas mediante moldeo robotizado y estructuras híbridas TCP/PLA obtenidas a partir de la infiltración con PLA de las estructuras porosas de TCP, prestando especial atención al efecto de las variables geométricas de la estructura cerámica en las prestaciones mecánicas. También, se han fabricado y caracterizado barras de TCP como las que constituyen las estructuras porosas. En este capítulo se describen los polvos de partida utilizados, los procesos de fabricación aplicados para obtener los diferentes materiales y las técnicas de caracterización microestructural y mecánica utilizadas.

II.1 POLVOS DE PARTIDA

Para fabricar los materiales objeto de estudio se utilizaron polvos de β -TCP y PLA.

β -fosfato tricálcico (TCP)

Para la fabricación de las estructuras cerámicas porosas mediante moldeo robotizado se utilizaron polvos de β -TCP comerciales (Ensail Beiging Co.). En la figura 2.1 se muestra una fotografía de los polvos, cuyas características fisico-químicas se incluyen en la tabla 2.1.

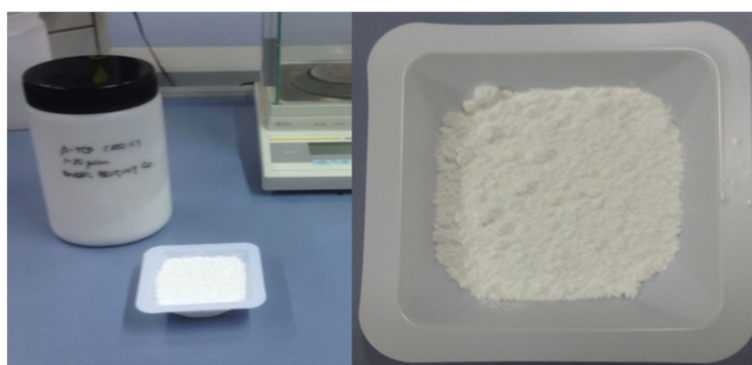


Fig. 2.1: Polvos de β -TCP comerciales (Ensail Beiging Co.).

Tabla 2.1: Características de los polvos comerciales de TCP (Ensail Beijing Co.).

FÓRMULA MOLECULAR	PESO MOLECULAR	ESTRUCTURA CRISTALINA	
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310	Sistema romboédrico	
PROPIEDADES FÍSICAS			
TIPO/FORMA	Ca/P	Tamaño de partícula	Contenido
Polvo o nanocristales	1,5	0-50 μm	$\geq 99\%$
OTROS METALES			
As	Cd	Hg	Pb
< 3ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	<30 ppm

Ácido poliláctico (PLA)

Las estructuras de TCP fabricadas mediante robocasting se infiltraron utilizando un ácido poliláctico comercial (PLA NW61-100 Ecorene), cuyas propiedades más relevantes se incluyen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Propiedades fisico-químicas del ácido poliláctico (PLA) [23].

PROPIEDADES PLA	Permanente e inodoro
	Resistente a la humedad y a la grasa
	Propiedades mecánicas similares al polietileno, pero más hidrófilo
	Baja densidad
	Muy baja inflamabilidad
	Sus propiedades mecánicas dependen de su formulación

En la figura 2.2 se muestran fotografías del PLA utilizado en este trabajo.

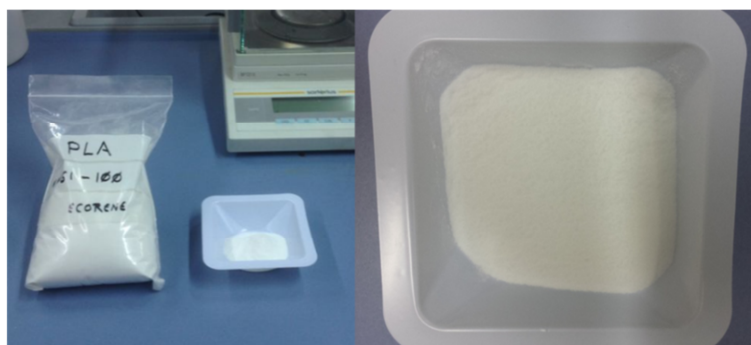


Fig. 2.2: PLA comercial NW61-100 Ecorene.

II.2 FABRICACIÓN.

Barras y estructuras porosas.

Los andamiajes fabricados por moldeo robotizado consisten en una red tridimensional de barras cerámicas obtenida capa a capa por extrusión de suspensiones coloidales altamente concentradas (tintas) a través de una punta inyectora. En esta sección se describe el proceso de obtención de la tinta de β -TCP y se detalla el proceso de fabricación de las estructuras porosas y de barras individuales como las que constituyen las estructuras fabricadas mediante moldeo robotizado.

II.2.1_ Elaboración de la tinta de β -TCP.

En este contexto, el término *tinta* hace referencia a una suspensión coloidal altamente concentrada que se fabrica a partir de polvos cerámicos micrométricos (1-10 μm), de β -TCP en el caso de este estudio. El objetivo es conseguir una pasta cuya consistencia permita que sea extruida a través del orificio de la punta extrusora y que además sea capaz de mantener la forma y la estructura durante su impresión y posteriormente en el proceso de secado.

Para la preparación de la tinta se sometió a los polvos comerciales de β -TCP a un proceso de acondicionamiento (figura 2.3) que incluye un secado en estufa (TRADE RAYPA Mod. D0-90), para eliminar la posible humedad que puedan retener, y un tamizado posterior (TAMIZADORA CISA RP.08), para eliminar aglomerados.

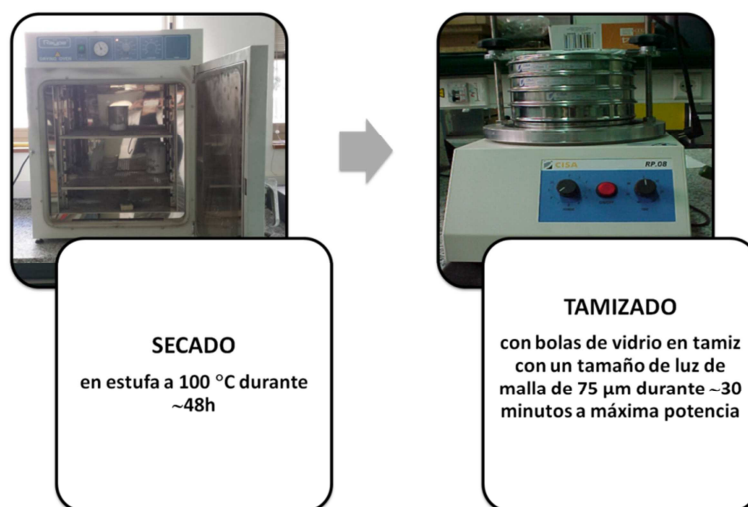


Fig. 2.3: Esquema del pre-tratamiento de los polvos comerciales de β -TCP, que incluye secado en estufa y tamizado.

Para obtener la tinta con las propiedades adecuadas se requiere la mezcla de una serie de compuestos orgánicos en unas proporciones ya determinadas previamente en otros estudios del grupo de investigación [24]. En la tabla 2.3 se incluyen las cantidades de cada compuesto para obtener 20 ml de tinta con un 45 % en volumen de polvos de TCP [25].

Tabla 2.3: Cantidades de los diferentes productos utilizados para obtener 20 ml de tinta con un 45% en volumen de TCP.

COMPOSICIÓN TINTA CERÁMICA (45% v)

COMPUESTOS	(g)
Agua destilada	14,21
Dispersante (DARVAN C)	0,50
Polvos material cerámico (β -TCP)	36,84
Aglutinante (METHOCEL 5%)	2,52
Floculante (PEI 10%)	0,42

La mezcla de los componentes de la tinta se ha realizado utilizando una mezcladora centrifugadora planetaria (THINKY, ARE-250). La mezcla debe hacerse aumentando de manera progresiva la velocidad de mezclado, evitando al mismo tiempo que ésta se caliente en exceso puesto que la temperatura puede alterar las propiedades por la pérdida de humedad. Para realizar la mezcla se utiliza un bote especial y bolas de circonia para favorecer el mezclado. Todos los componentes necesarios así como la mezcladora y el bote requerido se muestran en la figura 2.4.

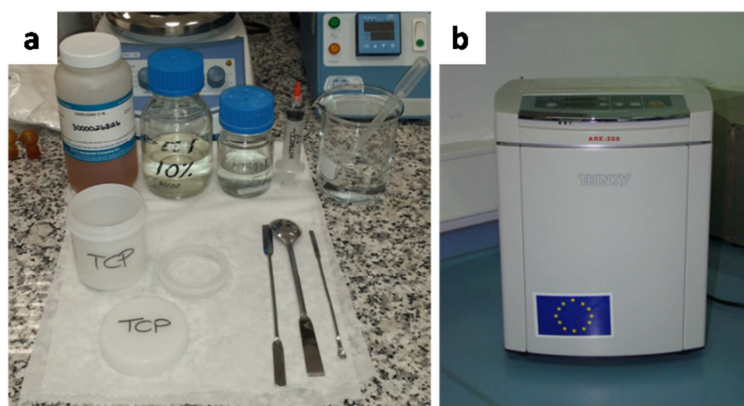


Fig.2.4: (a) compuestos añadidos a los polvos de TCP, junto con el bote y los utensilios para realizar la mezcla; (b) mezcladora centrifugadora planetaria en la que se realiza la mezcla de los componentes.

Se comienza introduciendo en el recipiente la cantidad total de agua y de dispersante. Tras este primer paso se añaden unos 10 g de polvos de TCP y se agita durante un minuto a una velocidad de 400 rpm; una vez comprobado que la mezcla presenta buen aspecto se siguen añadiendo cantidades menores de polvos cerámicos (de 5 gramos en 5 gramos hasta que queden los últimos 5 g, a partir de aquí la cantidad va disminuyendo hasta alcanzar el total) a medida que se va aumentando la velocidad de mezclado hasta las 1200 rpm en la última adición de polvos, que debe ser la más pequeña. Tras comprobar que la mezcla es adecuada se añade la cantidad total de aglutinante (Methocel, hidroxipropilmetilcelulosa) y se mezcla de nuevo, a 800 rpm. Por último, se añade el floculante (PEI, polietilenamina), normalmente la cantidad añadida no es exactamente la calculada inicialmente, puesto que el comportamiento de la tinta con respecto a este componente varía con las condiciones ambientales (temperatura, humedad), por lo que se añade en tandas de 2-3 gotas, se vuelve a agitar y se comprueba la consistencia hasta adquirir la adecuada para la impresión.

En el esquema de la figura 2.5 se resumen los pasos a seguir en el proceso de fabricación de la tinta, incluyendo los pasos previos de acondicionamiento de los polvos comerciales.



Fig. 2.5: Esquema del proceso de fabricación de tinta para la posterior fabricación de barras individuales y andamiajes mediante moldeado robotizado.

Para comprobar que la tinta puede ser utilizada en la impresión, es aconsejable probar si es posible su extrusión de manera manual a través de la punta que se vaya a utilizar. Si se consigue un hilo continuo de pasta, es que la tinta presenta propiedades adecuadas para su utilización.

II.2.2 Fabricación de estructuras porosas de TCP mediante moldeo robotizado.

Además de disponer de una tinta con las propiedades reológicas adecuadas, la fabricación de estructuras cerámicas porosas mediante moldeo robotizado requiere el diseño computacional de la estructura.

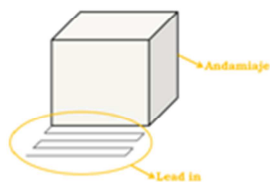
Diseño computacional de la estructura

Se han diseñado estructuras constituidas por capas de barras cilíndricas paralelas de forma que los cilindros de una capa sean perpendiculares a los cilindros de las capas adyacentes. Las estructuras se han diseñado utilizando el programa de diseño RoboCAD 3.0. Este programa tiene un editor que permite realizar automáticamente diferentes diseños con geometrías de gran simetría. Las estructuras se diseñan por capas, empezando por la capa inferior y consiguiendo una estructura 3D conforme se van añadiendo capas sobre la inmediatamente inferior. En tabla 2.4 se incluyen algunos de los parámetros que se pueden especificar en el programa de diseño RoboCAD 3.0.

Tabla 2.4: Parámetros a especificar en el diseño con RoboCAD 3.0.

VARIABLES DISEÑO CAD

<i>d jeringa</i>	Diámetro interno de la jeringa que contiene la tinta, (15,80 mm).
<i>d punta</i>	Diámetro interno de la punta extrusora, varía dependiendo de la estructura a fabricar.
<i>x</i>	Distancia entre centros de dos barras adyacentes de la misma capa en el eje x, (s).
<i>y</i>	Distancia entre centros de dos barras adyacentes de la misma capa en el eje y, (s).
<i>z-spacing</i>	Distancia centro a centro entre dos barras superpuestas de capas contiguas, teniendo en cuenta el solapamiento entre capas del diseño.
<i>n</i>	Número de capas, calculado a partir de la altura de la estructura y del solapamiento entre capas (α) del diseño.
<i>Velocidad impresión</i>	Velocidad de la cabeza impresora para realizar el diseño, normalmente cada diseño presenta dos velocidades diferentes, debido a las dos partes diferenciadas del mismo, <i>lead in</i> o cabecera y <i>andamiaje</i> , siendo 10 mm/s y 25 mm/s respectivamente.



Dado que el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de las variables geométricas de la estructura en las prestaciones mecánicas, se han diseñado estructuras con diferentes valores de las siguientes variables geométricas (figura 2.6): diámetro de las barras (d), distancia entre barras de una misma capa(s), solapamiento entre capas adyacentes (α , relacionada con la distancia h) y desplazamiento entre capas del mismo tipo (x).

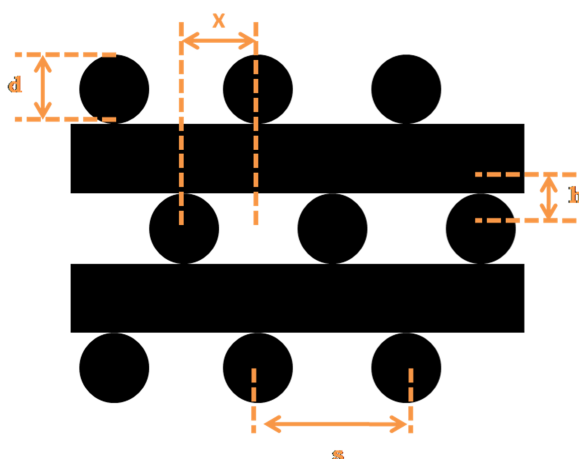


Fig. 2.6: Esquema de una estructura en la que se indican las variables geométricas objeto de estudio en este trabajo.

La descripción de las variables geométricas, junto con la nomenclatura utilizada en el resto de esta memoria, se incluye en la tabla 2.5.

Tabla 2.5: Descripción de las variables que determinan la geometría de las estructuras fabricadas mediante moldeado robotizado.

VARIABLES GEOMÉTRICAS

d	diámetro de las barras
s	distancia centro a centro entre barras adyacentes de la misma capa
α	solapamiento entre capas adyacentes
h	distancia centro a centro entre barras de capas adyacentes, $h = (1-\alpha)d$
x	desplazamiento en el plano entre barras de capas del mismo tipo
θ	desplazamiento angular entre capas adyacentes

El rango de variación de las variables geométricas estudiadas se muestra en la figura 3.7.

ESTUDIO ESTRUCTURAS POROSAS	
INTERVALO VALORES VARIABLES GEOMÉTRICAS	
d	0,330 – 0,840 mm
s	0,330 – 2,612 mm
x	10 – 45 %
α	0 – 50 %

ESTUDIO MÓDULO ELÁSTICO			
VALORES ESTRUCTURAS POROSAS			
d	0,840 mm	0,840 mm	0,840 mm
s	0,932 / 2,612 mm	1,020 mm	1,020 mm
x	0 %	0 / 50 %	0 %
α	20 %	20 %	10 / 45 %

Fig. 2.7: Valores de las variables geométricas utilizados en este trabajo.

Se ha estudiado el efecto en la resistencia a compresión de las siguientes variables geométricas:

- 1- Razón entre el diámetro de la punta extrusora y la distancia entre barras de una misma capa, d/s . Manteniendo fijos α (20 %) y x (0 %), se han fabricado estructuras con diferentes tamaños de punta y separación entre barras, de forma que d/s varía entre 1 y 0,308 (tabla 2.6).

Tabla 2.6: Valores de las variables geométricas en el estudio del efecto de la razón d/s en la resistencia a compresión.

Parámetros fijos	$\alpha = 20\%$		$x = 0\%$	
	d (mm)		s (mm)	
Parámetros variables	0,330	1d	1,18d	1,5d
		2d	2,5d	3d
	0,510	1,25d	1,75d	2,25d
		2,75d	3,25d	
	0.840	1,11d	1,61d	2,11d
		2,61d	3,11d	

2-Solapamiento entre capas adyacentes, α . Se han fabricado estructuras con valores de α entre 5% y 45% y el resto de variables geométricas fijas ($d = 0,510$ mm, $s = 2d$ y $x = 0\%$) (tabla 2.7).

Tabla 2.7: Valores de las variables geométricas utilizados en el estudio del efecto de α en la resistencia a compresión.

Parámetros fijos	$d = 0,510$ mm	$s = 1,020$ mm	$x = 0\%$
Parámetros variables	α (%)		
	5	10	20
	30	35	40
	45		

3- Desplazamiento entre capas del mismo tipo, x . Manteniendo fijos d (0,510 mm), s ($2d$) y α (20%) se han fabricado estructuras con valores de x comprendidos entre 10 y 50 % (tabla 2.8).

Tabla 2.8: Valores de las variables geométricas en el estudio del efecto de x en la resistencia a compresión.

Parámetros fijos	$d = 0,510$ mm	$s = 1,020$ mm	$\alpha = 20\%$
Parámetros variables	x (%)		
	10	20	30
	40	50	

También se ha estudiado el efecto de las siguientes variables geométricas en el módulo elástico de los andamiajes:

- 1- Razón entre el diámetro de la punta extrusora y la distancia entre barras de una misma capa, s/d . Manteniendo fijos d (0,840 mm), α (20 %) y x (0 %), (tabla 2.9).

Tabla 2.9: Valores de las variables geométricas en el estudio de la razón d/s en el módulo elástico.

Parámetros fijos	$d = 0,840$ mm	$\alpha = 20$ %	$x = 0$ %
Parámetros variables	s (mm)		
	0.932	2.612	

2- Solapamiento entre capas adyacentes, α . Se han fabricado estructuras con valores de α entre 10% y 45% y el resto de variables geométricas se han mantenido fijas ($d = 0,840$ mm, $s = 2d$ y $x = 0\%$) (tabla 2.10).

Tabla 2.10: Valores de las variables geométricas en el estudio del solapamiento en el módulo elástico.

Parámetros fijos	$d = 0,840$ mm	$s = 1.680$ mm	$x = 0$ %
Parámetros variables	α (%)		
	10	45	

3- Desplazamiento entre capas del mismo tipo, x . Manteniendo fijos d (0,840 mm), s ($2d$) y α (20%). Se han fabricado estructuras con valores de x comprendidos entre 0 y 50 % (tabla 2.11).

Tabla 2.11: Valores de las variables geométricas en el estudio del desplazamiento entre capas adyacentes en el módulo elástico.

Parámetros fijos	$d = 0,840$ mm	$s = 1.680$ mm	α (%)
Parámetros variables	x (%)		
	0	50	

En relación a las dimensiones externas de las muestras se han fabricado estructuras de 12 x 12 x 15 mm para el estudio de la resistencia a compresión y de 30 x 15 x 5 mm para el estudio del módulo elástico (figura 2.8).

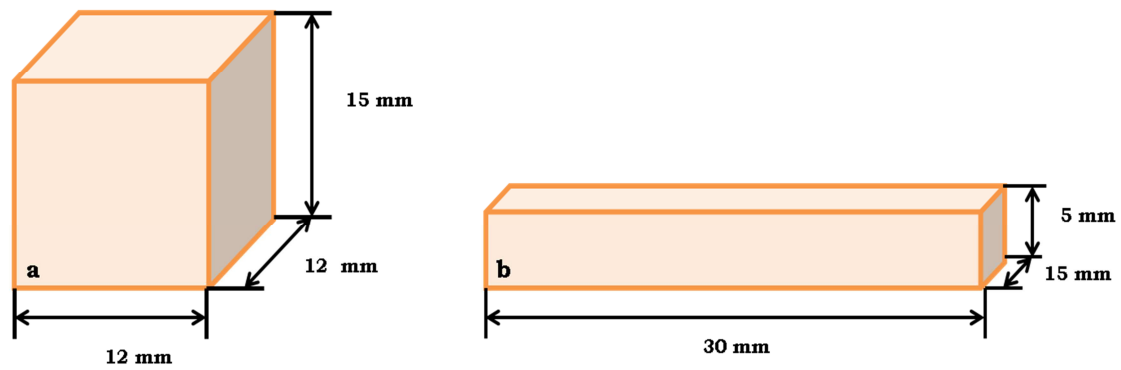


Fig. 2.8: Esquema de las dimensiones externas de los dos tipos de andamiajes porosos fabricados; (a) estructura de base cuadrada para ser utilizadas en ensayos de compresión y (b) estructura de base rectangular para ser utilizada en ensayos de flexión.

Utilizando los valores de las variables internas y externas se obtiene el modelo tridimensional (CAD), como el que se observa en la figura 2.9.

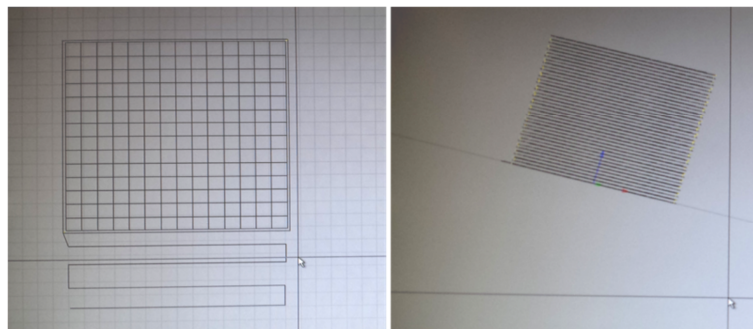


Fig. 2.9: Imagen de diseño CAD de una estructura porosa de base cuadrada, observada en planta y perfil.

Deposición y sinterización de la estructura

La deposición de la estructura cerámica se realizó utilizando tintas elaboradas de acuerdo a la receta incluida en la sección III.2.1 y utilizando el equipo de deposición robótica (3D Inks, Stillwater, OK, EE UU) que se muestra en la figura 2.10.

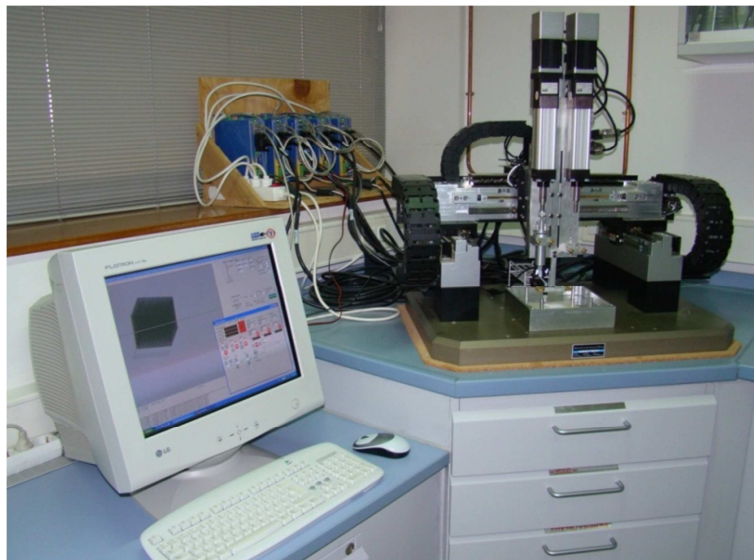


Fig. 2.10: Imagen del equipo de Robocasting utilizado en este estudio.

En primer lugar la tinta cerámica se introduce en una jeringa inyectora de plástico de 10 cm^3 , como la que se muestra en la figura 2.11, que se agita vigorosamente para extraer las burbujas de aire retenidas en su interior durante el llenado. Este paso es esencial puesto que cualquier resto de aire puede provocar que el hilo que forma la estructura no sea continuo y de ese modo se produzcan fallos de impresión.

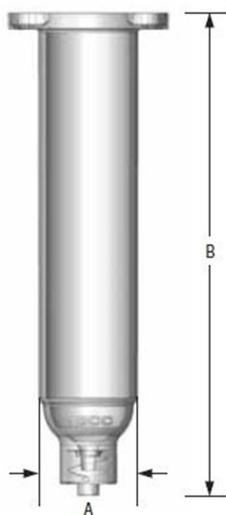


Fig. 2.11: Esquema de jeringa de plástico (10 cm^3) utilizada para el proceso de impresión, donde A (19,1 mm) y B (88,9 mm).

Una vez preparada la jeringa con la tinta, ésta se coloca en el soporte de la estación motora diseñado para este fin (figura 2.12).

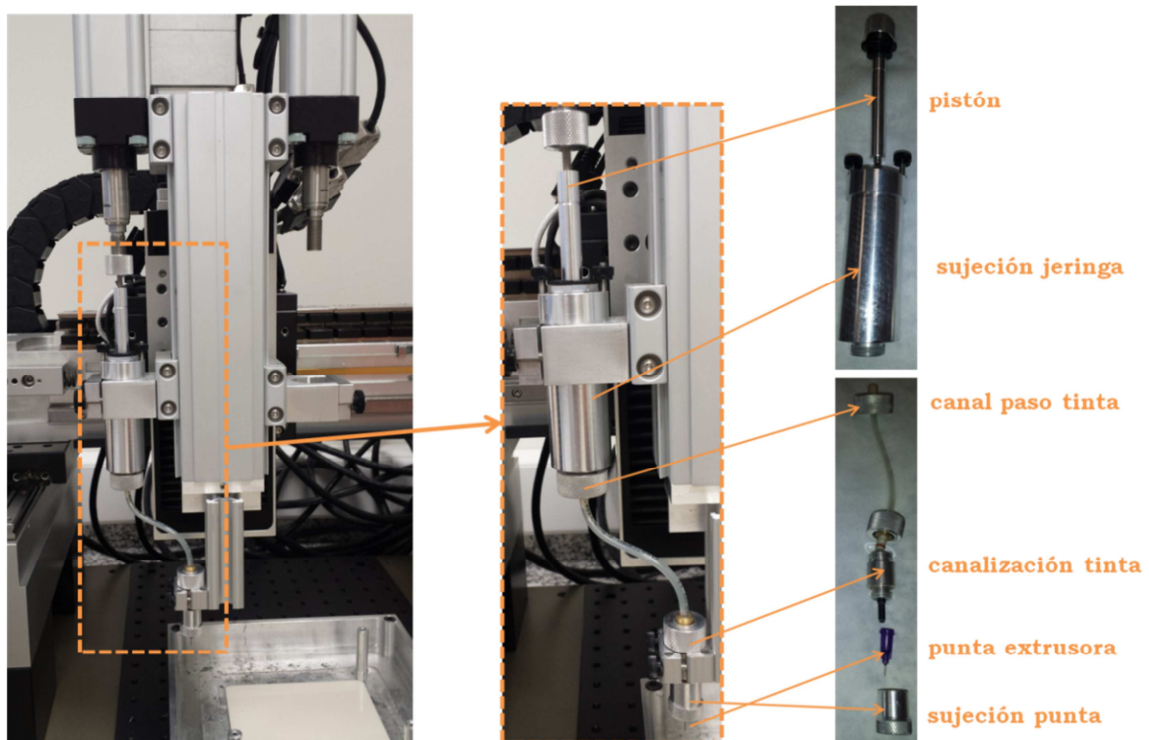


Fig. 2.12: Esquema del sistema de distribución de la tinta cerámica.

Las tintas se depositan utilizando una velocidad de impresión en los ejes x e y de 25 mm/s a través de puntas de precisión de acero inoxidable (diámetros comprendidos entre 330 – 510 μm) y de plástico (840 μm de diámetro) como las que se muestran en la figura 2.13. La ventaja de las puntas metálicas es que no se deforman durante el proceso de extrusión.



Fig. 2.13: Puntas extrusoras cónicas de plástico (a) y metálicas (b).

La tinta se deposita en una placa de alúmina que se encuentra en el fondo de un baño de aceite de lámpara, como se muestra en la figura 2.14, para evitar el secado no uniforme de las estructuras durante la impresión. Este aceite es eliminado parcialmente durante la fase de secado al aire y totalmente en la fase de sinterización.

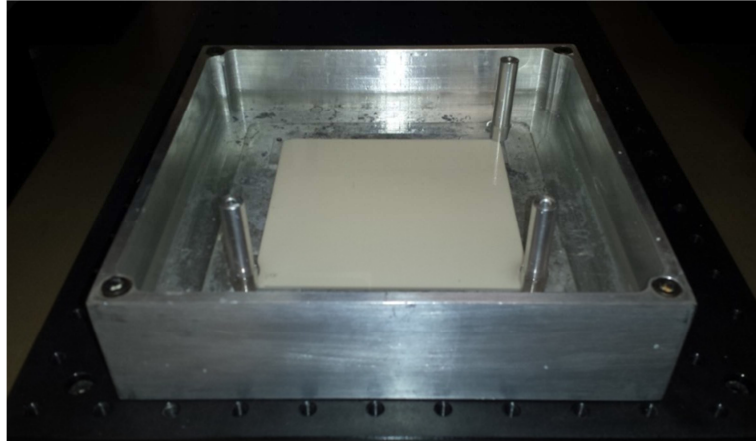


Fig. 2.14: Baño de aceite de lámpara en el que se encuentra una placa de alúmina sobre la que se realiza la impresión de los andamiajes.

Cuando todo el sistema está dispuesto, las estructuras se construyen capa a capa siguiendo el diseño realizado con el programa RoboCAD 3.0. El sistema robótico mueve la jeringa de inyección en las tres direcciones del espacio y al mismo tiempo ejerce una presión sobre la tinta de la jeringuilla lo que permite su extrusión a través de la punta.

En la figura 2.15 se muestra el esquema del proceso de impresión sobre placa en baño de aceite.

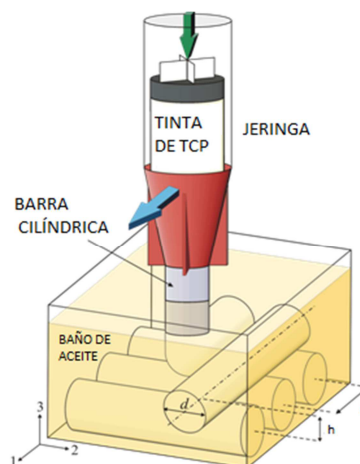


Fig. 2.15: Esquema del proceso de impresión en tres dimensiones.

Una vez depositadas, las estructuras se sacan del baño de aceite y se dejan secar a temperatura ambiente durante al menos 24 horas, tiempo en el que se evapora la mayor parte del aceite de lámpara, evitando así que su calentamiento durante la sinterización pueda provocar grietas en las barras debido a la dilatación.

Para realizar la sinterización, las piezas ya secas se introducen en el horno de la figura 2.16 (TERMOLAB Mod: 10A6131D Fornos eléctricos, Lda.), dispuestas de manera que no se toquen entre ellas sobre una placa de alúmina, como las que se usan como base para la impresión.



Fig. 2.16: Horno tipo ascensor en el que se ha realizado la sinterización de las estructuras porosas cerámicas.

La temperatura de sinterización utilizada (1100 °C) ha sido determinada en un estudio previo [26], resumido en el esquema de la figura 2.17., en el que se determinó la temperatura óptima de sinterización para el β -TCP objeto de este trabajo.

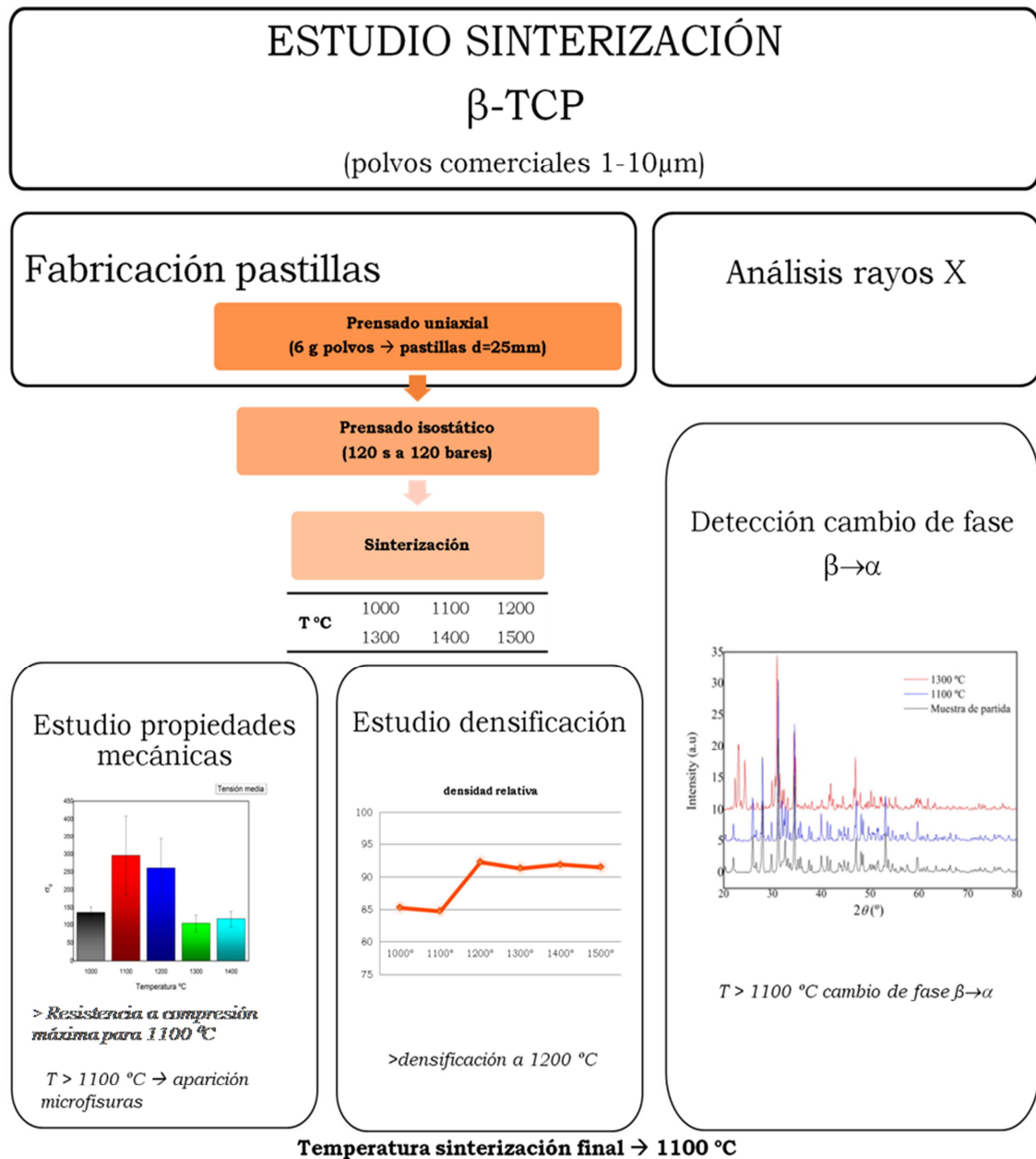


Fig. 2.17: Esquema del estudio de sinterización de los polvos de β -TCP comercial (Ensail Beijing Co.) realizado para determinar la temperatura de sinterización óptima.

El primer paso del proceso de sinterización consiste en aumentar la temperatura hasta 400 °C a una velocidad de 3 °C/min. A continuación se mantiene a 400 °C durante una hora para eliminar los compuestos orgánicos utilizados en la preparación de la tinta. Transcurrido ese tiempo se eleva la temperatura a la misma velocidad hasta alcanzar 1100 °C, temperatura que se mantiene durante 2 horas para completar la sinterización de las muestras. El último paso consiste en disminuir la temperatura hasta temperatura ambiente

a una velocidad de 10 °C/min. Este proceso aparece representado de forma esquemática en la figura 2.18.

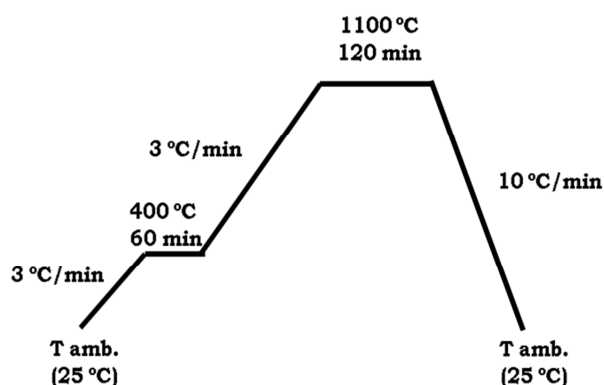


Fig. 2.18: Esquema del proceso de sinterización ocurrido en el horno, describiendo las fases de aumento y mantenimiento de temperatura, y las velocidades a las que se realiza cada paso.

II.2.3_ Fabricación de barras de TCP.

La fabricación de las barras individuales tiene como objetivo el cálculo del módulo elástico (E). La fabricación se realiza en un solo tamaño de punta, punta verde, correspondiente a un diámetro de 840 μm . Este diámetro, al ser de gran tamaño permite una mejor manipulación posterior para la realización de los ensayos. En la figura 2.19 se muestra una imagen de las barras individuales fabricadas.

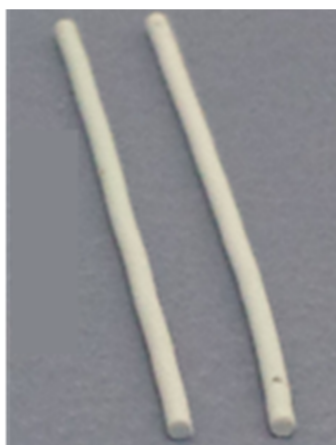


Fig. 2.19: Barras individuales fabricadas para la obtención del módulo elástico, con un diámetro de punta de 0.840 mm.

Para la fabricación de barras de TCP el proceso es el mismo que el descrito para la fabricación de las estructuras porosas, en cuanto a la preparación de la tinta y a la introducción de la misma en la jeringa.

Una vez que se ha introducido la tinta en la jeringa y se ha eliminado el aire retenido, se depositan barras de manera manual sobre una placa de alúmina que previamente se ha cubierto con aceite de lámpara. El procedimiento seguido junto con el dispositivo utilizado a tal efecto se muestra en la figura 2.20.

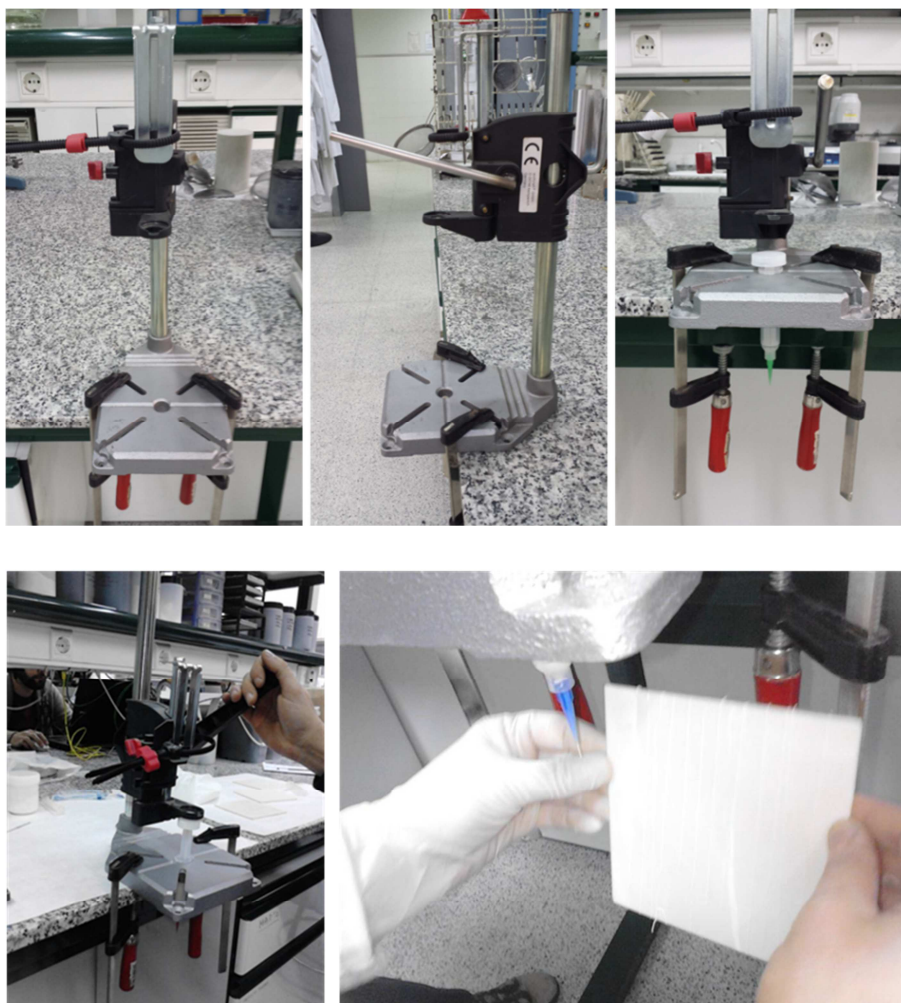


Fig. 2.20: Sistema manual de fabricación de barras de TCP mediante extrusión sobre una placa de alúmina.

El proceso de secado y sinterización es el mismo que el descrito para el caso de los andamiajes porosos; tras el secado al aire durante un día se pasa a la fase de sinterización, procurando al igual que durante la extrusión, que las barras no se toquen entre sí cuando se introducen en el horno (figura 2.21).

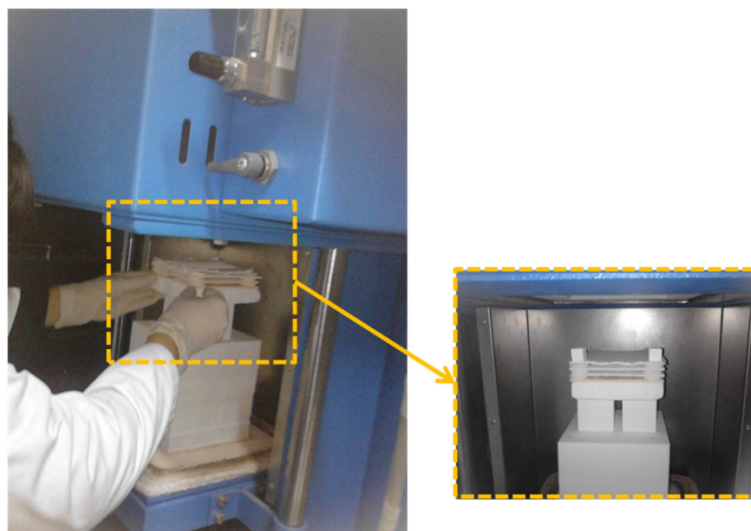


Fig. 2.21: Imagen del horno utilizado para la sinterización de las barras de TCP y colocación de las muestras en su interior, dispuestas sobre placas de alúmina.

II.3 FABRICACIÓN.

Estructuras híbridas TCP/PLA.

Dado que se pretende estudiar el efecto del desplazamiento entre capas del mismo, x , en la resistencia a compresión, se han fabricado mediante moldeo robotizado estructuras de TCP con los valores de las variables geométricas que se incluyen en la tabla 2.12 y posteriormente se han infiltrado con PLA.

Tabla 2.12: Valores de las variables geométricas en el estudio del efecto x en la respuesta mecánica de estructuras de TCP/PLA.

Parámetros fijos	$d = 0,510 \text{ mm}$	$\alpha = 20 \%$	$s = 2d$
Parámetros variables		$x (\%)$	
	0	20	50

Para realizar la infiltración se probaron varios procedimientos con el objetivo de identificar las condiciones óptimas de infiltración, es decir las condiciones que permiten infiltrar completamente los macroporos de las estructuras de TCP. La optimización del proceso de infiltración se ha realizado utilizando estructuras de TCP con un desplazamiento entre capas del mismo tipo igual al

50%, ya que es el caso más desfavorable por ser los canales de conexión entre poros más tortuosos. Los procedimientos de infiltración probados fueron:

Normal

Se dispone la estructura según la dirección de impresión en el fondo de un vial de vidrio, y se rellena con el polímero en polvo hasta cubrirla completamente. Este vial se introduce en un horno de vacío (MTI Vacuum Oven), se aplica vacío y se aumenta la temperatura hasta un determinado valor que se mantiene durante un periodo de tiempo determinado, tras el cual se rompe el vacío y se saca el vial del horno. La temperatura seleccionada debe ser suficientemente elevada como para que el polímero alcance el grado de fluidez necesario para penetrar en los poros de las estructuras, pero no tan elevada como para que se produzca la degradación del mismo. En la tabla 2.13, se muestran los tiempos y temperaturas que se han estudiado así como la posición de la estructura en el interior del horno.

Tabla 2.13: Resumen de las condiciones empleadas en las pruebas realizadas para determinar las condiciones óptimas de infiltración con PLA en polvo.

PRUEBAS	T (°C)	P vacío (MPa)	Tiempo (h)	x (%)	Cantidad PLA (g)	Posición en horno
1	230	0,09	3	50	7,10	centro
2	230	0,09	3	50	7,56	centro
3	227	0,05	3	50	8,88	centro
4	227	0,05	2	50	8,74	centro
5	225	0,05	3	50	9,38	centro
6	227	0,09	2,5	50	10,23	centro
7	228	0,09	2,5	50	10,10	delante
8	229	0,09	~3	50	10,39	delante
9	229	0,09	~3	50	10,32	delante

Las piezas, una vez infiltradas, se cortan por la mitad para comprobar mediante microscopía óptica la calidad de la infiltración, observando si la infiltración ha sido completa o quedan poros sin rellenar.

Con pre-infiltración

En este caso, antes de realizar la infiltración mediante la fusión del polímero se introduce la estructura en una disolución de PLA en cloroformo.

Para realizar la disolución, en un vaso de precipitado con 50 ml de cloroformo se van añadiendo pequeñas cantidades de PLA mientras se mantiene el sistema en agitación. A medida que va aumentando la cantidad de PLA, la disolución se hace más viscosa siendo más difícil la disolución del biopolímero, por lo que es necesario un aumento de la velocidad de agitación e incluso un aumento de la temperatura para ayudar a su disolución (30 °C). Cuando la disolución pasa de transparente a opaca aumenta de forma elevada su viscosidad y se imposibilita su agitación, esto indica que la disolución está saturada y por lo tanto no puede añadirse más cantidad de polímero. Tras llegar a este punto se deja reposar unos 10 minutos con agitación a baja velocidad antes de ser utilizada.

A continuación, se deja el vial al aire bajo campana extractora al menos 24 horas para favorecer la evaporación del cloroformo. Normalmente hay que ir eliminando la capa superior de la disolución puesto que ésta seca de manera más rápida e impide que se evapore el cloroformo del resto de la disolución. Para eliminar por completo el cloroformo, pasadas las 24 horas, se introducen en el horno, sin vacío, a 200 °C durante unos 10 – 15 minutos, observándose un gran burbujeo debido al proceso de evaporación.

Una vez evaporado totalmente el cloroformo, el vial se llena de nuevo con PLA en polvo y se introduce en el horno de vacío. Para este tipo de infiltración también se han realizado diversas pruebas variando tanto la temperatura como el tiempo, como se muestra en la tabla 3.14.

Tabla 2.14: Resumen de las pruebas realizadas para determinar las condiciones óptimas de disolución de PLA en cloroformo e infiltración de las muestras con dicha disolución.

	T (°C)	P vacío (MPa)	Tiempo (h)	x (%)	Concentración ción. PLA/cloroformo (g/ml)	Cantidad PLA en polvo (g)	Posición en horno
1	228	0,09	1h 45min	50	0,1351	8,326	delante
2	227	0,09	1h50min	50	0,0731	8,223	delante

Tras el proceso de infiltración con vacío se deja enfriar la muestra y se corta de nuevo para comprobar la calidad de la infiltración.

Como se mostrará en el capítulo de resultados, de los procedimientos aplicados el que produce un mejor llenado de los macroporos, y por tanto el proceso utilizado en este trabajo para infiltrar las estructuras de TCP, consiste en realizar una pre-infiltración mediante inmersión en una disolución de PLA en cloroformo a 35°C seguida de inmersión en polímero fundido a 227°C durante 2 horas y en alto vacío.

II.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

En este apartado se describen las técnicas de caracterización microestructural (caracterización dimensional mediante microscopía óptica y determinación de densidad) y mecánica (ensayos de compresión uniaxial para andamiajes y ensayos de flexión para las barras y andamiajes) utilizadas (figura 2.22).

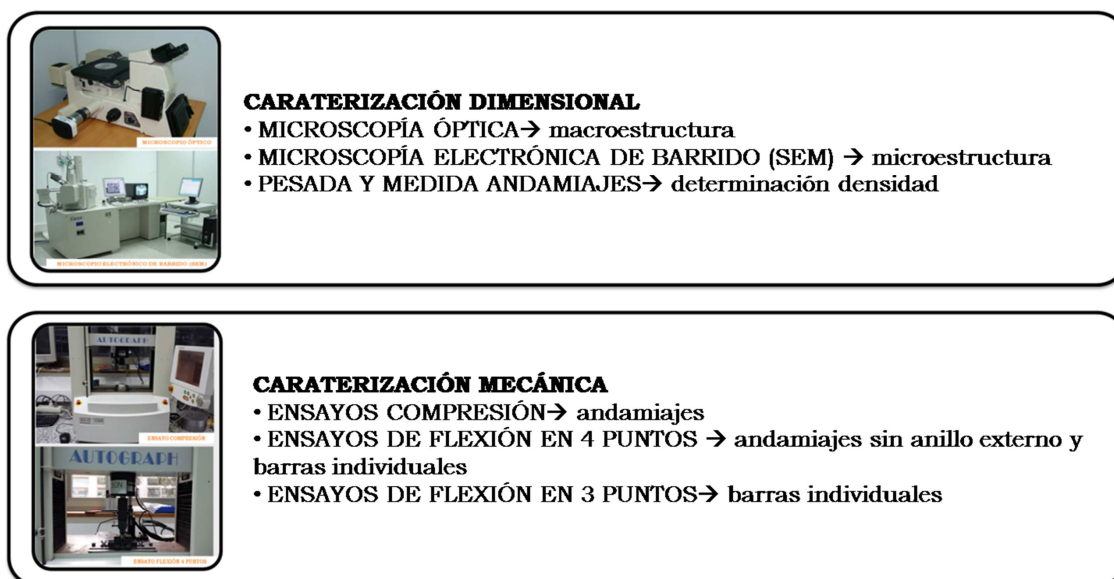


Fig. 2.22: Esquema de las técnicas de caracterización utilizadas.

II.4.1_ Caracterización microestructural.

Anteriormente se ha mencionado que existe una ligera modificación de las dimensiones de los andamiajes tras la sinterización, no solo las dimensiones externas de las muestras, sino también de las variables de diseño. Los valores

reales de las variables geométricas de las estructuras se han determinado mediante microscopía óptica.

Para las medidas dimensionales se requiere una imagen en la que aparezcan al menos 2 macroporos con las barras que los forman, puesto que esto ya permite la medida de todas las variables por duplicado, como aparece en la imagen de la figura 2.23, tomada como ejemplo representativo.

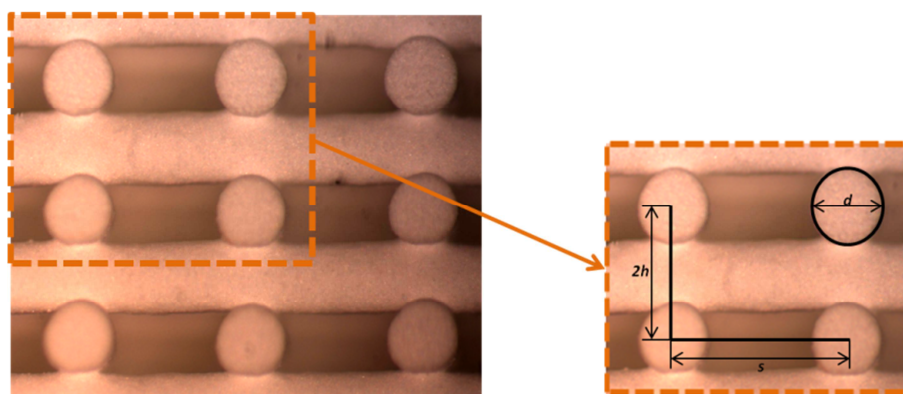


Fig. 2.23: Micrografía óptica de un andamiaje en el que se indican las variables geométricas (d , diámetro de la barra; s , distancia centro a centro entre barras de una misma capa; $2h$, separación centro a centro entre barras de capas del mismo tipo, parámetro geométrico relacionado con el solapamiento (α)).

Una vez tomadas las imágenes, las medidas se realizan con un programa externo, ImageproPlus. Con los datos obtenidos de las dimensiones reales de las variables y teniendo en cuenta el valor de diseño, se calcula la contracción sufrida por los andamiajes como consecuencia del secado y sinterización.

Por otra parte, la microestructura de la muestra se ha observado mediante un microscopio electrónico de barrido (S-3600N, Hitachi, Japón). Al utilizar la microscopía SEM las piezas requieren un tratamiento previo; necesitan ser recubiertas por una fina capa de metal, en este caso de oro, para permitir la conducción de electrones en su superficie, que es lo que permite generar la imagen. Para depositar el recubrimiento se utiliza el sistema de sputtering o pulverización catódica (EDWARDS Pirani 501) mostrado en la figura 2.24.

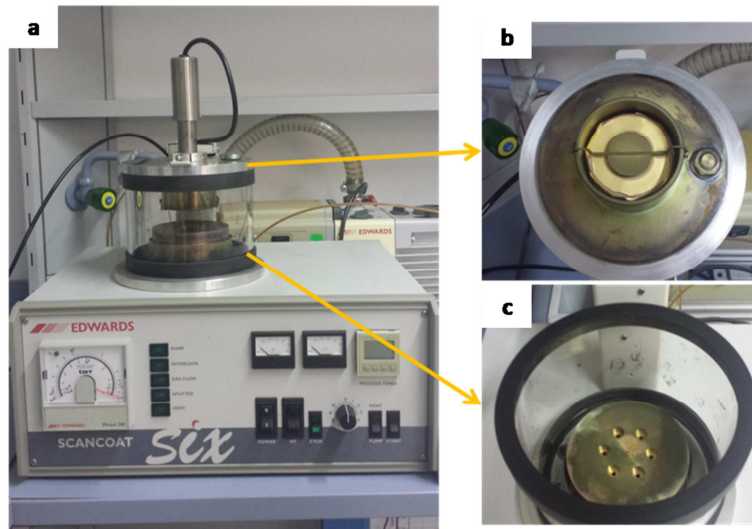


Fig. 2.24: Sistema de pulverización para recubrir las estructuras con una fina capa de oro, necesaria para microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía SEM se determinó la calidad de la infiltración de las barras que forman la estructura.

La densidad de las barras individuales de β -TCP se ha obtenido suponiendo que son cilindros perfectos mediante la expresión

$$\delta = \frac{m}{v} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde δ es la densidad, m es la masa que se obtiene utilizando una balanza de precisión, h es la longitud que se determina utilizando un calibre digital y r es el radio que se obtiene de micrografía ópticas de las barras.

La densidad de las estructuras porosas de TCP y de las estructuras híbridas de TCP/PLA se ha determinado dividiendo la masa de la probeta entre su volumen, obtenido utilizando un calibre digital

II.4.2. Caracterización mecánica.

En relación a la caracterización mecánica de los andamiajes, se ha determinado el efecto de los parámetros geométricos de la estructura cerámica en la resistencia a compresión de estructuras de TCP y TCP/PLA, mediante la realización de ensayos de compresión uniaxial, y en el módulo elástico, mediante la realización de ensayos de flexión en cuatro puntos. En el caso de

las barras de TCP se ha determinado la resistencia a flexión mediante la realización de ensayos de flexión en tres puntos y el módulo elástico mediante ensayos de flexión en cuatro puntos (Figura 2.25). A continuación se describen los ensayos realizados.

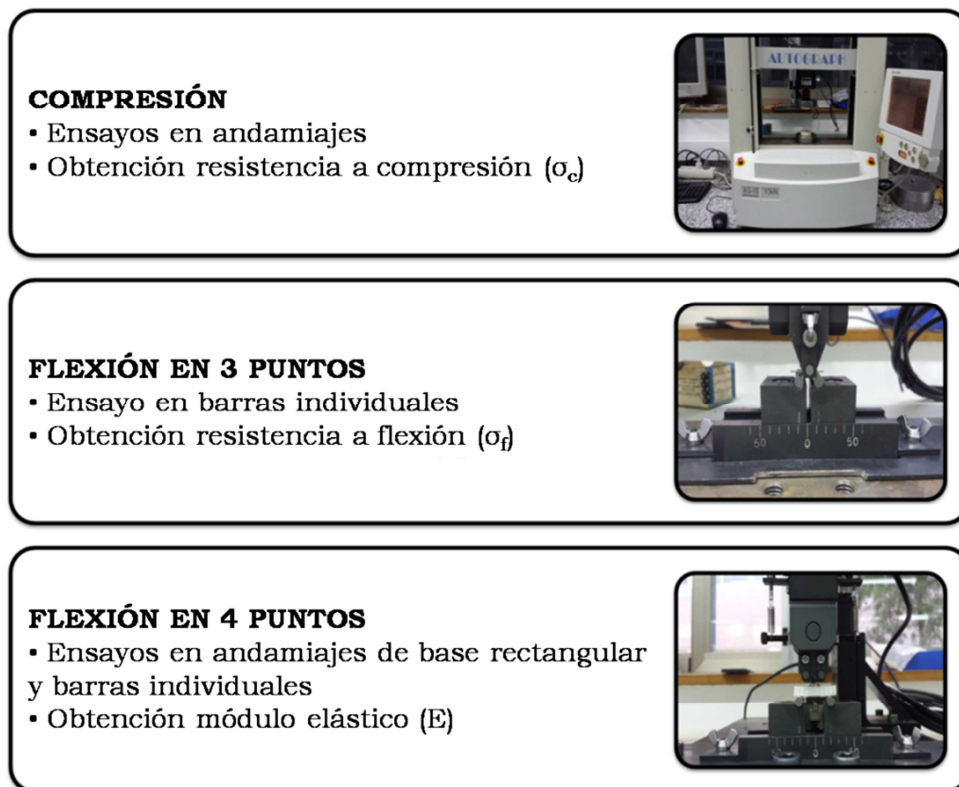


Fig. 2.25: Esquema de los diferentes tipos de ensayos realizados para la caracterización mecánica de las barras individuales y de los andamiajes.

a. Ensayos de compresión uniaxial.

Los ensayos de compresión uniaxial se realizaron sobre probetas paralelepípedicas de 4 x 4 x 8,3 mm obtenidas mediante cortes (figura 3.26) con una microcortadora automática (Struers Accutom-50) seleccionando una velocidad de disco de 3200 r.p.m. y una velocidad de desplazamiento de 0,015 mm/s.

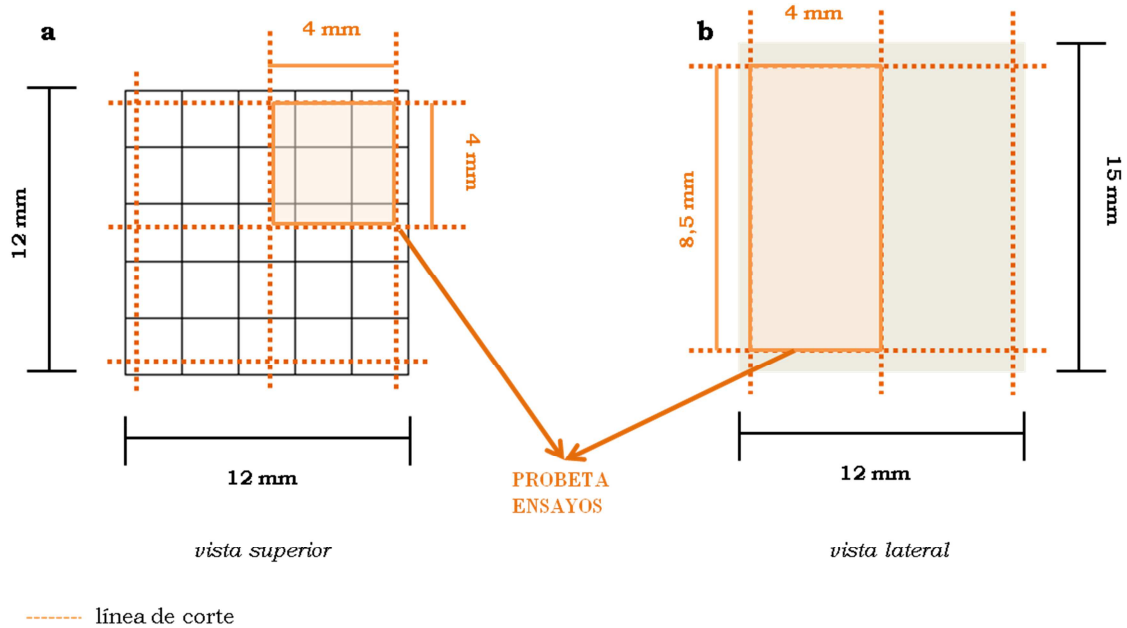


Fig. 2.26: Esquema de las dimensiones y cortes realizados sobre una estructura porosa para la obtención de las probetas de ensayos. En la figura (a) se muestra el esquema de los cortes en el plano de impresión, mientras que en la figura (b) se muestran los cortes en el lateral de la estructura.

Tras el corte eliminan restos o rebabas que quedan en las superficies de corte, para lo que se ha utilizado un papel de lija de grano fino. Esta operación requiere especial cuidado para no modificar las caras evitando que dejen de ser plano-paralelas.

Los ensayos de compresión se han realizado en una máquina de ensayos universal Instron (Instron Corp., modelo 4465, Canton MA) controlada por ordenador. Para realizar estos ensayos se ha utilizado una célula de carga de 5KN y platos de compresión, el inferior que permanece fijo, y el superior, que realiza el desplazamiento vertical gracias al movimiento de la traviesa.

Una vez realizados los ajustes en la máquina se diseña el método que se va a utilizar para ensayar las probetas. En éste, se define el tipo de ensayo, el movimiento de la traviesa, la velocidad de ensayo, etc. En la tabla 2.15 aparecen reflejados las condiciones del ensayo de compresión.

Tabla 2.15: Resumen de las condiciones del ensayo de compresión.

ENSAYO COMPRESIÓN	
TIPO ENSAYO	<ul style="list-style-type: none"> • compresión • movimiento traviesa hacia abajo
UNIDADES	<ul style="list-style-type: none"> • fuerza (N) • desplazamiento (mm) • resistencia (N/mm²)
LÍMITES	<ul style="list-style-type: none"> • fuerza → [rango 5000 N] [límite 4900 N] • desplazamiento → [límite 6 mm]

Antes de comenzar un ensayo se determinan las medidas externas de la probeta, puesto que para la obtención de la resistencia a compresión se necesita conocer la superficie sobre la que se ejerce la fuerza. En todos los casos, la dirección de la fuerza es perpendicular al plano de impresión de la estructura. El número mínimo de probetas utilizado ha sido 10.

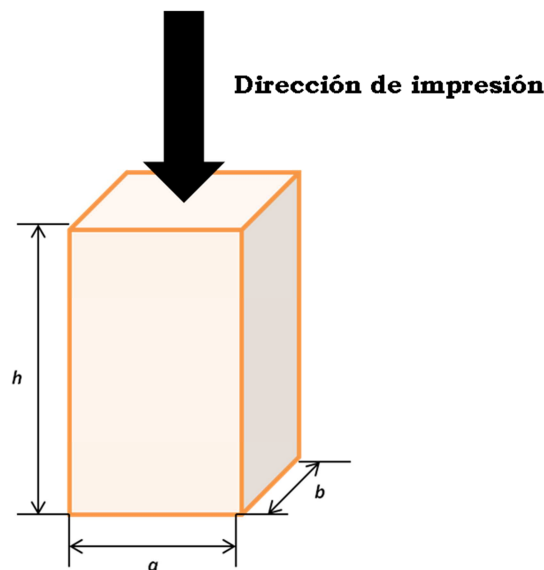


Fig. 2.27: Esquema de una probeta utilizada en un ensayo de compresión.

De cada uno de los ensayos se obtiene una gráfica en la que se representa en el eje de abscisas el desplazamiento de la traviesa y en el de ordenadas la fuerza aplicada en cada momento, como aparece en la gráfica ejemplo de la figura 2.28.

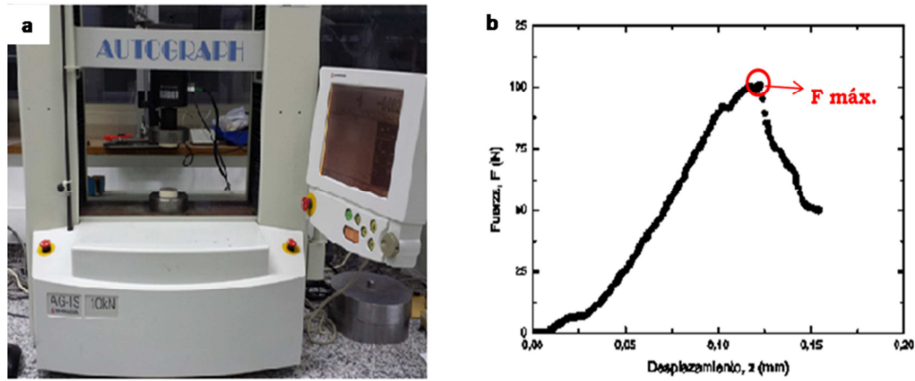


Fig. 2.28: (a) Máquina de ensayos universal y platos con los que se realizan los ensayos de compresión y (b) gráfica tipo de los resultados obtenidos.

A partir de la fuerza máxima soportada en el ensayo y las dimensiones de la probeta se calcula la resistencia a compresión, utilizando la ecuación (2.2).

$$\sigma = \frac{F_{m\acute{a}x.}}{a \times b} \quad (\text{ec. 2.2})$$

b. *Ensayos de flexión en tres y cuatro puntos.*

Los ensayos de flexión se realizan en una máquina de ensayos universal Shimadzu (AG-IS10KN, Shimadzu Corp., Kyoto, Japón) a la que se acopla el dispositivo de la figura 3.29. A partir de estos ensayos se puede obtener la resistencia a la flexión y, utilizando un extensómetro, el módulo elástico (E) del material.



Fig. 2.29: Máquina de ensayos universal (SHIMADZU) y dispositivo para la realización de los ensayos de flexión en tres y cuatro puntos.

El *ensayo* de flexión en tres puntos se ha realizado para la obtención de la resistencia a flexión de las barras individuales, mientras que el ensayo de flexión en cuatro puntos se ha utilizado para determinar el módulo elástico de las barras individuales y de los andamiajes.

Para la realización del *ensayo de flexión en tres puntos* se ha utilizado una célula de carga de 50 N. Tras calibrarla, se debe crear el método correspondiente y determinar la distancia entre los cilindros (puntos de apoyo) inferiores que para este caso es de 10 mm.

Tabla 2.16: Resumen de las condiciones del ensayo de flexión en tres puntos.

ENSAYO FLEXIÓN 3 PUNTOS	
TIPO ENSAYO	<ul style="list-style-type: none"> • flexión • movimiento travesa hacia abajo
UNIDADES	<ul style="list-style-type: none"> • fuerza (N) • desplazamiento (mm) • resistencia (N/mm²)
LÍMITES	<ul style="list-style-type: none"> • fuerza → [rango 50 N] [límite 43 N] • desplazamiento → [límite 1 mm]
MUESTRA	<ul style="list-style-type: none"> • separación apoyos inferiores 10 mm

En el caso del ensayo de flexión en 3 puntos, cada barra debe disponerse lo más centrada posible y perpendicular a los cilindros de apoyo, como aparece en la figura 2.30. Cuando la barra está colocada, la travesa se baja cuidadosamente, sin llegar a tocar la barra. Se ensayaron 30 barras de cada tipo.



Figura 2.30: Barra individual sometida a un ensayo de flexión en tres puntos.

Al igual que en el caso de los ensayos de compresión el programa registra los datos de fuerza y desplazamiento que permiten obtener una gráfica fuerza/desplazamiento. A partir de la fuerza máxima aplicada se obtiene la resistencia a flexión, utilizando la ecuación

$$\sigma = \frac{8Pl}{\pi d_0^3} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde:

- P : fuerza (N)
- l : distancia entre los apoyos inferiores (mm)
- d : diámetro de la barra a ensayar (mm)

Para el caso del *ensayo de flexión en cuatro puntos* el procedimiento es el mismo, cambiando el método en el software que controla la máquina de ensayos y la pieza superior del dispositivo de flexión y fijando las distancias entre los apoyos inferiores y superiores, en este caso 20 y 10 mm respectivamente. Además, las condiciones del ensayo también cambian, como se muestra en la tabla 2.17.

Tabla 2.17: Resumen de las condiciones del ensayo de flexión en cuatro puntos.

ENSAYO FLEXIÓN 4 PUNTOS	
TIPO ENSAYO	<ul style="list-style-type: none"> • flexión • movimiento travesa hacia abajo
UNIDADES	<ul style="list-style-type: none"> • fuerza (N) • desplazamiento (mm) • resistencia (N/mm²)
LÍMITES	<ul style="list-style-type: none"> • fuerza → [rango 50 N] [límite 30 N] • desplazamiento → [límite (variable) mm]
MUESTRA	<ul style="list-style-type: none"> • espesor muestra (variable) mm • ancho muestra (variable) mm • separación apoyos inferiores 20 mm • separación apoyos superiores 10 mm
CÁLCULOS	<ul style="list-style-type: none"> • módulo elástico • media • error

Como ya se ha mencionado anteriormente, este tipo de ensayos se ha utilizado para medir el módulo elástico utilizando un extensómetro, como aparece en la figura 2.31. Se ha calculado el módulo elástico tanto de las barras individuales como de los andamiajes. A diferencia de los ensayos de compresión y los de flexión en 3 puntos descritos anteriormente, en este caso el ensayo no es un ensayo destructivo, ya que, como para determinar el módulo elástico solo se necesita una porción del tramo elástico de la curva carga-desplazamiento, el ensayo se detiene antes de que se produzca la fractura de la probeta.

De nuevo, la muestra debe colocarse centrada entre los apoyos y perpendicular a éstos. Este paso resulta más fácil cuando se trata de los andamiajes y requiere especial cuidado en el caso de las barras, puesto que la superficie de apoyo de éstas es muy reducida y el extensómetro debe estar en contacto con la muestra.

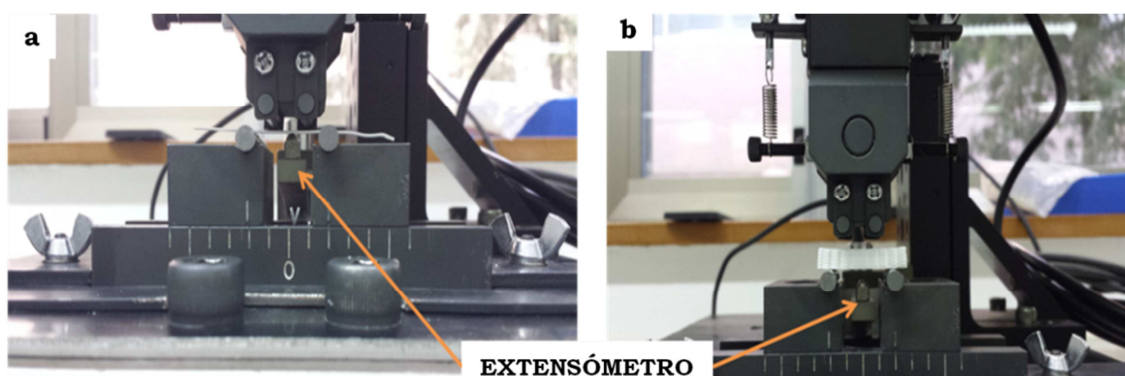


Fig. 2.31: Imágenes de ensayos de flexión en cuatro puntos tanto en barra individual (a) como en andamiaje cerámico (b), en las que se observa el extensómetro acoplado a la máquina de ensayos universal (SHIMADZU).

En estos ensayos, además de registrarse la fuerza y el desplazamiento, el software que controla la máquina calcula también el valor del módulo elástico. Se ensayaron 14 barras y un mínimo de 12 andamiajes.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS
PRESTACIONES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS
POROSAS CERÁMICAS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS
INTERPENETRADAS CERÁMICO/POLÍMERO
FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO ROBOTIZADO

Carolina Godoy Romero

En este capítulo se presentan y analizan los resultados del estudio. Se comienza con los resultados del estudio realizado en barras de β -TCP. Se sigue con los correspondientes al estudio realizado en andamiajes de β -TCP, prestando especial atención al efecto de las variables geométricas de la estructura cerámica en la resistencia a fractura y en los modos de daño bajo tensiones de compresión. Se finaliza el capítulo con los resultados del estudio realizado en estructuras híbridas β -TCP/PLA.

III.1. CARACTERIZACIÓN DE BARRAS DE TCP

En esta sección se presentan y analizan los resultados del estudio realizado en barras de fosfato tricálcico idénticas a las que constituyen los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado caracterizados en este trabajo. Se comienza con los resultados correspondientes a las observaciones mediante microscopía óptica y medidas de densidad, y se finaliza con los correspondientes a la caracterización mecánica de las barras.

III.1.1. Observaciones mediante microscopía óptica y densidad

En la figura 3.1 se muestran micrografías ópticas de barras de β -TCP sinterizadas a 1100° C y depositadas con punta roja ($d = 250 \mu\text{m}$), azul ($d = 410 \mu\text{m}$), rosa ($d = 610 \mu\text{m}$) y verde ($d = 840 \mu\text{m}$). Al tomar las micrografías, el enfoque se ajustó con la intención de medir con la mayor precisión posible el diámetro de las barras. Por ello, debido a la poca profundidad de campo del microscopio óptico, la superficie lateral de las barras no está enfocada. Como puede observarse en las micrografías, las barras no son cilindros perfectos, es decir su eje longitudinal en lugar de ser una línea recta presenta ondulaciones.

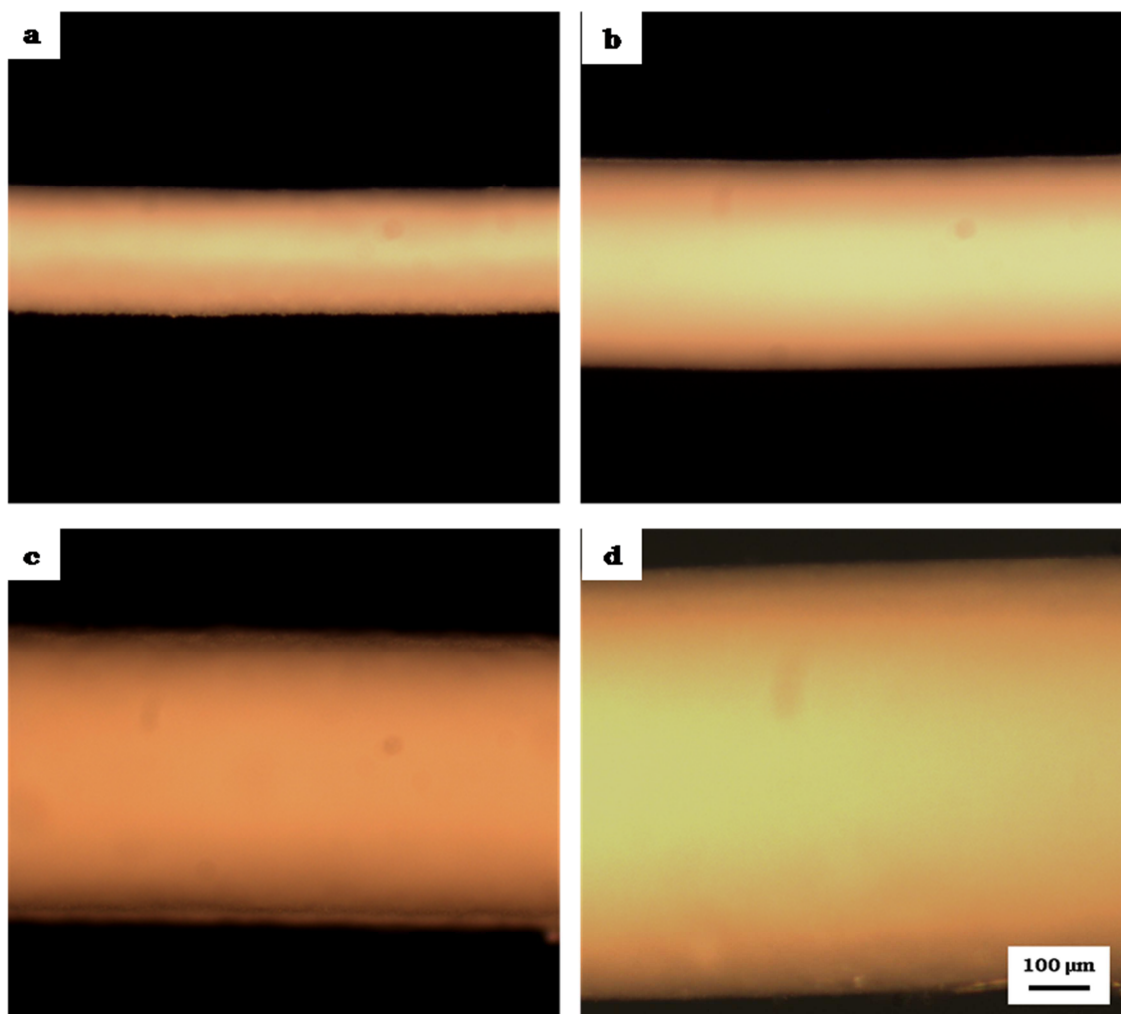


Fig. 3.1: Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de barras de β -TCP depositadas con punta a) roja ($d = 250 \mu\text{m}$), b) azul ($d = 410 \mu\text{m}$), c) rosa ($d = 610 \mu\text{m}$) y d) verde ($d = 840 \mu\text{m}$), sinterizadas a 1100°C durante 1 h.

El valor medio del diámetro y el diámetro relativo de las barras para las cuatro puntas extrusoras utilizadas se muestran en la tabla 3.1. Se observa que el diámetro de las barras sufre una contracción importante, casi del 20%. Esto se debe por una parte a la eliminación durante el proceso de sinterización de los aditivos que se añaden durante el proceso de preparación de las tintas, para que tengan las propiedades reológicas adecuadas. Por otra parte, la densificación durante la sinterización también contribuye a la reducción del diámetro de las barras en relación al diámetro de las muestras en verde.

Tabla 3.1: Diámetro medio y diámetro relativo de las barras de β -TCP tras la sinterización a 1100°C durante 1 h, para las cuatro puntas extrusoras utilizadas.

	Punta roja ($d = 250 \mu\text{m}$)	Punta azul ($d = 410 \mu\text{m}$)	Punta rosa ($d = 610 \mu\text{m}$)	Punta verde ($d = 840 \mu\text{m}$)
$\varnothing_{\text{med}} (\mu\text{m})$	214 ± 7	335 ± 10	459 ± 27	701 ± 11
$\varnothing_{\text{r}} (\%)$	86 ± 3	82 ± 2	75 ± 4	83 ± 1

El valor medio de la densidad de las barras para las cuatro puntas extrusoras utilizadas se muestran en la figura 3.2, en la que también se representa mediante una línea horizontal la densidad teórica del β -TCP (3,07 g/cm³). En todos los casos la densidad relativa es inferior al 72%, es decir, el material prácticamente no ha densificado debido a la baja temperatura de sinterización utilizada.

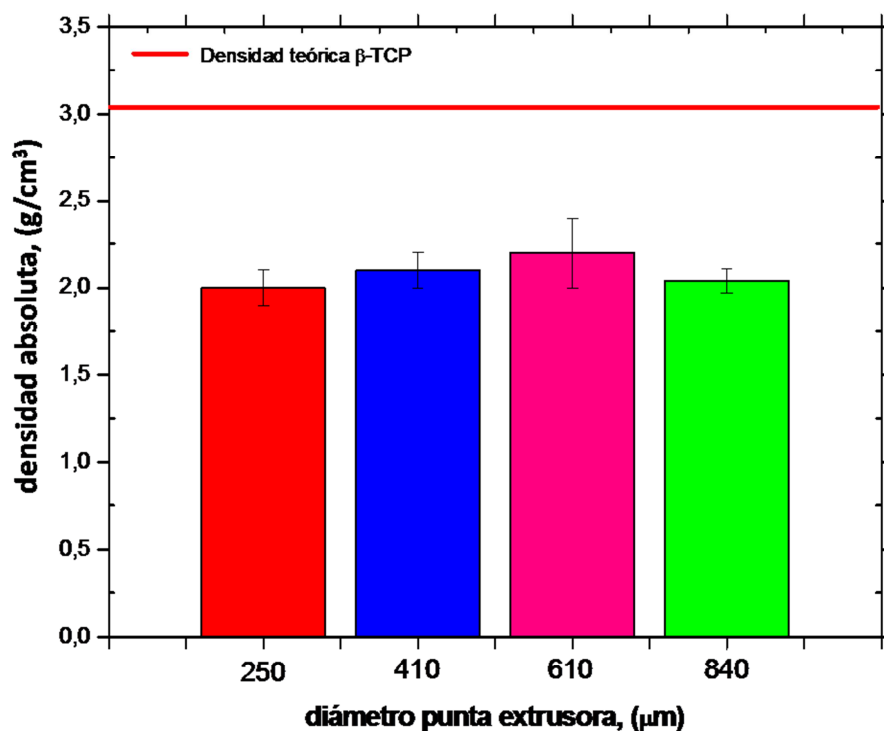


Fig. 3.2: Densidad de las barras extruidas con punta roja ($d = 250 \mu\text{m}$), azul ($d = 410 \mu\text{m}$), rosa ($d = 610 \mu\text{m}$) y verde ($d = 840 \mu\text{m}$), tras ser sinterizadas a 1100°C durante 1 h.

No se ha utilizado una temperatura de sinterización más elevada para evitar la transformación β -TCP \leftrightarrow α -TCP que tiene lugar a 1125 °C, ya que las variaciones en el volumen de los granos asociadas a la transformación generan tensiones que dan lugar a la aparición de microfisuras en el material.

III.1.2. Resistencia a flexión y módulo elástico

En la figura 3.3 se muestra, para las cuatro puntas extrusoras estudiadas, una curva típica *carga-desplazamiento* correspondiente a un ensayo de flexión en tres puntos. En todos los casos, la fractura de la barra se produce de forma frágil, pues las curvas no presentan un rango de deformación plástica, tan sólo un corto tramo de deformación elástica que finaliza de forma abrupta cuando se produce el fallo.

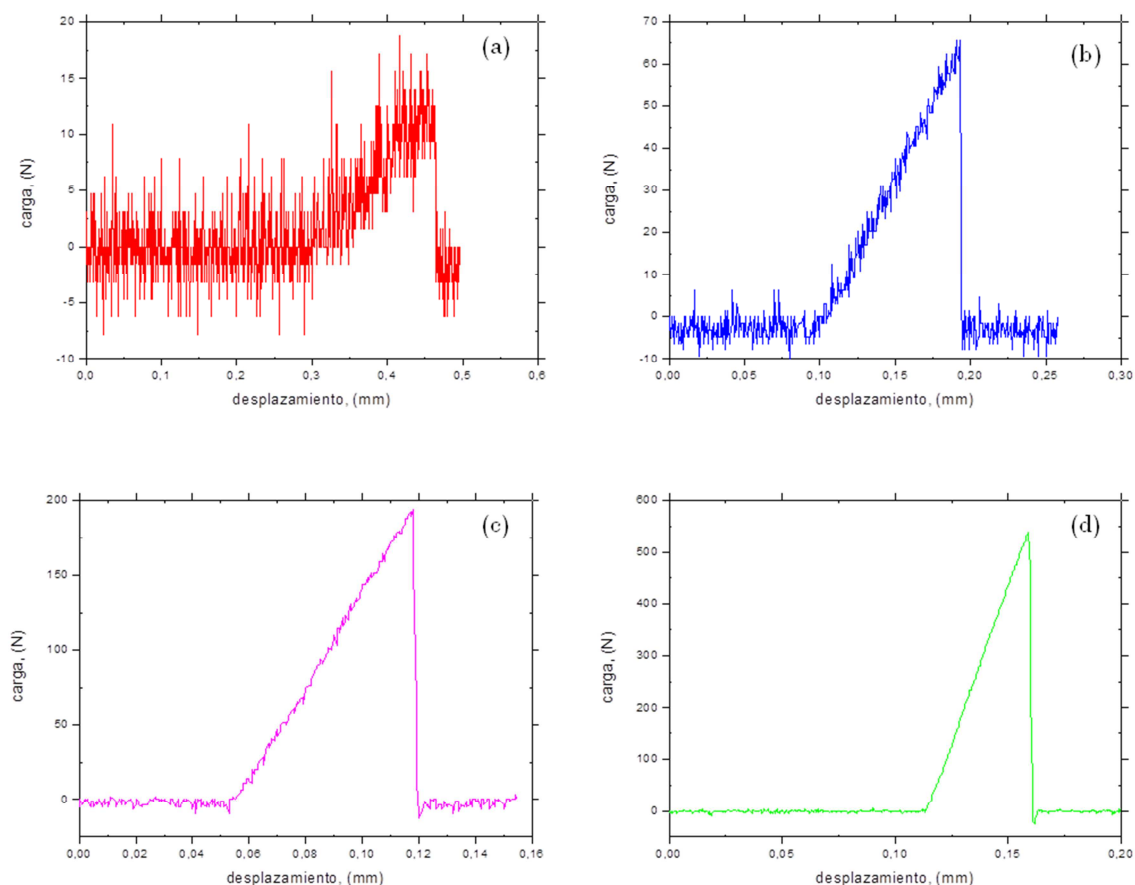


Fig. 3.3: Curvas carga-desplazamiento correspondiente a los ensayos de flexión en 3 puntos realizados en barras de β -TCP depositadas con punta (a) roja ($d = 250 \mu\text{m}$), (b) azul ($d = 410 \mu\text{m}$), (c) rosa ($d = 610 \mu\text{m}$) y (d) verde ($d = 840 \mu\text{m}$) sinterizadas a 1100°C durante 1 h.

La resistencia a flexión, obtenida siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo II, en función del diámetro de la punta extrusora se muestra en la figura 3.4. Salvo para las barras depositadas con punta roja, no se observa dependencia del valor central con el diámetro de la punta. Probablemente, el valor central es mayor para barras depositadas con punta roja porque la fuerza a la que se produce la fractura podría estar siendo significativamente determinada por exceso, ya que, como se aprecia en la figura 3.3(a), su valor es del mismo orden que las fluctuaciones de carga. Para las barras depositadas con las otras tres puntas extrusoras, las fluctuaciones de carga son despreciables frente a la carga de fractura, por lo que los valores centrales de la distribución son más fiables y por tanto, de acuerdo con los resultados de la figura 3.4, el valor central de la distribución no depende del diámetro de la punta extrusora.

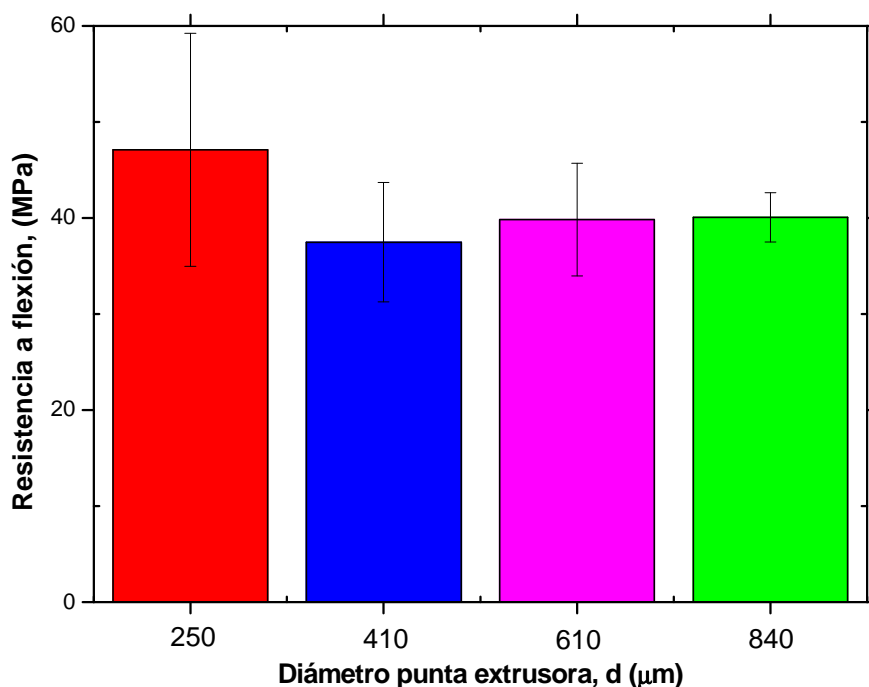


Fig. 3.4: Resistencia a flexión de las barras de β -TCP depositadas con punta roja ($d = 250 \mu\text{m}$), azul ($d = 410 \mu\text{m}$), rosa ($d = 610 \mu\text{m}$) y verde ($d = 840 \mu\text{m}$) sinterizadas a 1100°C durante 1 h.

En principio, cabría esperar que, al igual que ocurre con muestras densas, la resistencia a flexión disminuyese al aumentar el diámetro de la barra, ya que cuanto mayor sea el diámetro mayor será el tamaño de la región sometida a tracción y por tanto mayor será la probabilidad de encontrar un defecto

grande en dicha región, y en consecuencia menor sería la tensión aplicada en el momento de la fractura. El hecho de que no se observe este comportamiento es probablemente debido a que, como consecuencia de la pobre sinterización, la porosidad de las barras es tan elevada que para todos los diámetros evaluados, la región sometida a tracción contiene una muestra completamente representativa de la población de defectos. Una explicación alternativa es que la elevada porosidad produce una redistribución de las tensiones en la microestructura, por igual entre las diferentes paredes (*struts*) de los microporos de forma que, al igual que sucede en materiales compuestos reforzados con fibras, la resistencia del material es independiente del tamaño, siempre que el número de fibras o *struts* sea suficientemente elevado.

En relación al módulo elástico, solo se ha determinado el de las barras de mayor diámetro debido a que la dificultad para colocar las barras adecuadamente en el dispositivo de flexión/extensómetro aumenta al disminuir su diámetro. El valor de módulo elástico obtenido para las barras depositadas con la punta extrusora de 840 μm tras ser sinterizadas a 1100 °C durante 1 hora es 48 ± 31 GPa.

III.2. CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIAJES DE TCP

En esta sección, se analizan los resultados del análisis dimensional y la densidad de los andamiajes de TCP sinterizados a 1100 °C durante 1 h. También, se analiza el efecto de las variables geométricas del andamiaje en su respuesta mecánica.

III.2.1. Caracterización microestructural

En la figura 3.5, se muestran micrografías ópticas de la superficie de corte perpendicular al plano de impresión de andamiajes de TCP, para valores seleccionados de d/s .

Estas estructuras son ejemplos de las utilizadas en el estudio del efecto de la variable d/s en las propiedades mecánicas de los andamiajes y, de acuerdo

con la tabla 2.6, todas ellas se diseñaron con un solapamiento, α , del 20 % y un desplazamiento entre capas del mismo tipo, x , del 0%. En las micrografías puede apreciarse la forma regular de las barras cerámicas.

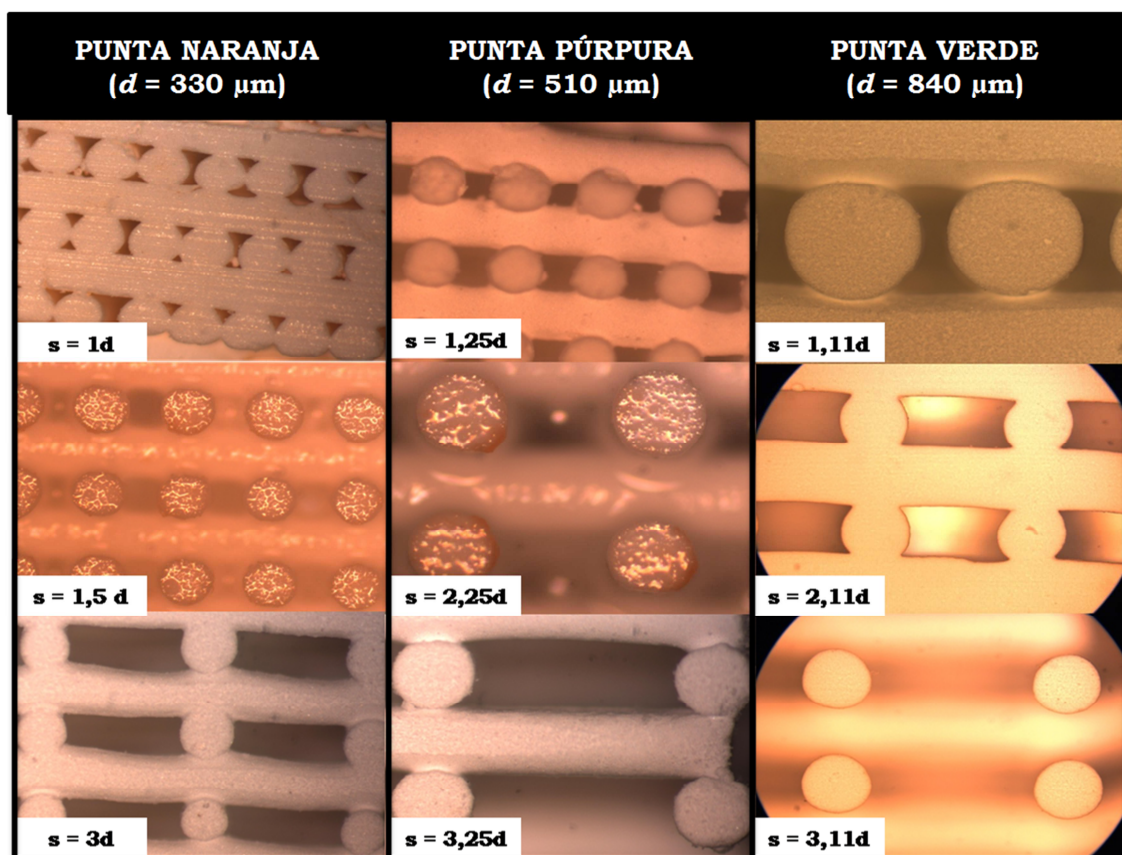


Fig. 3.5: Micrografías ópticas de la superficie de corte de andamiajes de TCP, en las que se indican los valores de d y s . Las estructuras se diseñaron con α igual a 20 % y x igual a 0 %. Las micrografías se tomaron con diferentes aumentos para mostrar un número representativo de barras. No se muestran escalas.

En la tabla 3.2 se muestran los valores de las variables de diseño así como los valores reales medidos tras las sinterización de los andamiajes utilizados en el estudio del efecto de la razón d/s en las propiedades mecánicas.

Tabla 3.2: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales. Andamiajes fabricados para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas de la razón entre el diámetro de las barras y la separación entre barras de una misma capa, d/s .

Valor de diseño				Valor real			
d (μm)	X (%)	α (%)	s (μm)	d (μm)	X (%)	α (%)	s (μm)
330	0	20	330	272±15	0	27±2	289±15
			389				325±27
			495				445±10
			660				550±6
			825				700±7
			990				869±20
d (μm)	X (μm)	α (%)	s (μm)	d (μm)	X (μm)	α (%)	s (μm)
510	0	20	638	434±15	0	25±1	573±11
			893				810±6
			1148				1030±7
			1403				1273±23
			1658				1466±20
d (μm)	X (μm)	α (%)	s (μm)	d (μm)	X (μm)	α (%)	s (μm)
840	0	20	932	700±9	0	25±0	852±24
			1352				1180±48
			1772				1597±53
			2192				1946±45
			2612				2355±30

Comparando los valores reales de las variables con los valores utilizados en el diseño de la estructura se observa que durante los procesos de secado y sinterización las estructuras sufren una contracción comprendida entre un 10 y un 20 %. Esta contracción, al igual que ocurre con las barras individuales (Apartados III.1.1), es debida a la eliminación de los aditivos utilizados en la preparación de las tintas y a la densificación que tiene lugar durante la sinterización.

Los valores de la densidad de los andamiajes depositados con punta púrpura en función de la razón d/s se muestran en la figura 3.6. Obviamente, se aprecia que la densidad es tanto mayor cuanto mayor es la razón d/s .

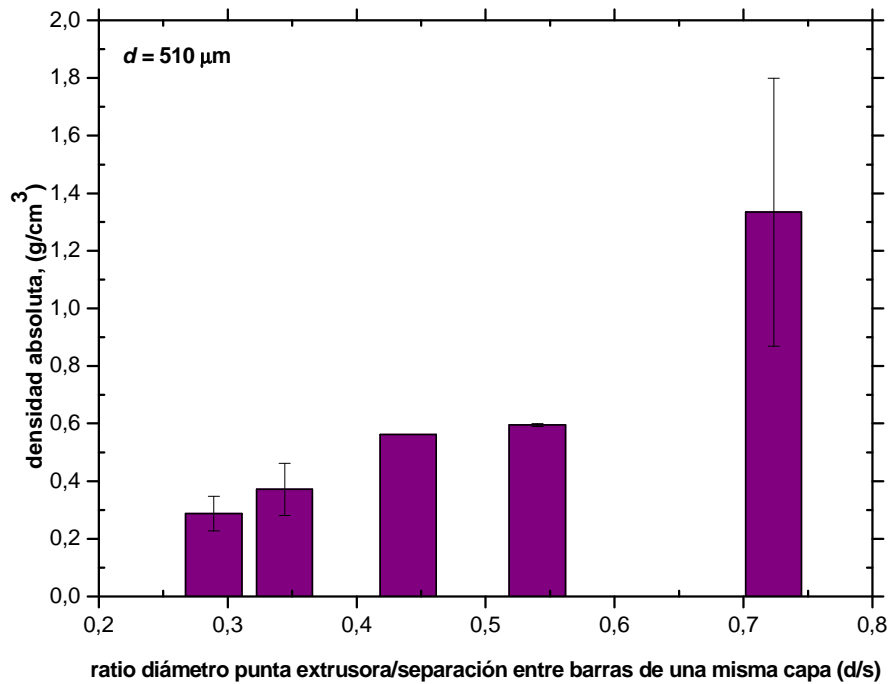


Fig. 3.6: Densidad de andamiajes extruidos con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), α igual a 20 % y x igual a 0 % tras ser sinterizadas a 1100°C durante 1 h en función de la razón d/s .

En la figura 3.7 se muestran micrografías ópticas de la superficie de corte perpendicular al plano de impresión de andamiajes de TCP para los solapamientos entre capas adyacentes indicados y $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$. Estas estructuras son ejemplos seleccionados de las utilizadas en el estudio del efecto del solapamiento en la resistencia a compresión de los andamiajes (tabla 2.7).

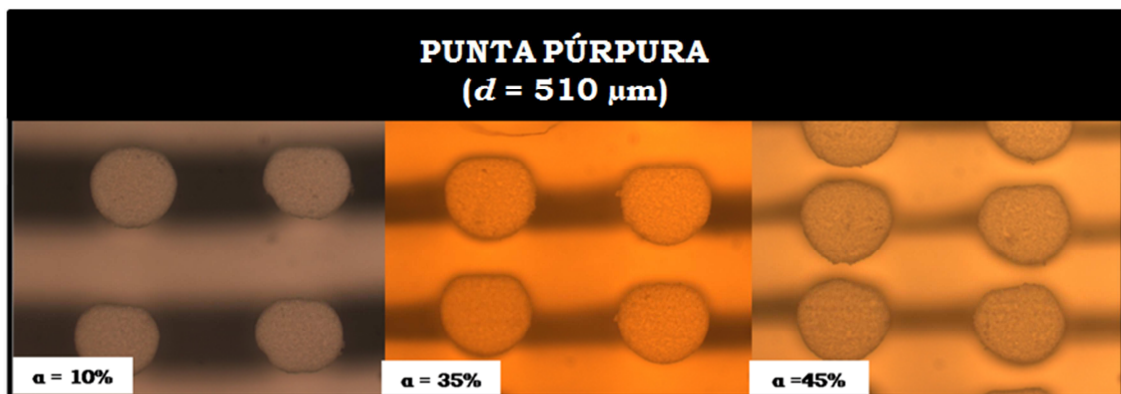


Fig. 3.7: Micrografías ópticas de la superficie de corte de andamiajes de TCP para los valores de α indicados y $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$.

En la tabla 3.3 se muestran los valores de las variables de diseño así como los valores reales medidos tras la sinterización de los seis tipos de andamiajes de fabricados para el estudio del efecto del solapamiento entre capas en las propiedades mecánicas.

Tabla 3.3: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales. Andamiajes fabricados para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas del solapamiento entre capas adyacentes, α .

Valor de diseño				Valor real			
d (μm)	x (%)	α (%)	s (μm)	d (μm)	x (%)	α (%)	s (μm)
510	0	5	1020	454 \pm 17	0	5 \pm 3	965 \pm 32
		10				12 \pm 2	
		20				19 \pm 7	
		30				29 \pm 4	
		40				36 \pm 2	
		45				43 \pm 3	

En la figura 3.8 se muestra la densidad en función del solapamiento real tras la sinterización. Como es de esperar, la densidad aumenta con el solapamiento entre capas, ya que disminuye la macroporosidad de la estructura.

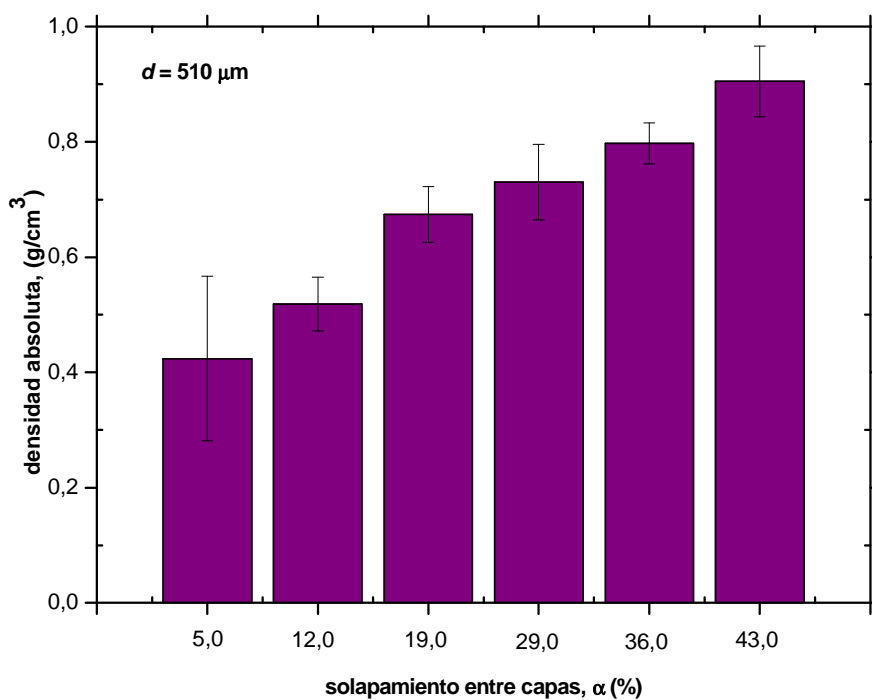


Fig. 3.8: Densidad de andamiajes de extruidos con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), $s = 2d$ y x igual a 0 % en función del solapamiento entre capas adyacentes medido tras la sinterización a 1100°C durante 1 h.

Por último, en la figura 3.9 se muestran micrografías ópticas de la superficie de corte perpendicular al plano de impresión de andamiajes de TCP para los valores de desplazamiento de capas indicados y $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20 \%$. Estas estructuras son ejemplos seleccionados de las utilizadas en el estudio del efecto del desplazamiento entre capas en la resistencia a compresión de los andamiajes (tabla 2.8).

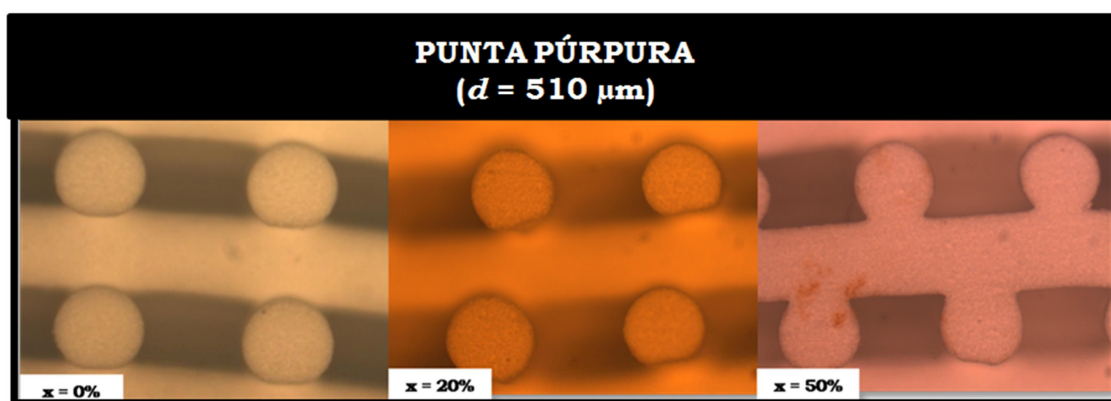


Fig. 3.9: Micrografías ópticas de la superficie de corte de andamiajes de TCP para los valores de x indicados y $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$.

Los resultados de las medidas de las dimensiones geométricas de los andamiajes, realizadas utilizando micrografías como las mostradas en las figuras 3.9, se muestran en la tabla 3.4, para los seis desplazamientos entre capas analizados.

Tabla 3.4: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales. Andamiajes fabricados para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas del desplazamiento entre capas del mismo tipo, x .

Valor de diseño				Valor real			
d (μm)	x (%)	α (%)	s (μm)	d (μm)	x (%)	α (%)	s (μm)
510	0	20	1020	441±20	0	12±2	909±34
	10				9±2		
	20				19±3		
	30				30±2		
	40				38±2		
	50				49±1		

En la figura 3.10 se muestra la densidad en función del desplazamiento entre capas del mismo tipo medidos tras la sinterización para los seis tipos de andamiajes de la tabla 3.4. Como puede apreciarse, la densidad no depende del desplazamiento entre capas.

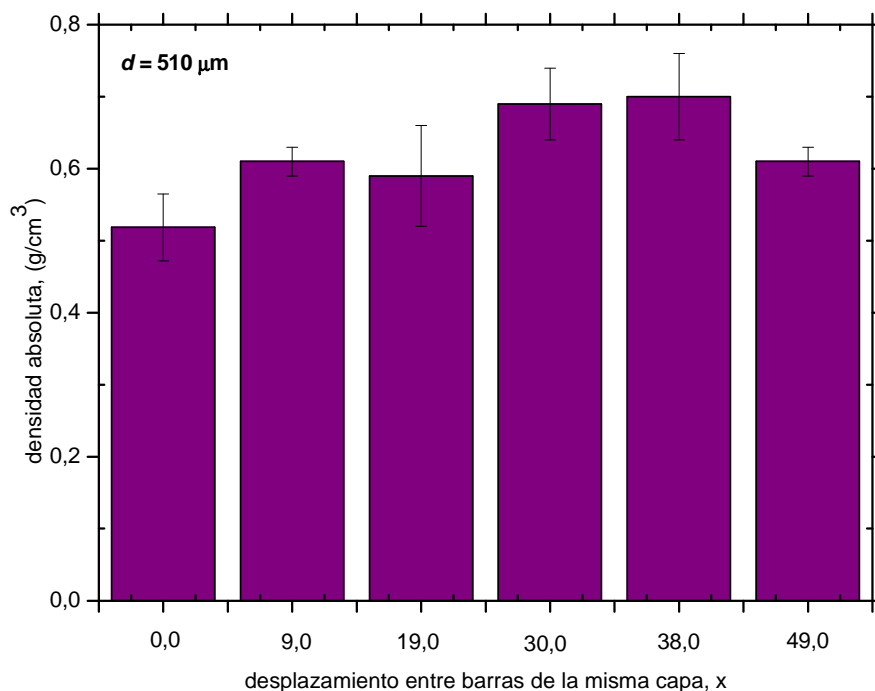


Fig. 3.10: Densidad de andamiajes de extruidos con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), $s = 2 d$ y α igual a 20 % en función del desplazamiento entre capas adyacentes medido tras la sinterización a 1100°C durante 1 h.

III.2.2. Efecto de las variables geométricas del andamiaje en la respuesta bajo tensiones de compresión de andamiajes de β -TCP

En este apartado se analiza el efecto de las variables geométricas de la estructura (d/s , α y x) en las curvas carga-desplazamiento, modos de daño y resistencia a compresión de andamiajes de β -TCP.

Efecto de la razón entre el diámetro de la barra y la distancia entre barras de una misma capa, d/s

Como se ha indicado en el capítulo anterior, para estudiar el efecto de la razón d/s en la resistencia a compresión se han fabricado andamiajes con tres diámetros de punta extrusora (330, 510 y 840 μm) y para cada uno de ellos se han utilizado diferentes separaciones entre barras de una misma capa (mirar tabla 2.6) y tabla 3.2.

En la figura 3.11 se muestran ejemplos representativos de curvas *carga-desplazamiento* obtenidas de los ensayos de compresión uniaxial de andamiajes de β -TCP, como los mostrados en la figura 3.5

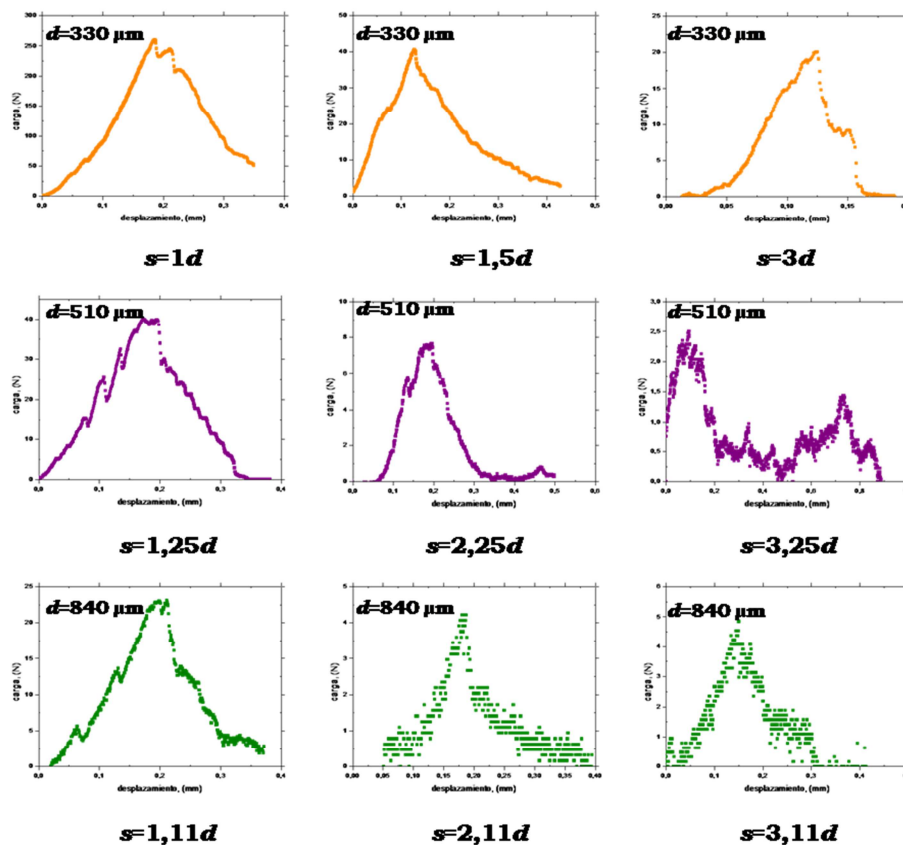


Fig. 3.11: Curvas carga-desplazamiento correspondientes a ensayos de compresión en andamiajes de β -TCP con valores de d y s indicados, α igual a 20 % y x igual a 0 % (mirar Figura 4.5).

En todos los casos cabe resaltar el fallo catastrófico de la estructura cerámica, como muestra la caída prácticamente a cero de la carga aplicada tras alcanzar el valor máximo. Esta caída es debida al desarrollo de fisuras

en los segmentos libres de apoyo de las barras cerámicas, como se observa en la micrografía *in-situ* de la figura 3.12.

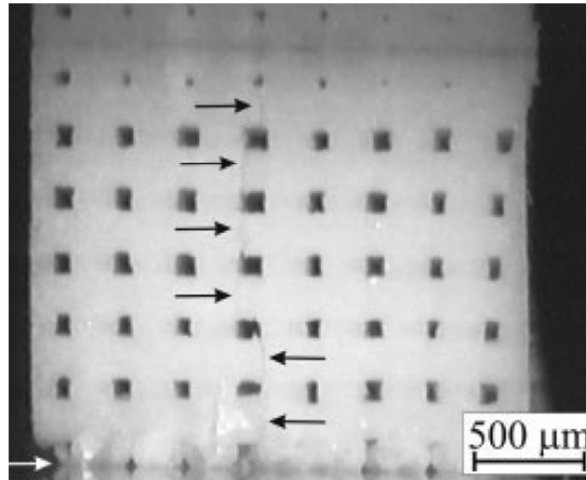


Fig. 3.12: Imagen de microscopía óptica capturada *in-situ* durante un ensayo de compresión uniaxial que muestra las fisuras que se desarrollan en las barras cerámicas. [27].

El desarrollo de nuevas fisuras al aumentar la tensión aplicada convierte al andamiaje en un conjunto de columnas desconectadas de forma que al retirar la carga se produce el colapso de la estructura (figura 3.13).

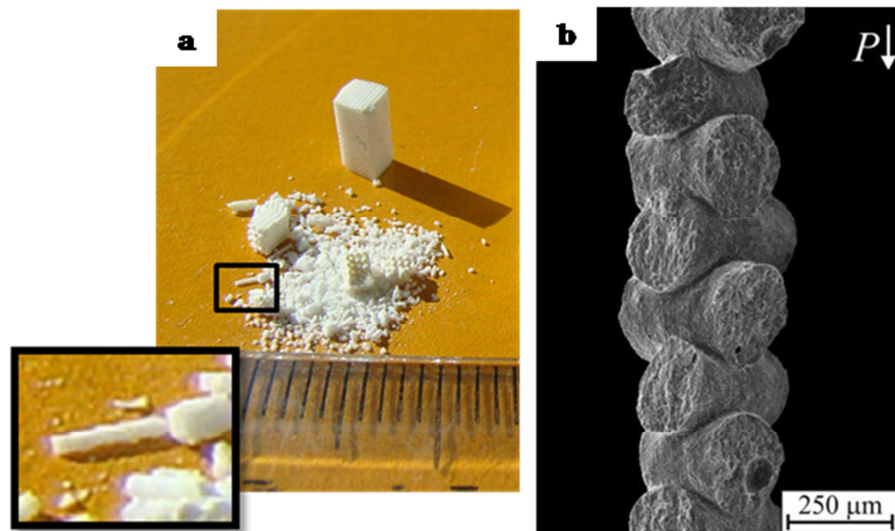


Fig. 3.13: (a) Estructura porosa antes y después de la realización del ensayo de compresión uniaxial y (b) micrografía SEM de una columna desconectada tras el colapso de la estructura al retirar la carga aplicada.

En la figura 3.14 se muestra el valor medio de la resistencia a compresión y su desviación estándar en función de la razón d/s . Los símbolos representan los

valores experimentales y la curva es el mejor ajuste a los valores experimentales utilizando la expresión que se incluye en la figura 3.14. Para identificar el tamaño de la punta extrusora utilizada en la deposición de la estructura, se han utilizado símbolos de diferentes colores para representar los valores obtenidos, (naranja para la punta extrusora de 330 μm de diámetro, púrpura para $d = 510 \mu\text{m}$ y verde para $d = 840 \mu\text{m}$).

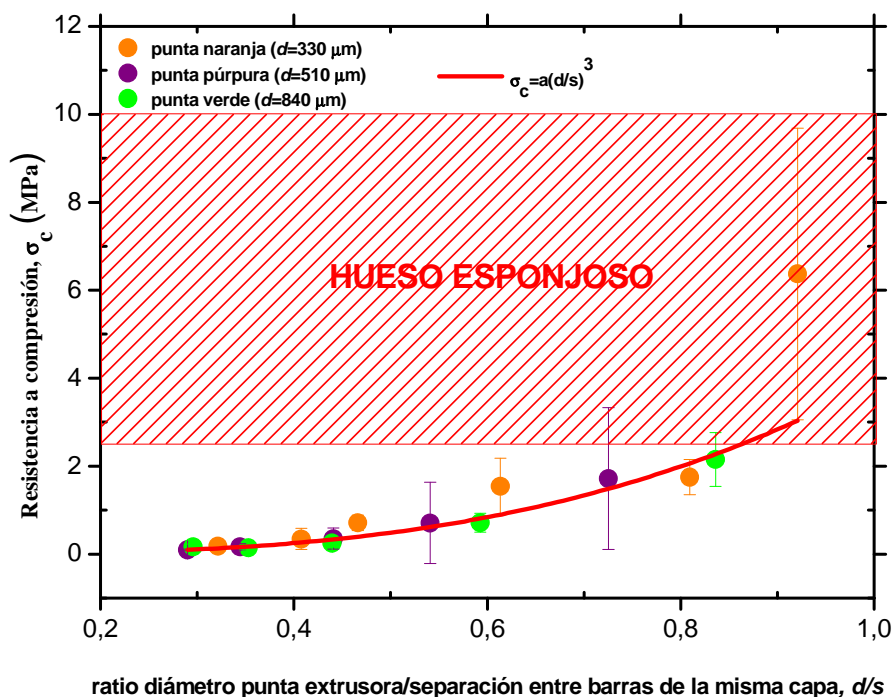


Fig. 3.14: Resistencia a compresión de estructuras porosas de β -TCP frente al ratio d/s , obtenido a partir de los valores medidos tras la sinterización de las estructuras. Los símbolos representan los valores experimentales. La curva es el mejor ajuste a los resultados utilizando la función propuesta en la literatura para estructuras celulares abiertas, que se incluye en la figura. La franja representa la resistencia a compresión del hueso esponjoso.

Para un diámetro de punta extrusora determinado, a medida que aumenta la separación entre barras (disminuye el ratio d/s) disminuye la resistencia a compresión de la estructura (figura 3.14), como era de esperar ya que aumenta la macroporosidad. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con el comportamiento propuesto en la literatura científica para estructuras celulares abiertas [28]:

$$\sigma_c = \sigma_f C (d/s)^3 \quad \text{ec. (3.1)}$$

donde C es una constante adimensional y σ_f es la resistencia intrínseca de las paredes de los poros, es decir de las barras cerámicas en el caso de las estructuras fabricadas mediante moldeo robotizado. En buen acuerdo con la ec. 3.1, la resistencia a compresión de los andamiajes de β -TCP no depende del diámetro d , salvo a través de la relación d/s , ya que, de acuerdo con los resultados mostrados en el apartado III.1.2, la resistencia intrínseca de las barras no depende de su diámetro (figura 3.4).

En la figura 3.14, en la que se ha incluido una franja que representa los valores de resistencia a compresión típicos del hueso esponjoso, se observa que, salvo para el andamiaje depositado con punta naranja ($d = 330 \mu\text{m}$) y con una separación entre barras de una misma capa $s = d$, la resistencia a compresión de los andamiajes fabricados es inferior a la del hueso.

Efecto del solapamiento entre capas adyacentes, α

Para estudiar el efecto del solapamiento entre capas adyacentes, α , se han fabricado estructuras con valores de α entre 5% y 45%, manteniendo fijas el resto de variables geométricas ($d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$). En la figura 3.15 se muestran ejemplos de las curvas *carga-desplazamiento* obtenidas en ensayos de compresión uniaxial para los valores de α indicados. Estas curvas son similares a las obtenidas en el estudio del efecto de la razón d/s (figura 3.8).

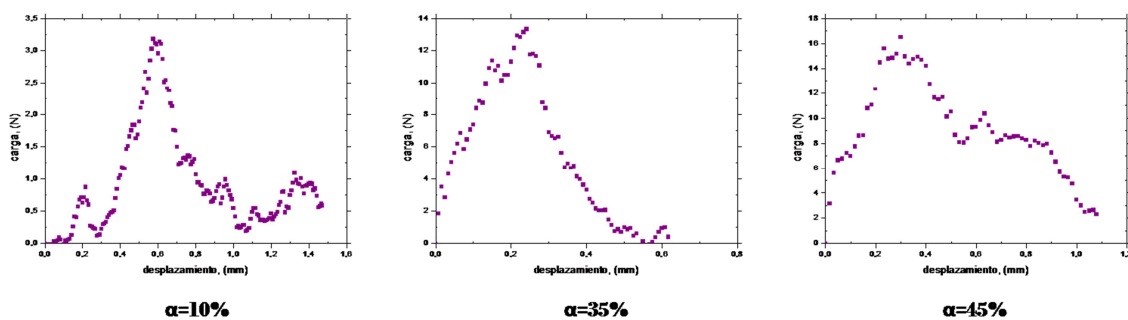


Fig. 3.15: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de compresión uniaxial en andamiajes depositados con punta púrpura ($d = 510 \mu\text{m}$), separación entre barras de una misma capa igual a dos veces el diámetro, sin desplazamiento entre capas del mismo tipo y solapamiento entre capas adyacentes indicado.

Como se observa en la figura 3.16, en la que se muestran micrografías tomadas *in situ* durante un ensayo de compresión en andamiajes con un solapamiento del 10% (figura 3.13(a)) y 40 % (figura 3.13(b)), hay un efecto del solapamiento en el modo de daño bajo tensiones de compresión. Efectivamente, para solapamientos bajos la fractura se produce bajo los puntos de apoyo entre barras de capas adyacentes debido al efecto de la compresión diametral de las barras, mientras que para solapamientos elevados se produce en los segmentos libres de apoyo de las barras, próximos a los contactos con las barras de capas adyacentes.

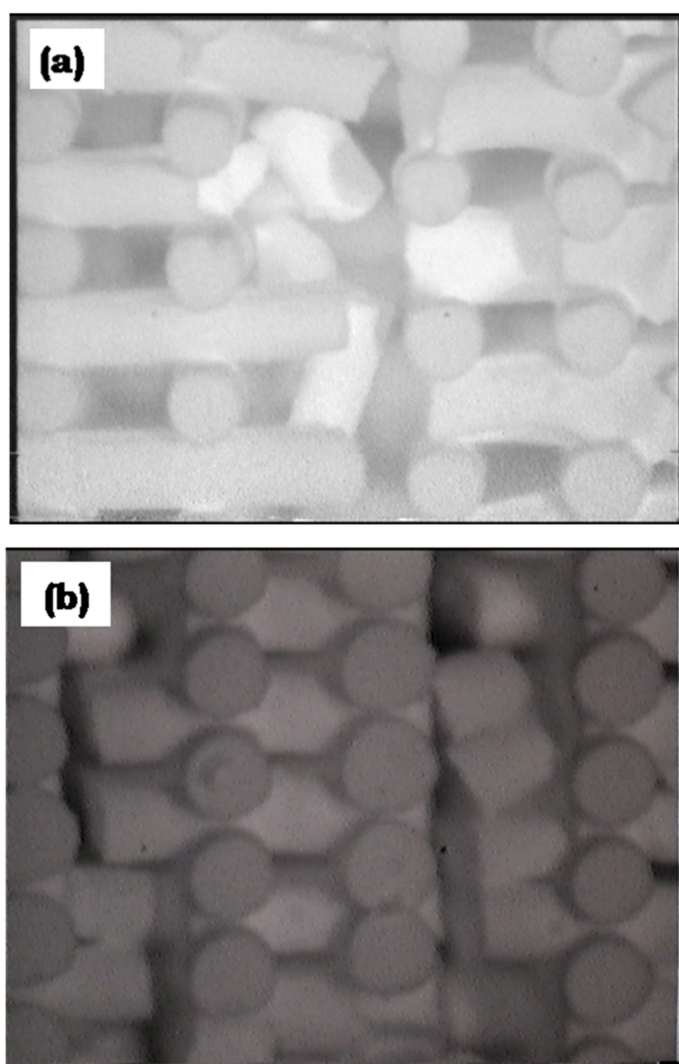


Fig. 3.16: Micrografías *in situ* mostrando la localización de la fractura durante un ensayo de compresión de andamiajes con un solapamiento entre capas adyacentes del 10 % (a) y 40 % (b).

La influencia del solapamiento en la localización de la fractura (figura 3.13) está en buen acuerdo con resultados de simulaciones realizadas mediante elementos finitos de andamiajes con diferentes solapamientos sometidos a

ensayos de compresión [3]. Como se observa en la figura 3.14, que muestra los contornos del campo de tensiones máximas de tracción normalizadas por la tensión aplicada para andamiajes con un 10 % y un 40 % de solapamiento, la distribución de las tensiones es similar en los dos casos, pero al aumentar el solapamiento las tensiones disminuyen considerablemente debido al aumento del área de contacto entre capas y a la reducción de porosidad asociadas al aumento del solapamiento. Esta reducción es especialmente significativa en las superficies laterales de los cilindros. De hecho, mientras que para solapamientos bajos las tensiones máximas en la estructura se localizan precisamente en las regiones laterales, para solapamientos elevados los máximos se localizan en las superficies superior e inferior de los segmentos libres de apoyo de los cilindros, cerca de las intersecciones con los cilindros de capas adyacentes, justificando los modos de fractura observados experimentalmente (figura 3.17).

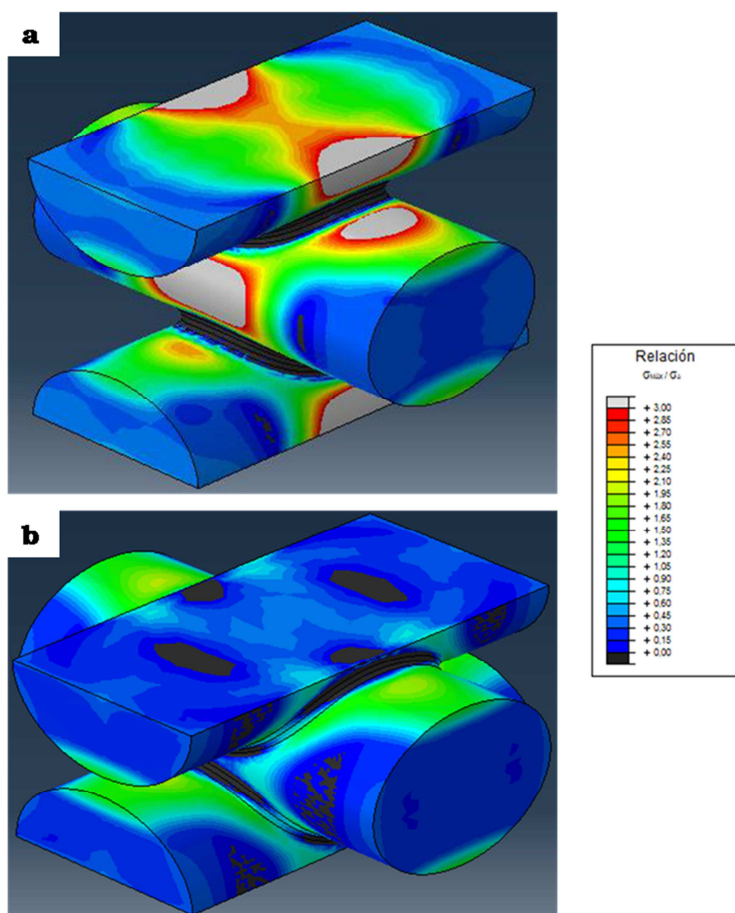


Fig. 3.17 Contornos obtenidos mediante simulación numérica (FEM) de la tensión de tracción máxima normalizada por la tensión aplicada en (a) una estructura porosa con $\alpha=10\%$, (b) estructura porosa con un valor de $\alpha=40\%$ [29].

La resistencia a compresión de los andamiajes en función del solapamiento se muestra en la figura 3.18, para estructuras con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$. En todos los casos los valores obtenidos son considerablemente menores que la resistencia a compresión del hueso esponjoso (2-10 MPa). En buen acuerdo con la disminución de la tensión máxima de tracción al aumentar el solapamiento, observada en las simulaciones numéricas, la resistencia a compresión de la estructura aumenta con el solapamiento debido a la reducción de porosidad y al aumento en el área de contacto entre capas, que es el área efectiva que soporta la carga aplicada.

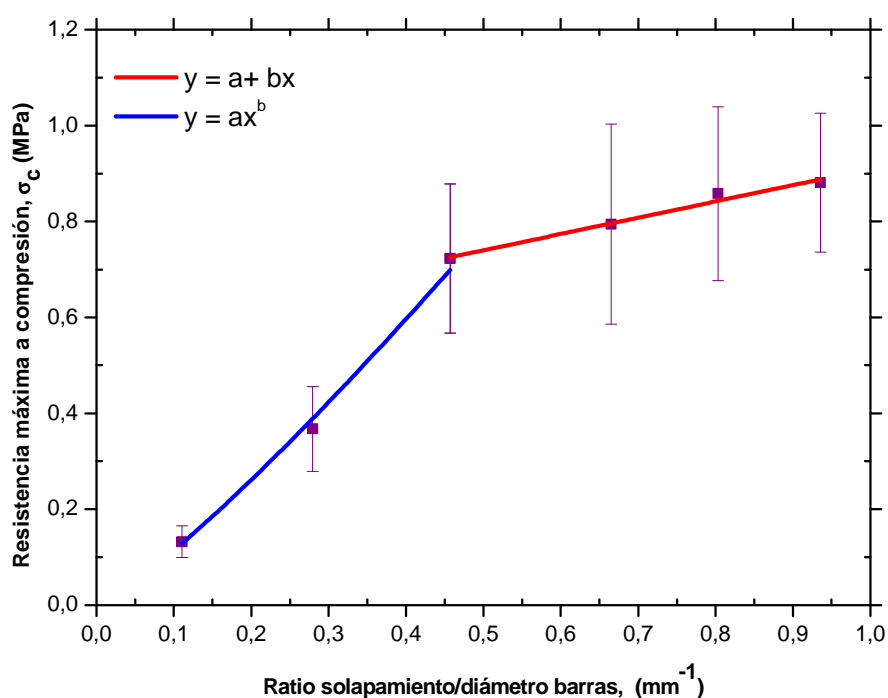


Fig. 3.18: Resistencia a compresión frente al solapamiento entre capas normalizado por el diámetro real de las barras cerámicas para estructuras porosas de β -TCP con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $x = 0\%$. Los símbolos son resultados experimentales y las líneas el mejor ajuste utilizado utilizando las funciones que se indican.

De acuerdo con los resultados de la figura 3.18, para solapamientos bajos la dependencia de la resistencia con a/d está en buen acuerdo con el comportamiento propuesto en la literatura para estructuras celulares abiertas, ajustándose a la ecuación [28]:

$$\sigma_c = \sigma_f C \rho^{3/2} \sim (\alpha/d)^{3/2} \quad \text{ec. (3.2)}$$

Sin embargo para solapamientos altos, es decir al disminuir la porosidad, la dependencia es lineal. Por tanto, al aumentar el solapamiento entre capas, no solo se produce un cambio en el modo de fractura (figura 3.16) sino que además se produce un cambio en la dependencia de la resistencia a compresión con el solapamiento (figura 3.18).

Efecto del desplazamiento entre capas del mismo tipo, x

En la figura 3.19 se muestran las curvas *carga-desplazamiento* correspondientes a ensayos de compresión uniaxial realizados en estructuras con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$ para los valores de desplazamiento entre capas del mismo tipo, x , indicados. Como en las secciones anteriores, se producen numerosas caídas de carga durante el ensayo debido a la generación de fisuras en las barras de β -TCP que conforman la estructura.

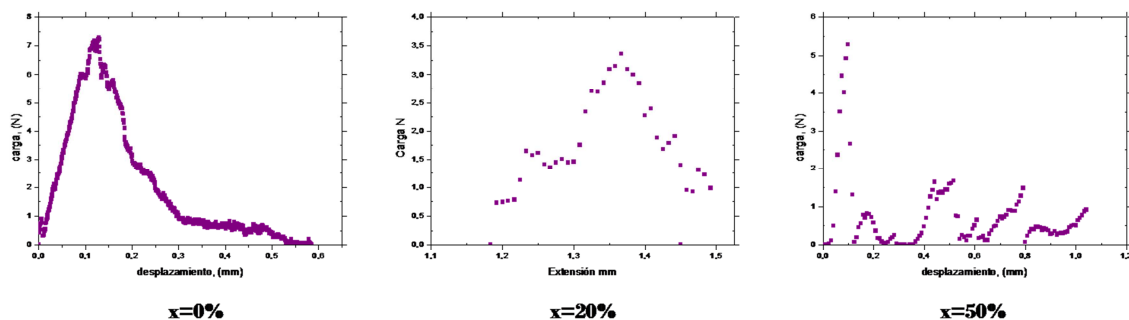


Fig. 3.19: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de compresión uniaxial en andamiajes depositados con punta púrpura ($510 \mu\text{m}$), separación entre barras de una misma capa de dos veces el diámetro, 20 % de solapamiento entre capas adyacentes y desplazamiento entre capas del mismo tipo indicado.

En figura 3.20, se muestran microfografías tomadas *in situ* durante el ensayo de compresión de andamiajes con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$ y desplazamiento entre capas del mismo tipo igual a 0% y 50%. De acuerdo con las microfografías de la figura 3.17 la localización de la fractura depende del desplazamiento entre capas. Así para estructuras ($d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$) sin desplazamiento entre capas (figura 3.20(a)) la fractura se localiza en los segmentos libres de apoyo cerca de los contactos con los cilindros de las capas adyacentes. Por el contrario para un desplazamiento entre capas del 50 % (figura 3.20(b)) la fractura se produce por flexión y se localiza en las

superficies de las barras opuestas a los contactos con los cilindros de capas adyacentes.

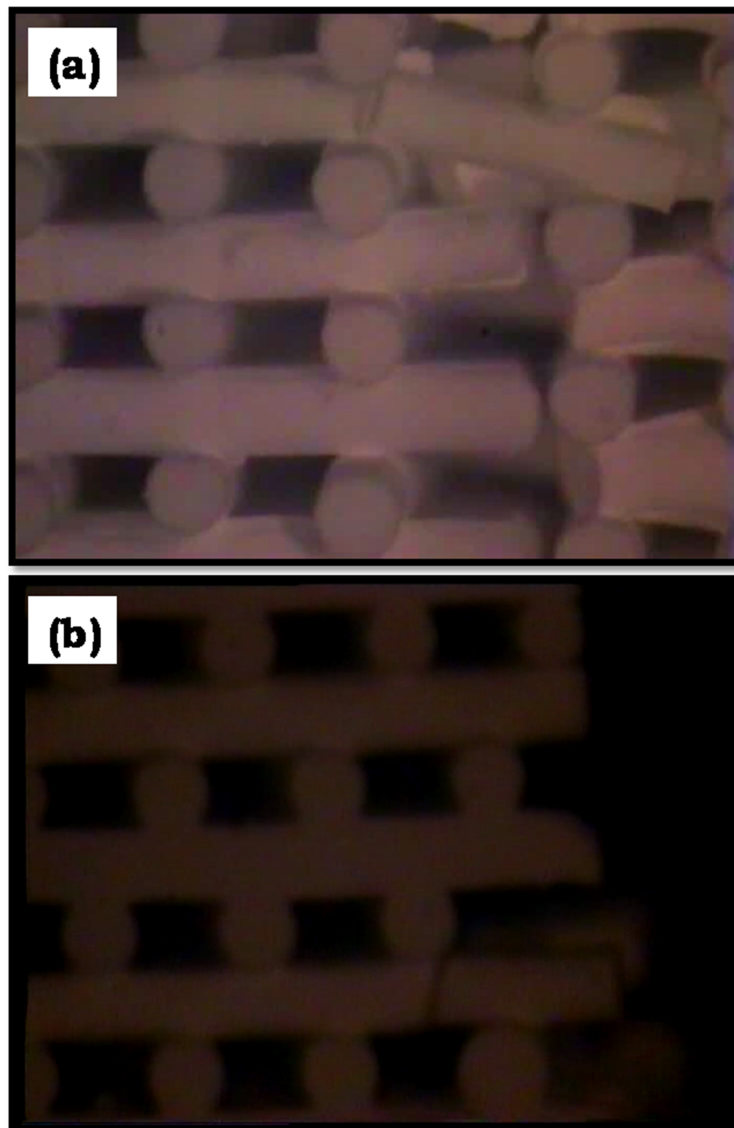


Fig. 3.20: Micrografías in situ mostrando el modo de fractura durante un ensayo de compresión de andamiajes con un desplazamiento entre capas del mismo tipo igual a 0% (a) y 50% (b).

Estos resultados están en buen acuerdo con el campo de tensiones en la estructura obtenido mediante simulación numérica, que se muestra en la figura 3.21 [30].

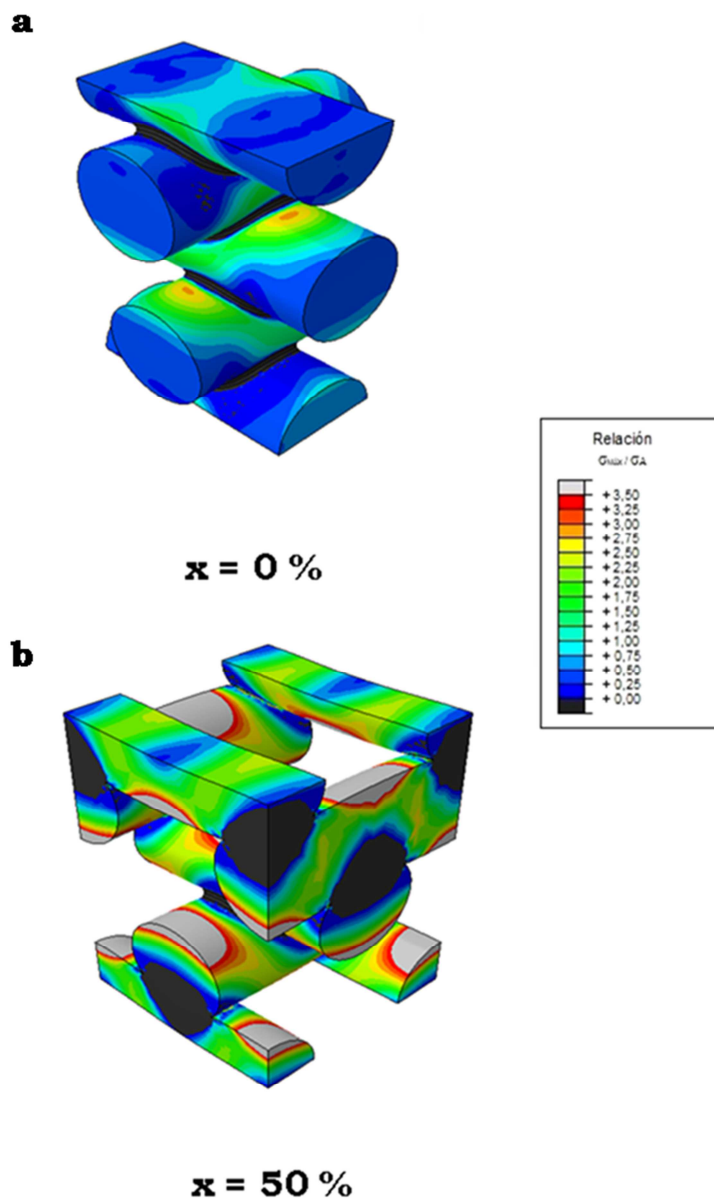


Fig. 3.21: Contornos obtenidos mediante simulación numérica (FEM) de la tensión de tracción máxima normalizada por la tensión aplicada en estructuras porosas de β -TCP (a) sin desplazamiento entre capas ($x = 0\%$) y (b) con un desplazamiento del 50 % ($x = 50\%$) [30].

Efectivamente, de acuerdo con los contornos de la tensión de tracción máxima en la estructura (figura 3.21), a medida que aumenta el desplazamiento entre capas del mismo tipo la posición de los máximos se desplaza desde las uniones entre cilindros de capas adyacentes a posiciones localizadas bajo los contactos con capas adyacentes, de forma que para un 50 % de desplazamiento el campo de tensiones en los segmentos libres de apoyo de los cilindros se asemeja al de una barra sometida a flexión en 3 puntos. Además, al aumentar el desplazamiento entre capas también aumenta la intensidad de

las tensiones en toda la estructura. El aumento del máximo de la tensión máxima de tracción al aumentar el desplazamiento (figura 3.18) se traduce en una disminución de la resistencia a compresión como puede observarse en la figura 3.22, en la que se muestra, en función del desplazamiento entre capas, la resistencia a compresión de andamiajes con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$. Como puede apreciarse, al aumentar el desplazamiento entre capas, la resistencia del material cae con la excepción del desplazamiento del 50% que proporciona una resistencia superior a la correspondiente al desplazamiento del 40%.

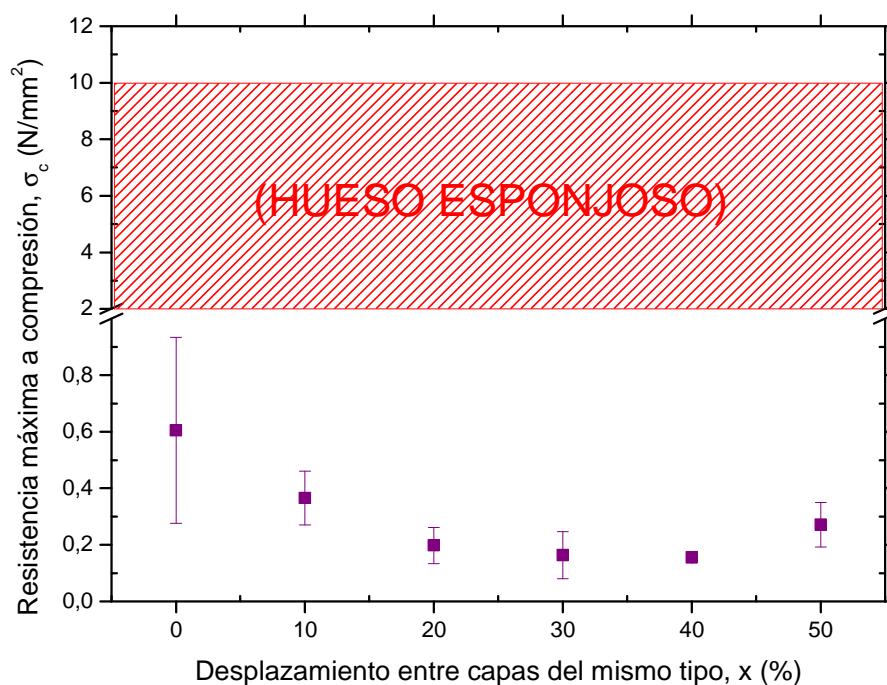


Fig. 3.22: Resistencia a compresión frente al desplazamiento entre capas del mismo tipo para estructuras porosas de β -TCP con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$. La franja representa la resistencia a compresión del hueso esponjoso.

Este comportamiento está en buen acuerdo con los resultados de FEM que predicen resistencias a compresión mínimas para valores de desplazamiento intermedios y el máximo de resistencia para desplazamientos nulos (figura 3.23) [30]. Por consiguiente, introducir desplazamientos como los analizados en este trabajo es nefasto para la resistencia a compresión, debido a la introducción de una componente extra de flexión en las barras, que hace aumentar la intensidad de las tensiones en la estructura.

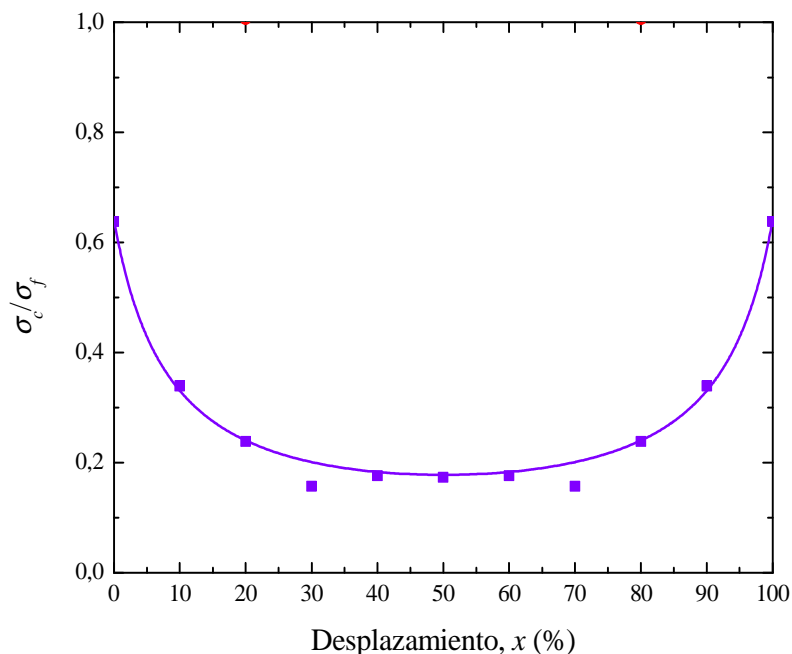


Fig. 3.23: Razón entre la resistencia a compresión de la estructura y la resistencia intrínseca de las barras frente a desplazamiento entre capas del mismo tipo. Los resultados se han obtenido mediante simulación numérica [29].

En cualquier caso, incluso el más resistente de los andamiajes fabricados, el correspondiente a un valor de $x = 0\%$, presenta una resistencia a compresión considerablemente inferior a los valores de resistencia típicamente citados para el hueso esponjoso (figura 3.22).

III.2.3. Módulo elástico de andamiajes de β -TCP

El efecto de las variables geométricas de la estructura (d/s , α y x) en el módulo de Young de andamiajes de β -TCP se muestra en la figura 4.24. De acuerdo con los resultados obtenidos, al disminuir la razón d/s disminuye el módulo elástico de la estructura. Al igual que ocurre con la resistencia a compresión (sección IV.2.2), este efecto es debido al aumento de porosidad asociado a la disminución de d/s . Por otra parte, cuanto mayor es el solapamiento entre capas, mayor es el módulo elástico de la estructura debido a la reducción de la porosidad y al aumento de la sección de contacto entre barras de capas adyacentes, que supone un aumento de la sección de las columnas que soportan la carga aplicada. Por último, el desplazamiento entre capas del mismo tipo disminuye el módulo elástico de la estructura, debido a que los

pilares paralelos a la dirección de aplicación de la carga, que se forman en las zonas de contacto entre cilindros de capas adyacentes en las estructuras sin desplazamiento, se pierden al desplazar las capas.

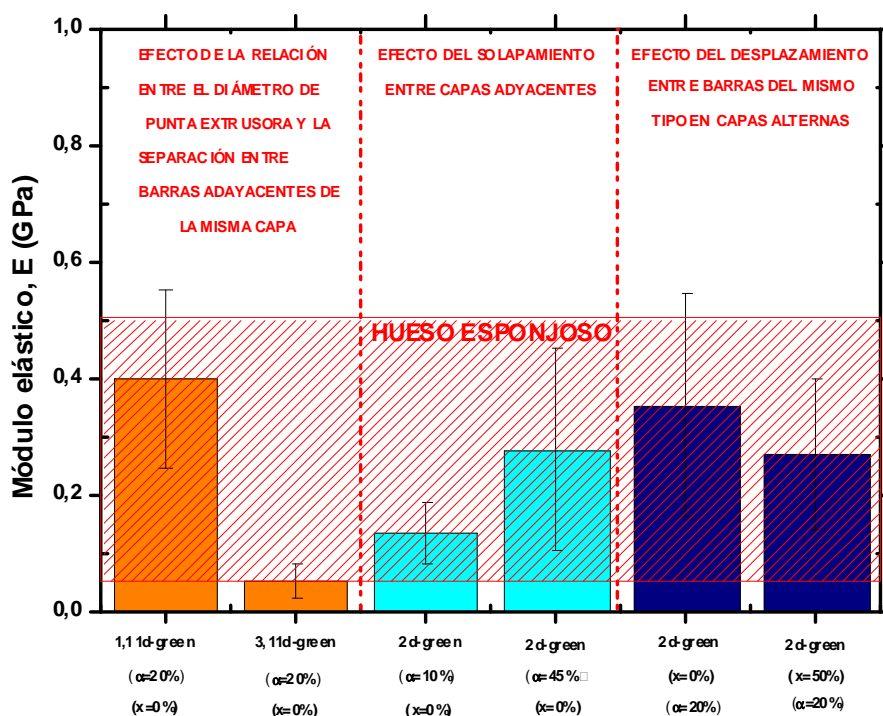


Fig. 3.24: Representación gráfica del módulo elástico obtenido mediante ensayos de flexión en cuatro puntos de estructuras de β -TCP para los valores de las variables geométricas indicados. La franja representa el rango de valores típicos del hueso esponjoso.

De acuerdo con los resultados de la figura 3.24, todos los andamiajes analizados presentan valores de módulo elástico dentro del rango de valores encontrados en la literatura para el hueso esponjoso [31].

En resumen, a la vista de los resultados obtenidos, para maximizar tanto la resistencia a compresión como el módulo elástico de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado es necesario evitar los desplazamientos entre capas del mismo tipo, disminuir la distancia entre barras de una misma capa y aumentar el solapamiento entre capas adyacentes. Obviamente, si se pretenden utilizar estos andamiajes para regeneración de tejido óseo, los dos últimos requisitos están limitados por la necesidad de mantener el tamaño de poros necesario para que se produzca la penetración celular tras su implantación.

III.3. CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS HÍBRIDAS β -TCP/PLA

En este apartado, se presentan y analizan los resultados correspondientes al estudio realizado en estructuras híbridas constituidas por un esqueleto de β -TCP, fabricado mediante moldeo robotizado, infiltrado con PLA. En primer lugar, se identifica el proceso de infiltración óptimo mediante el análisis de los resultados de la caracterización microestructural de muestras obtenidas siguiendo los diferentes procedimientos descritos en el capítulo III. A continuación, se presentan los resultados de las medidas de las variables geométricas de la estructura y densidad. Finalmente, se incluye la evolución de la resistencia a compresión de los materiales híbridos con el desplazamiento entre capas del mismo tipo de la estructura cerámica.

III.3.1. Optimización del proceso de infiltración

Como se ha comentado en el capítulo II, se han probado una serie de procedimientos para obtener las condiciones que permiten rellenar completamente los poros de la estructura de β -TCP con PLA. Estas pruebas se han realizado en estructuras con un 50% de desplazamiento entre capas del mismo tipo, ya que al ser las que tienen las conexiones entre los macroporos más tortuosas son el caso más desfavorable.

Como se ha comentado anteriormente (sección II.3), se han probado dos procedimientos para infiltrar las estructuras porosas mediante inmersión en el polímero fundido: “infiltración normal” e “infiltración con pre-infiltración”. En relación al primero de estos métodos, se han probado temperaturas comprendidas entre 225-230°C durante dos o tres horas a bajo vacío (0,05 o 0,09 MPa de presión) (tabla 2.11). En la figura 3.25 se muestran micrografías ópticas de la superficie de corte de algunas de las estructuras híbridas fabricadas.

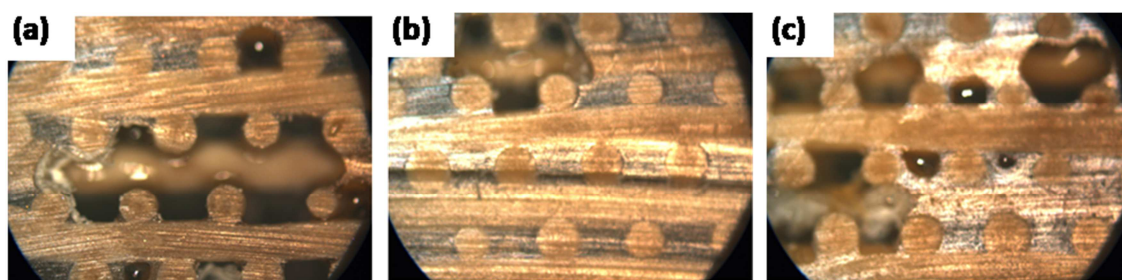


Fig. 3.25 Andamiajes infiltrados por el procedimiento “infiltración normal”. Las condiciones utilizadas son a) 227°C, 2h y 0,05MPa de presión, b) 225°C, 3h y 0,05MPa de presión y c) 227°C, 3h y 0,09MPa de presión.

Como se aprecia en las micrografías, tras la infiltración aún quedan macroporos sin infiltrar, principalmente en la región central de la probeta, por tanto las condiciones probadas no son adecuadas. Además, cabe añadir que el polímero presenta un color marrón, lo que indica que se ha degradado, bien porque la temperatura es alta o porque el tiempo de permanencia a esa temperatura es demasiado elevado. En general en las piezas infiltradas bajo presión de 0,09 MPa se observa un menor número de macroporos sin llenar de polímero, debido a que cuanto más alto sea el vacío más fácil resulta eliminar las bolsas de aire de los macroporos del interior de los andamiajes, lo que favorece la infiltración. Para conseguir el llenado de todos los poros sería necesario disminuir aún más la viscosidad del polímero, es decir, realizar el proceso a una temperatura más elevada. Sin embargo, esta solución no es factible ya que el fabricante recomienda no utilizar el PLA a temperaturas superiores a 230 °C.

En relación al proceso de “infiltración con pre-infiltración”, tras introducir el andamiaje en una disolución de PLA en cloroformo (y eliminar posteriormente el cloroformo), se añaden polvos de PLA y se eleva la temperatura para fundir el polímero. Las temperaturas y tiempos utilizados se incluyen en la tabla 2.12. En la figura 3.26 se muestran micrografías ópticas de la superficie de corte de algunas de las estructuras híbridas obtenidas. La pre-infiltración de la estructura favorece el llenado de los poros (comparar figuras 3.25 y 3.26), aunque aún quedan algunos microporos sin llenar.

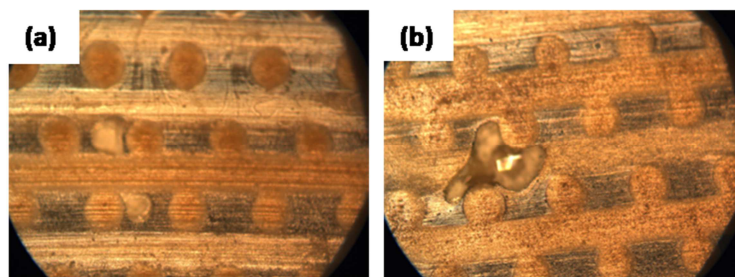


Fig. 3.26 Andamiajes infiltrados por el procedimiento "infiltración con pre-infiltración". Las condiciones utilizadas son a) 61°C durante 1h en la pre-infiltración y 228°C, 1.75h y 0,09MPa de presión y b) 35°C durante 50 min en la pre-infiltración y 227°C, 2h y 0,09MPa de presión.

De todos los procedimientos probados, el que ha dado lugar a un mejor llenado de los macroporos consiste en realizar una pre-infiltración en la disolución de PLA en cloroformo a 35°C seguida de inmersión en PLA fundido a 227°C durante 2 horas y en vacío de 0,09 MPa (figura 3.26(b)). Por ello, ese es el procedimiento utilizado para fabricar las muestras estudiadas en este trabajo.

III.3.2. Caracterización microestructural

En la figura 3.27, se muestra una micrografía óptica de la superficie de corte perpendicular al plano de impresión de una estructura híbrida β -TCP/PLA con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$, $\alpha = 20\%$ y desplazamiento entre capas del mismo tipo igual al 50%.

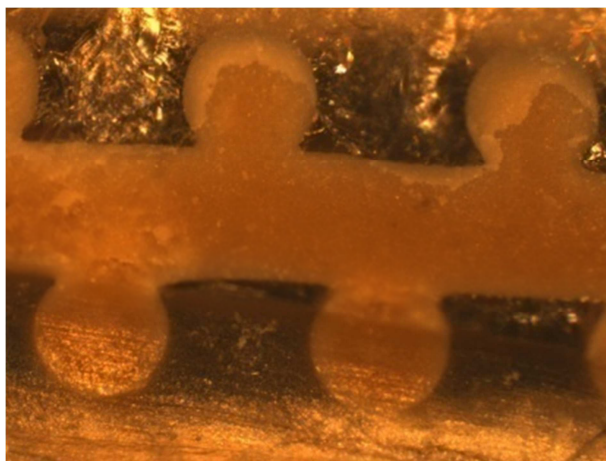


Fig. 3.27 Estructura híbrida β -TCP/PLA con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $\alpha = 20\%$ y 50% de desplazamiento entre capas del mismo tipo.

Los resultados de las medidas de las dimensiones geométricas de los andamiajes, realizadas utilizando micrografías como la mostrada en la figura 3.27, se muestran en la tabla 3.5 para estructuras con valores de desplazamiento entre capas igual a 0, 20 y 50 %.

Tabla 3.5: Valores de las variables geométricas utilizados en el diseño de los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado y valores reales.

Valor de diseño				Valor real			
d (μm)	x (%)	α (%)	s (μm)	d (μm)	x (%)	α (%)	s (μm)
510	0	20	1020	448 ± 14	0	15 ± 3	908 ± 20
	20				16 ± 2		
	50				46 ± 1		

Las dimensiones reales difieren de las variables de diseño utilizadas en la deposición del andamiaje cerámico, ya que, como se ha mencionado previamente, las estructuras porosas sufren una contracción de entre un 10 y un 20 % durante el proceso de secado y sinterización.

En la tabla 3.6 se incluyen, para los tres valores de desplazamiento entre capas estudiados, los valores de densidad de estructuras híbridas β -TCP/PLA y de estructuras porosas de β -TCP.

Tabla 3.6: Densidad en g/cm^3 de estructuras porosas de β -TCP e híbridas β -TCP/PLA para los valores de desplazamiento entre capas del mismo tipo indicados.

	0%	20%	50%
β -TCP	0,63 ± 0,05	0,68 ± 0,04	0,66 ± 0,03
β -TCP/PLA	1,53 ± 0,08	1,54 ± 0,01	1,62 ± 0,02

Obviamente, la densidad no depende del desplazamiento entre capas del mismo tipo en el esqueleto cerámico. De acuerdo con los datos de la tabla 4.4, la infiltración con PLA aumenta la densidad de las estructuras a más del doble de su valor inicial.

III.3.3. Efecto del desplazamiento entre capas del mismo tipo en la resistencia a compresión de estructuras híbridas β -TCP/PLA.

En la figura 3.28 se muestran ejemplos de curvas *carga-desplazamiento* correspondientes a ensayos de compresión uniaxial de estructuras híbridas β -TCP/PLA con $d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$, $\alpha = 20\%$ y los valores de desplazamiento entre capas del mismo tipo indicados. A diferencia de lo que ocurre en las estructuras sin infiltrar (figura 3.19), en las estructuras infiltradas la carga no cae a cero tras alcanzar el valor máximo.

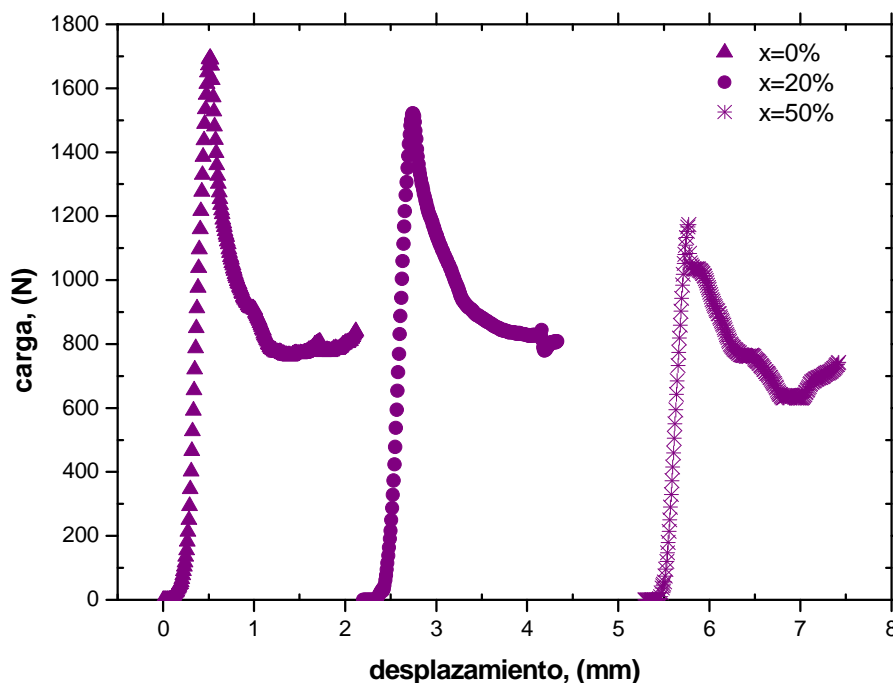


Fig. 3.28: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en ensayos de compresión uniaxial en estructuras híbridas β -TCP/PLA, en los que la estructura cerámica ha sido depositada con punta púrpura ($510 \mu\text{m}$), separación entre barras de una misma capa de dos veces el diámetro, 20 % de solapamiento entre capas adyacentes y desplazamiento entre capas del mismo tipo indicado.

En el caso de los biomateriales compuestos, inicialmente la carga es soportada principalmente por la estructura cerámica, que se deforma elásticamente. Cuando se alcanza una determinada deformación, se observa una disminución de la carga aplicada debido a la aparición de fisuras en las barras cerámicas. Sin embargo, la fase dúctil proporciona una unión efectiva entre las barras fracturadas y soporta la carga aplicada, de forma que el compuesto

cerámico/polímero, a pesar de la fractura de la estructura cerámica, es capaz de retener cierta integridad mecánica, que se sitúa cercana al 50% del valor de la carga máxima soportada. Por ello, como se observa en la fotografía de la figura 3.29, no se produce el colapso de la estructura híbrida (comparar con la figura 3.13).

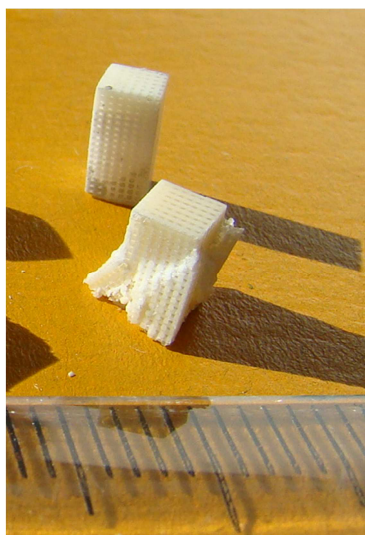


Fig. 3.29: Estructura híbrida β -TCP/PLA antes y después de la realización del ensayo de compresión uniaxial.

De las curvas de la figura 3.25 se intuye que la resistencia a compresión de las estructuras infiltradas disminuye con el desplazamiento entre capas del mismo tipo, como efectivamente se observa en la figura 3.30. Si se comparan estos valores con los correspondientes a estructuras sin infiltrar (también incluidos en la figura 3.30), se observa que la infiltración con PLA produce un aumento de dos órdenes de magnitud en los valores de resistencia a compresión para todos los desplazamientos. De hecho, la resistencia a compresión de las estructuras híbridas β -TCP/PLA es considerablemente superior a los valores correspondientes al hueso esponjoso.

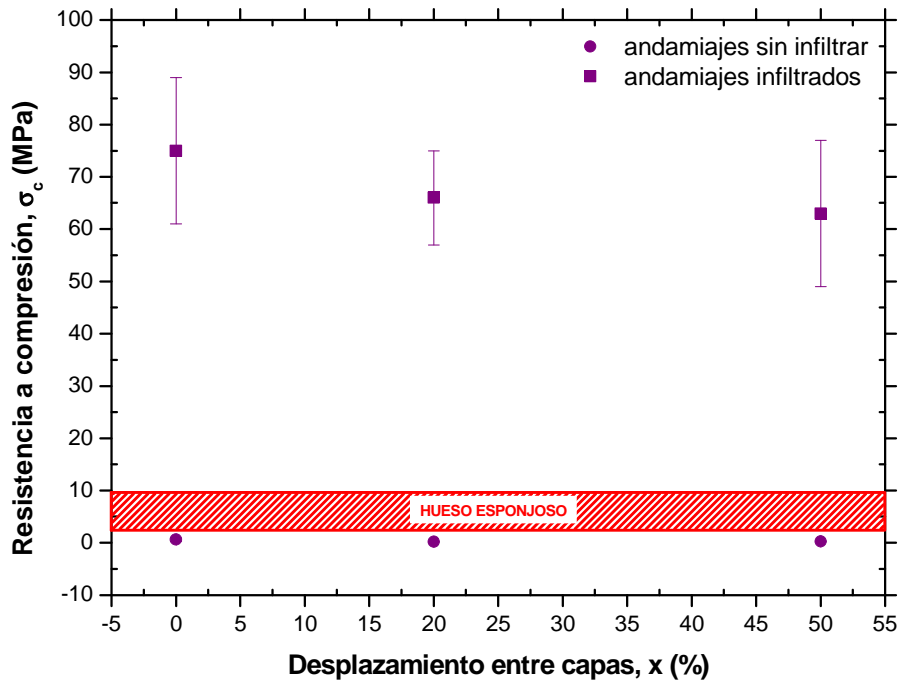


Fig. 3.30: Resistencia a compresión de estructuras híbridas β -TCP/PLA frente al desplazamiento entre capas del mismo tipo ($d = 510 \mu\text{m}$, $s = 2d$ y $u = 20\%$). Se han incluido también los valores correspondientes a las estructuras porosas β -TCP de la Figura 4.19. La franja representa la resistencia a compresión del hueso esponjoso.

La mayor resistencia a compresión de las estructuras infiltradas respecto de las estructuras sin infiltrar es debida a la contribución de dos mecanismos de refuerzo [32]:

Sellado de defectos precursores (defect healing).

El polímero penetra en los defectos precursores de la fractura, es decir, en los poros y microgrietas localizados en la superficie de las barras de β -TCP, proporcionando una unión entre las paredes de los defectos. De esta forma, durante los ensayos de compresión, el polímero dificulta la separación de las paredes de los defectos pre-cursoros aumentando la tensión necesaria para el inicio de las fisuras y por tanto la resistencia a la fractura efectiva de las barras. En principio cabe esperar que la contribución de este mecanismo a la mejora de las propiedades mecánicas de las estructuras infiltradas dependa de las propiedades mecánicas del polímero y de la calidad de la unión cerámico/polímero.

Apantallamiento de tensiones (stress shielding).

El polímero localizado en los macroporos de las estructuras cerámicas ofrece, aunque sea mínima, cierta resistencia a la deformación por lo que soporta parte de la carga aplicada. Por consiguiente, la magnitud de las tensiones en las barras cerámicas para una carga dada disminuye. Por tanto, teniendo en cuenta que las fisuras se inician cuando la tensión en los defectos precursores alcanza la resistencia a fractura del β -TCP, para que se produzca la fractura de las barras cerámicas es necesario aplicar mayores cargas en las estructuras infiltradas que en aquellas que se encuentran sin infiltrar. Obviamente, el valor de la tensión máxima soportada por la estructura dependerá de las propiedades mecánicas del polímero, principalmente de su módulo elástico.

En relación a los modos de daño en las estructuras infiltradas, como se observa en las micrografías ópticas de la figura 3.28, son similares a los descritos para los andamiajes sin infiltrar (mirar figura 3.17). En las estructuras de β -TCP/PLA sin desplazamiento entre capas las fisuras se inician en las barras de β -TCP cerca de los puntos de contacto con las barras de las capas adyacentes, como puede observarse en la figura 4.28(a) obtenida mediante observación *in situ* durante el ensayo de compresión. El desplazamiento entre capas modifica el modo de daño de forma que la fractura se produce por flexión y está localizada en las superficies opuestas a los contactos entre cilindros, como puede observarse en la micrografía de la figura 3.28(b) correspondiente a una estructura de β -TCP/PLA con 50 % de desplazamiento entre capas.

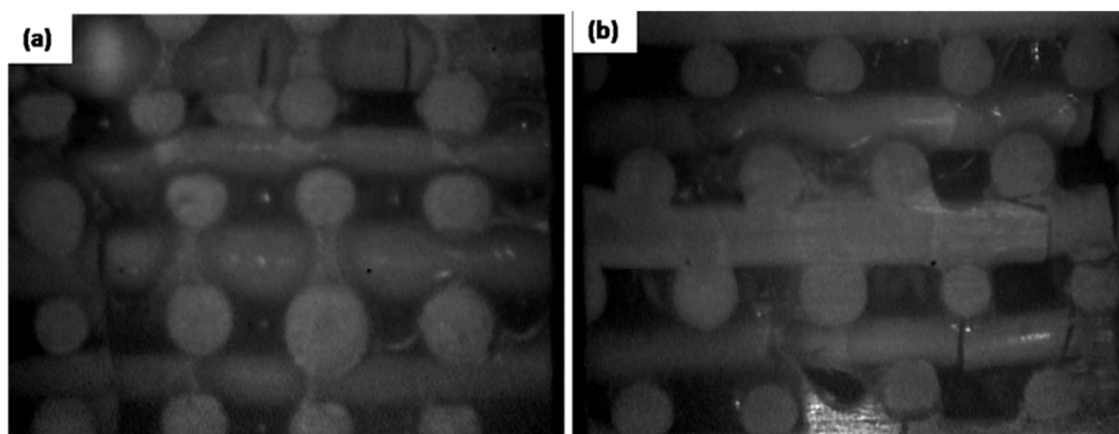


Fig. 3.31: Micrografías *in situ* mostrando el modo de fractura durante un ensayo de compresión uniaxial de estructuras híbridas β -TCP/PLA con un desplazamiento entre capas del mismo tipo igual a 0% (a) y 50% (b).

No obstante, conviene mencionar que la infiltración con PLA realizada fue imperfecta, quedando sin infiltrar algunos macroporos de la estructura (figura 3.26(b)) y también parte de la microporosidad interna de las barras, como se observa en la figura 3.29. Efectivamente, la diferencia de contraste en la sección transversal de las barras infiltradas de la micrografía de la figura 3.32 revela que los microporos localizados en el interior de las barras no han sido llenados por el polímero. Por este motivo, en algunos casos la propagación de las fisuras se produce a través del interior de las barras cerámicas, como puede observarse en la micrografía de la figura 3.33 en la que se muestra la localización de la fractura en una estructura híbrida β -TCP/PLA sin desplazamiento entre capas del mismo tipo.

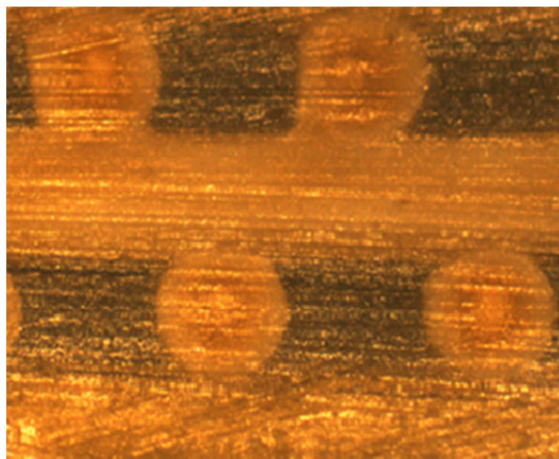


Fig. 3.32 Andamiaje con un 50% de desplazamiento entre capas del mismo tipo infiltrado por el procedimiento "infiltración con pre-infiltración" en el que se aprecia que el polímero no ha llenado los microporos del interior de las barras cerámicas.

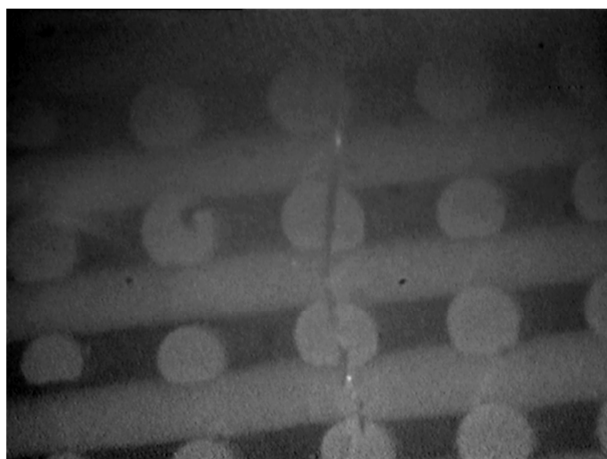


Fig. 3.33: Micrografía in situ mostrando el modo de fractura durante un ensayo de compresión uniaxial de una estructura híbrida β -TCP/PLA sin desplazamiento entre capas del mismo tipo. La fractura se produce a través de las barras cerámicas debido a la presencia de microporos sin infiltrar en el interior de las barras.

Salvo en los casos en los que la localización de la fractura está determinada por la defectuosa infiltración de las barras cerámicas, la localización del daño está en buen acuerdo con resultados obtenidos mediante elementos finitos. Efectivamente, al igual que en las estructuras sin infiltrar (figura 3.21), en las estructuras híbridas, al desplazar las capas del mismo tipo aparecen tensiones de flexión en las barras que tienden a trasladar la posición del máximo de tensiones desde cerca de la intersección entre cilindros hasta el centro de las superficie libre de las barras, bajo el contacto con cilindros de la capa adyacente (figura 3.34) [30].

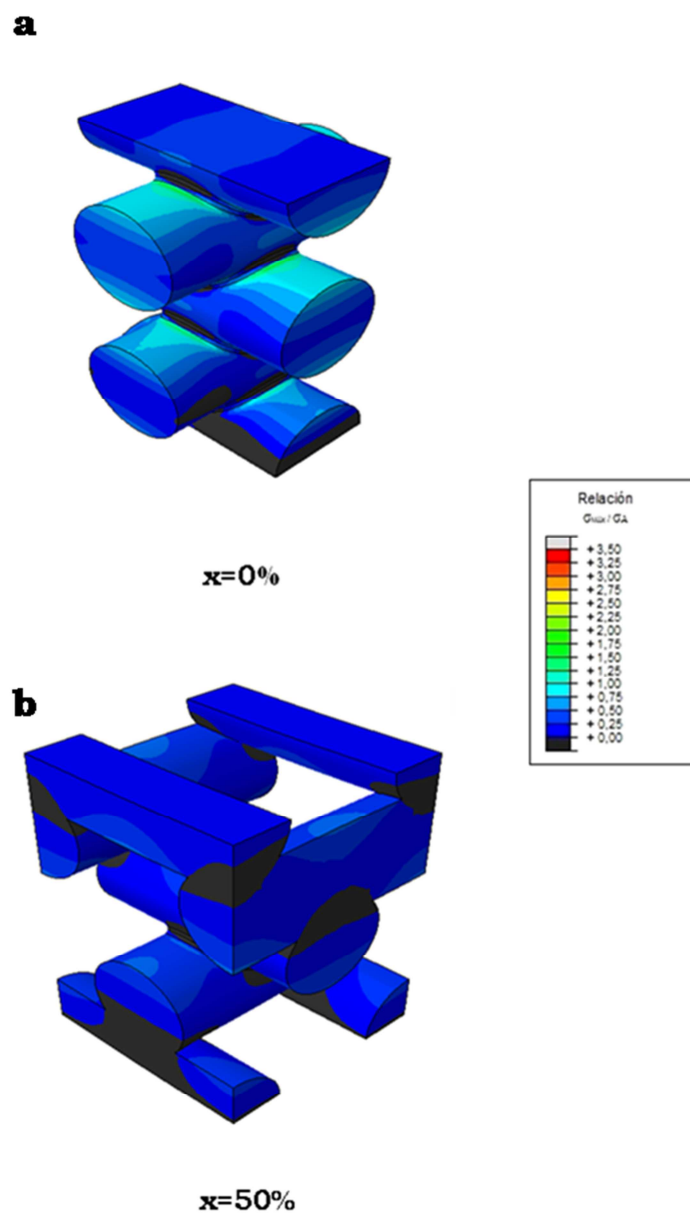


Fig. 3.34: Contornos obtenidos mediante simulación numérica (FEM) de la tensión de tracción máxima normalizada por la tensión aplicada en el esqueleto cerámico de estructuras híbridas β -TCP/PLA sin desplazamiento entre capas ($x = 0\%$) y con un desplazamiento del 50 % ($x = 50\%$) [30].

Si se comparan los contornos de la máxima tensión de tracción en las estructuras híbridas β -TCP/PLA (figura 3.34) con los de las correspondientes estructuras porosas β -TCP (figura 3.21) se observa una disminución de los valores máximos tras la infiltración con PLA. Esto es debido al mecanismo de refuerzo “apantallamiento de tensiones” analizado anteriormente.

En base a los resultados obtenidos, los materiales más resistentes de todos los fabricados en este trabajo son las estructuras híbridas β -TCP/PLA, que superan la resistencia a compresión del hueso esponjoso, y dentro de ellas aquellas en cuyo esqueleto cerámico no hay desplazamiento entre capas del mismo tipo.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS
PRESTACIONES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS
POROSAS CERÁMICAS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS
INTERPENETRADAS CERÁMICO/POLÍMERO
FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO ROBOTIZADO

Carolina Godoy Romero

En este trabajo se han fabricado andamiajes porosos de β -fosfato tricálcico (β -TCP) con arquitectura de poros controlada mediante moldeo robotizado, una técnica de manufacturación aditiva que permite construir capa a capa complejas estructuras 3D mediante la extrusión a través de una punta inyectora de una suspensión coloidal altamente concentrada del polvo cerámico en agua. Concretamente, los andamiajes fabricados están constituidos por capas de barras paralelas, siendo las barras de una capa determinada perpendiculares a las barras de las capas adyacentes. Con el objetivo de determinar la configuración geométrica que optimice las prestaciones mecánicas del andamiaje, se ha estudiado el efecto de las variables geométricas de la estructura (diámetro de las barras, separación entre barras de una misma capa, solapamiento entre capas adyacentes y desplazamiento entre capas del mismo tipo) en el módulo elástico y la resistencia a compresión del andamiaje. También se ha determinado la resistencia a flexión de barras de β -TCP idénticas a las que constituyen los andamiajes fabricados mediante moldeo robotizado. La evolución de resistencia intrínseca de las barras con el diámetro de la punta inyectora ha permitido justificar el comportamiento mecánico de los andamiajes. Por último, se ha determinado la mejora de propiedades mecánicas que se obtiene mediante la infiltración de la estructura con un polímero biodegradable (ácido poliláctico, PLA).

Las conclusiones más relevantes que se derivan de este estudio son las siguientes:

En relación al estudio sobre barras de β -TCP:

1- La densidad de las barras de β -TCP no depende del diámetro de la barra, encontrándose para los cuatro diámetros estudiados densidades aproximadamente igual al 70% de la densidad teórica. La escasa densificación de las barras es consecuencia de la baja temperatura de sinterización utilizada, que se ha elegido por debajo de la temperatura de transformación $\beta \leftrightarrow \alpha$ (1125 °C), para evitar la aparición de microfisuras que resultan de las variaciones de volumen asociadas a la transformación reversible.

2- La resistencia a flexión de las barras de β -TCP, contrariamente a lo esperable en muestras cerámicas densas, no depende del diámetro de la barra. Esto es probablemente debido a que, como consecuencia de la pobre

sinterización, la porosidad de las barras es tan elevada que para todos los diámetros evaluados, la región sometida a tracción contiene una muestra completamente representativa de la población de defectos. Una explicación alternativa es que la elevada porosidad produce una redistribución de las tensiones en la microestructura, por igual entre las diferentes paredes (*struts*) de los microporos de forma que, al igual que sucede en materiales compuestos reforzados con fibras, la resistencia del material es independiente del tamaño, siempre que el número de fibras o *struts* sea suficientemente elevado...

En relación al estudio sobre andamiajes de β -TCP:

3- Todos los andamiajes de β -TCP fabricados presentan una elevada porosidad que resulta de sumar la macroporosidad diseñada y de la microporosidad interior a las barras que constituyen la estructura. La densidad de los andamiajes fabricados aumenta con el solapamiento entre capas adyacentes y con la razón entre el diámetro de las barras y la distancia entre barras de una misma capa, debido a la reducción de la macroporosidad, y no depende del desplazamiento entre capas del mismo tipo.

4- La resistencia a compresión de los andamiajes de β -TCP no depende del diámetro de las barras, salvo a través de la razón d/s , debido a que, para la temperatura de sinterización utilizada la resistencia intrínseca de las barras es independiente de su diámetro. La resistencia a compresión de los andamiajes de β -TCP aumenta con la razón d/s , debido a la disminución de la macroporosidad. La dependencia de la resistencia con la razón d/s , está en buen acuerdo con el comportamiento propuesto en la literatura para estructuras celulares abiertas.

5- Debido a la reducción de porosidad y al aumento del área de contacto entre los cilindros de capas adyacentes, la resistencia a compresión de los andamiajes de β -TCP aumenta con el solapamiento entre capas, α . Cuando el solapamiento es bajo la resistencia aumenta de acuerdo con la expresión potencial propuesta en la literatura para estructuras celulares abiertas, mientras que para solapamientos elevados el aumento se produce más lentamente, de forma proporcional al solapamiento. El solapamiento entre capas también afecta al modo de daño bajo tensiones de compresión, en buen acuerdo con resultados de simulaciones numéricas realizadas mediante elementos finitos. Efectivamente, para solapamientos bajos la fractura se

produce bajo los puntos de apoyo entre barras de capas adyacentes debido al efecto de la compresión diametral de las barras, mientras que para solapamientos elevados se produce en los segmentos libres de apoyo de las barras, próximos a los contactos con las barras de capas adyacentes.

6- La resistencia a compresión de los andamiajes de β -TCP disminuye al aumentar el desplazamiento entre capas del mismo tipo, debido a la introducción de una componente extra de flexión en las barras, que hace aumentar la intensidad de las tensiones en la estructura. El desplazamiento modifica el modo de daño de forma que para estructuras con un 50 % de desplazamiento la fractura está localizada en las superficies opuestas a los contactos entre barras. Esto es debido a que las tensiones de flexión en las barras tienden a desplazar la posición del máximo de tensiones desde cerca de la intersección entre cilindros hasta el centro de las superficies libres de las barras, de acuerdo con los resultados de simulación numérica.

7- Prácticamente todos los andamiajes de β -TCP fabricados este trabajo presentan valores de resistencia a compresión considerablemente inferiores a los correspondientes al hueso esponjoso (2-10 MPa), debido a la elevada porosidad de los andamiajes y a la pobre resistencia intrínseca de las barras que los constituyen.

8- El módulo elástico de los andamiajes de β -TCP disminuye: i) al disminuir la razón d/s debido al aumento de porosidad asociado, ii) al reducir el solapamiento entre capas adyacentes, debido al aumento de la porosidad y la disminución de la sección de contacto entre las barras de capas adyacentes y iii) al aumentar el desplazamiento entre capas del mismo tipo, debido a que se pierden los pilares continuos que se forman en las zonas de contacto entre cilindros de capas adyacentes en las estructuras sin desplazamiento. En todos los casos, los valores del módulo elástico de los andamiajes de β -TCP se encuentran dentro del rango de valores típicos del hueso esponjoso (0,05-0,5 MPa).

En relación al estudio sobre estructuras híbridas de β -TCP/PLA con diferentes valores de desplazamiento entre capas del mismo tipo:

9- Al igual que ocurre con los andamiajes de β -TCP, la resistencia a compresión de las estructuras híbridas β -TCP/PLA disminuye con el

desplazamiento entre capas, debido a la aparición de la componente extra de flexión. Además, los modos de daño en las estructuras de β -TCP infiltradas con PLA son similares a los observados en las estructuras sin infiltrar, iniciándose la fractura cerca de las uniones entre barras para muestras sin desplazamiento y bajo los contactos entre barras para desplazamientos cercanos al 50%. Al igual que en el caso de los andamiajes de β -TCP, esto es debido a la aparición de las tensiones de flexión en las barras, de acuerdo con resultados obtenidos mediante simulación numérica.

10- Independientemente del desplazamiento, la resistencia a compresión de las estructuras híbridas es más de dos órdenes de magnitud superior a la de las estructuras sin infiltrar, debido a la contribución de dos mecanismos de refuerzo: el *sellado de defectos* y el *apantallamiento de tensiones*. Como consecuencia del refuerzo proporcionado por el polímero, la resistencia a compresión de las estructuras híbridas β -TCP/PLA es considerablemente superior al rango de valores típicos del hueso esponjoso, aunque inferior al rango correspondiente al hueso cortical (100-140 GPa).

En resumen, si el objetivo es aumentar la resistencia a compresión de los andamiajes de β -TCP, la infiltración con polímeros es más efectiva que la optimización de la arquitectura de poros. No obstante, en aquellos casos en los que sea necesario conservar una macroporosidad interconectada, para optimizar las prestaciones mecánicas del andamiaje se recomienda evitar los desplazamientos entre capas del mismo tipo y, en la medida de lo posible, disminuir la distancia entre barras de una misma capa y aumentar el solapamiento entre capas adyacentes.

REFERENCIAS

EFFECTO DE PARÁMETROS GEOMÉTRICOS EN LAS
PRESTACIONES MECÁNICAS DE ESTRUCTURAS
POROSAS CERÁMICAS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS
INTERPENETRADAS CERÁMICO/POLÍMERO
FABRICADAS MEDIANTE MOLDEO ROBOTIZADO

Carolina Godoy Romero

- [1] Piehler HR, The future of medicine: Biomaterials. MRS Bull 2000, 25:67-70.
- [2] Damien CJ, Parsons JR, Bone graft and bone graft substitutes - a review of current technology and applications. J. Appl. Biomater. 1991. 2(3):187-208.
- [3] Fu Q, Saiz E, Rahaman MN, Tomsia AP. Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and future perspectives. Mater. Sci. Eng. C, 2011; 31: 1245–1256.
- [4] Miranda P, Pajares A, Saiz E, Tomsia AP, Guiberteau F. Compressive Mechanical Properties of Calcium Phosphate Scaffolds Fabricated by Robocasting. J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2008; 85A:218–227.
- [5] Hutmacher DW. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. Biomaterials 2000; 21:2529-2543,
- [6] Sachlos E, Czernuszka JT. Making tissue engineering scaffolds work. Review on the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds. Eur Cells Mater. 2003; 5:29-40.
- [7] Cesarano III J; Segalman R, Calvert P. Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition. Ceram. Int.1998;148:94-102.
- [8] Miranda P, Saiz E, Gryn K, Tomsia AP. Sintering And Robocasting of β -Tricalcium phosphate Scaffolds for Orthopaedic Applications. Acta Biomaterialia 2006; 2:457-466.
- [9] “A Brief History of Prosthetics”, volumen 17, tema 7 (2007).
- [10] “Patología del aparato locomotor”, 4 (3): 202-207 (2006).
- [11] “Atlas de histología animal y vegetal”, http://webs.uvigo.es/mmegias/guiada_a_oseo.php
- [12] <http://mycomputer.com/2012/07/30/bonitas-fotos-microscopio>
- [13] “Physiological bases of bone regeneration I. Histology and physiology of bone tissue”. Med Oral Patol Oral Cir Bucal; 11:E47-51 (2006).

- [14] “Bioactividad de cementos fosfatos cálcicos sustituidos con estroncio y su aplicación en regeneración ósea”. ISBN: 978-84-692-1014-7. Mohammad Hamdam Ali Alkhraisat. Departamento de Estomatología III (Medicina y Cirugía Bucofacial), Facultad de odontología, Universidad complutense de Madrid (2008).
- [15] “Materiales compuestos nanoestructurados biocompatibles con matriz de hidroxiapatito”. Miriam Miranda Fernández. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo (2010).
- [16] “Physiological bases of bone regeneration II. The remodeling process”. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 11:E151-7 (2006).
- [17] Patente, “Polylactide hidrosol and articles made therefrom”, WO 2011103479 A2.
- [18] <http://fundación-enlaces.org>
- [19] www.textoscientíficos.com
- [20] <http://upcommons.upc.edu>
- [21] www.tecnologiadelosplásticos.blogspot.com
- [22] “Mechanical properties of calcium phosphate scaffolds fabricated by robocasting”. Pedro Miranda, Antonia Pajares, Eduardo Saiz, Antoni P. Tomsia, Fernando Guiberteau. InterScience (2007).
- [23] www.eis.uva.es
- [24] “Desarrollo y optimización microestructural y mecánica de andamiajes biocerámicos para ingeniería de tejido óseo fabricados mediante moldeo robotizado”. Fidel Hugo Perera Martinez (2012).
- [25] “Sintering and Robocasting of β -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications”. Pedro Miranda, Eduardo Saiz, Karol Gryn, Antoni P. Tomsia. Acta biomaterialia (2006).

- [26] “Estudio de sinterización y caracterización mecánica de materiales masivos de fosfato tricálcico”. Ana Bargón. Universidad de Extremadura (2013).
- [27] “Fracture modes under uniaxial compression in hydroxyapatite scaffolds fabricated by robocasting”. Pedro Miranda, Antonia Pajares, Eduardo Saiz, Antoni P. Tomsia, Fernando Guiberteau. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (2007) páginas 646-655.
- [28] “Cellular solids. Structure and properties” (Second edition). Lorna J. Gibson, Michael F. Ashby (1997).
- [29] “Simulación mediante elementos finitos (ABAQUS) de estructuras híbridas interpenetradas: efecto del solapamiento”. Juan Miguel Sánchez Pastor. Universidad de Extremadura (2013).
- [30] “Simulación mediante elementos finitos (ABAQUS) de estructuras híbridas interpenetradas: efecto del desplazamiento entre capas”. Javier Serrano León. Universidad de Extremadura (2013).
- [31] *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. L. L. Hench y J. R. Jones. CRC Press Book.
- [32] “Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration”. Francisco J. Martínez-Vázquez, Fidel H. Perera, Pedro Miranda, Antonia Pajares, Fernando Guiberteau. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 4361–4368.