

Tópico: 12. Biomateriales.

Estructuras de titanio porosas. Fabricación y caracterización

R.M. López P.^a, C.R. Oldani^b, L.S. Grinschpun^b, R.O. Lucci^a, C.A. Roure^a

^aDepartamento de Metalurgia, Facultad Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina

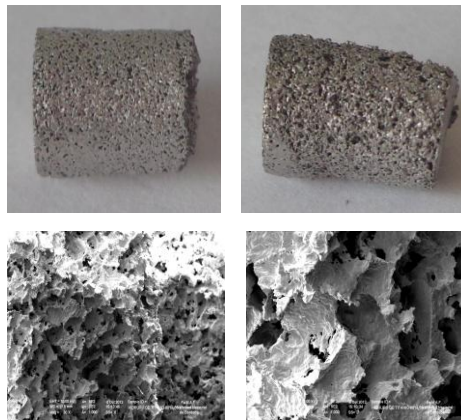
^bDepartamento Materiales, Facultad Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Velez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

Email: rogerlopez58@hotmail.com, oldani.carlos@gmail.com, lgrin.cvmt@gmail.com, robertolucci1984@gmail.com, cesararoure@hotmail.com

Preferencia de presentación (oral o póster): póster

Palabras Claves: *Titanio, Estructuras porosas, Sinterización, Pulvimetalurgia.*

Resumen Grafico:



Compactos de titanio 50 % y 72 % de porosidad (2x, 40x y 100x).

Para obtener estructuras de titanio porosas se estudió el proceso de partículas espaciadoras, que consiste en mezclar los polvos a sinterizar con un componente que volatiliza a bajas temperaturas, en este caso carbonato ácido de amonio, y que al hacerlo deja poros en la estructura. Se obtuvo porosidad abierta entre 35 % y 72 % y tamaño de poro entre 200 μm y 300 μm . Además se efectuaron estudios iniciales de fabricación de compactos de titanio con gradiente de porosidad mediante compactación secuencial

Se caracterizaron los compactos porosos obtenidos por microscopía óptica y electrónica para evaluar la microestructura y a través de ensayos de compresión para determinar los valores de límite de fluencia y módulo de elasticidad. Se determinó la influencia de los parámetros del proceso; porcentaje y granulometría de las partículas espaciadoras, presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización, sobre los valores de módulo de elasticidad, límite de fluencia y microestructura.

Los resultados indican que mediante el método estudiado es posible obtener estructuras de titanio poroso, con módulos de elasticidad y límites de fluencia, similares a los que poseen los huesos trabeculares y corticales y con una microestructura que satisface las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos que son fundamentales en la formación del tejido óseo.



Tópico: 12. Biomateriales.

Estructuras de titanio porosas. Fabricación y caracterización

R.M. López P.^a, C.R. Oldan^b, L.S. Grinschpun^b, R.O. Lucci^a, C.A. Roure^a

^aDepartamento de Metalurgia, Facultad Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina

^bDepartamento Materiales, Facultad Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Velez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

**Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: rogerlopez58@hotmail.com*

ABSTRACT

It was studied the space particles process to obtain porous titanium structures, that consist in mixing the powders to be sintered with a component that volatilizes at low temperatures. In this case it was used the acid ammonium carbonate, which leaves gaps (pores) in the structure as it sublimates. There were obtained titanium compacts with open porosity between 35 % and 72 % and pore size between 200 μm and 300 μm . Moreover, there were performed initial studies to obtain titanium compacts with porosity gradient using sequential compaction, to obtain differentiated values of the elasticity modulus between the surface and the center, comparable to those observed in bone.

The porous compacts obtained were characterized by optical and electron microscopy to evaluate the microstructure, and compression tests were performed to determine the values of yield strength and elastic modulus.

The influence of the main process parameters were determined; percentage and size of the spacer particles, compaction pressure, sintering temperature and time, the values of elasticity modulus, yield strength and microstructure. The results indicates that it is possible to adjust the values of elastic modulus and yield strength of porous titanium compacts produced, so that resemble those with both trabecular and cortical bone. Additionally, it can be adjust the porosity achieved, to the values given in the literature as such as those that meet the needs of vascularization and transport of metabolic products that are critical in the formation of bone tissue. The pore size range reached is within the recommended values for a correct integration of the porous material in the bone, allowing good cell adhesion and migration.

Keywords: Titanium, Porous Structures, Sintering, Powder Metallurgy.

RESUMEN

Para la obtención de estructuras de titanio porosas se estudió el proceso de partículas espaciadoras, que consiste en mezclar los polvos a sinterizar con un componente que volatiliza a bajas temperaturas, en este caso el carbonato ácido de amonio, y que al hacerlo deja espacios vacíos (poros) en la estructura. Se obtuvieron compactos de titanio con porosidad abierta entre 35 % y 72 % y tamaño de poro entre 200 μm y 300 μm . Además, se efectuaron estudios iniciales de fabricación de compactos de titanio con gradiente de porosidad mediante compactación secuencial, a fin de obtener valores de módulo de elasticidad diferenciado entre la superficie y el centro comparables a los que se observan en los huesos.

Se caracterizaron los compactos porosos obtenidos mediante microscopía óptica y electrónica para evaluar la microestructura y a través de ensayos de compresión para determinar los valores de límite de fluencia y módulo de elasticidad.

Se determinó la influencia de los principales parámetros del proceso; porcentaje y granulometría de las partículas espaciadoras, presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización, sobre los valores de módulo de elasticidad, límite de fluencia y microestructura. Los resultados obtenidos indican que es posible ajustar los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia de los compactos porosos de titanio producidos, de manera que se asemejen a los que poseen tanto los huesos trabeculares como corticales. Además, se pueden adecuar las porosidades alcanzadas, a los valores indicados en la bibliografía, como aquellos que satisfacen las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos que son fundamentales en la formación del tejido óseo. El rango de tamaño de poro alcanzado se encuentra dentro de los valores recomendados, para una correcta integración del material poroso con el hueso alojante ya que permiten una buena migración y adhesión celular.

Palabras Clave: Titanio, Estructuras Porosas, Sinterización, Pulvimetalurgia.

1. Introducción

Tradicionalmente, el acero inoxidable y las aleaciones base cobalto se utilizan en el campo biomédico para sustituciones de tejidos duros que han fallado. Sin embargo el módulo de elasticidad de estos materiales (de 200 a 240 GPa) es mucho mayor que el del hueso (de 10 a 30 GPa), lo que provoca el fenómeno conocido como stress-shielding (retracción ósea debido a la falta de carga sobre el hueso), que conduce al aflojamiento del implante con el tiempo y obliga a su retiro y reemplazo por uno nuevo con los riesgos que implica una nueva cirugía. El titanio y sus aleaciones, además de presentar excelente resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, tienen módulos elásticos menores en comparación a los materiales metálicos mencionados, lo que disminuye el problema de stress shielding. Sin embargo, el módulo del titanio puro (110 GPa) es todavía elevado y por lo tanto es deseable desarrollar estructuras de titanio porosas que posean módulos de elasticidad similares a los del hueso y que además, al imitar su arquitectura porosa, mejoren su oseointegración al favorecer el crecimiento de células óseas y vascularización dentro de los espacios porosos, redistribuyendo la tensión en el tejido óseo adyacente, minimizando el efecto de retracción y prolongando el tiempo de vida de la prótesis.

En la literatura existen antecedentes sobre la fabricación de compactos de titanio porosos mediante procesos pulvimetalúrgicos utilizando partículas espaciadoras, partiendo de polvos de titanio puro esféricos [1-3] o angulares [4-9]. Sin embargo, no se encontró ninguno que utilice hidruro de titanio como material de partida.

En el presente trabajo se informa sobre los resultados alcanzados en experiencias a nivel de laboratorio para la obtención de estructuras porosas de titanio de bajo módulo de elasticidad, obtenidas mediante pulvimetalurgia utilizando polvos de hidruro de titanio y carbonato ácido de amonio.

2. Experimental.

Para obtener los compactos de titanio se utilizó hidruro de titanio en polvo (proveedor Sigma Aldrich) con una pureza del 98% y tamaño de partícula menor a 43 μm . Como partículas separadoras se empleó carbonato ácido de amonio puro en polvo (proveedor Anedra), tamizado a fin de obtener dos fracciones granulométricas, una entre 250 y 350 μm y la otra entre 350 y 500 μm (que en adelante se denominan de 250 μm y 500 μm , respectivamente). La mezcla de los polvos se llevó a cabo en un mezclador de vidrio tipo Y. Se utilizaron diferentes proporciones y granulometrías de carbonato ácido de amonio para obtener distintas porosidades y tamaño de poro. La compactación uniaxial se efectuó en una matriz cilíndrica de acero de 8,3 mm de diámetro a presiones de 300 y 500 MPa. Los compactos en verde fueron sometidos a un calentamiento a una velocidad de 7° C por minuto, en vacío de 10^{-5} mm de Hg. La primera etapa de calentamiento se realizó a 200° C durante una hora para eliminar el carbonato de amonio por descomposición de acuerdo a la Ec. 1, dejando el compacto de hidruro de titanio poroso.



La segunda etapa, consistió en mantener la muestra una hora a 600° C para descomponer el hidruro de titanio y transformarlo en titanio metálico, eliminando el hidrógeno y la última a 1100 o

1300° C durante dos horas para producir la sinterización de los polvos de titanio.

A fin de obtener compactos porosos con distintas propiedades, se modificaron: en la fabricación de los compactos en verde, el porcentaje de partículas espaciadoras (carbonato ácido de amonio), el tamaño de las partículas espaciadoras (250 y 500 μm) y la presión de compactación (300 y 500 MPa), y en la etapa de sinterización se utilizaron dos temperaturas diferentes; 1100° C y 1300° C. En un grupo de muestras se modificó la porosidad agregando diferentes proporciones de espaciador (Tabla 1), manteniendo constantes la presión de compactación en 300 MPa, la temperatura de sinterización en 1300° C y la granulometría de las partículas espaciadoras en 250 μm . En otro grupo se mantuvo la porosidad en 50 % y se modificaron la presión de compactación, temperatura de sinterización y granulometría de las partículas espaciadoras, entre los valores anteriormente expuestos.

Porosidad (%)	Masa TiH_2 (g)	Masa NH_4HCO_3 (g)
0	2,35	0
35	1,53	0,28
50	1,17	0,40
61	0,94	0,48
78	0,52	0,62

Tabla 1. Masas de TiH_2 y NH_4HCO_3 requeridas para obtener muestras con porosidades de 35 % a 72 %.

Los compactos sinterizados Fig. 1, fueron caracterizados por microscopía óptica y electrónica para determinar porosidad y tamaño de poros y mediante ensayos de compresión para medir la tensión de fluencia y módulo de elasticidad.



Fig. 1. Compactos de titanio con 50 % y 72 % de porosidad (2x).

3. Resultados y Discusión.

Metalografía

En la Fig. 2 se muestran micrografías ópticas de compactos sinterizados en los que se emplearon partículas espaciadoras de 250 μm . Se observa en todos la presencia de poros grandes de 200–250 μm de diámetro y porosidad variable. En la bibliografía [10] se informa que valores de porosidad como los obtenidos, satisfacen las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos que son fundamentales en la formación del tejido óseo. Por otra parte, se indica que el rango de tamaño de poro alcanzado de 100 a 500 μm se encuentra dentro de los valores recomendados para una correcta integración del material poroso con el hueso alojante ya que permiten una buena

migración y adhesión celular [11]. En las micrografías obtenidas por microscopía electrónica (**Fig. 3**), se observa una estructura cavernosa formada por poros grandes altamente rugosos y microporos de menos de 10 μm de diámetro producidos durante la sinterización incompleta. Esta microestructura favorece la oseointegración entre el titanio y el tejido óseo.

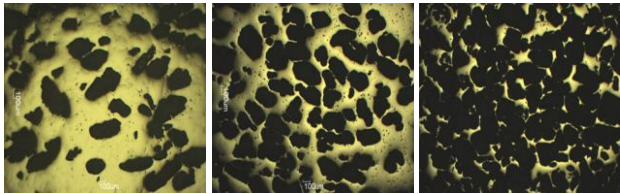


Fig. 2. Micrografías ópticas de compactos de 35 %, 50 %, y 72 % de porosidad (40X).

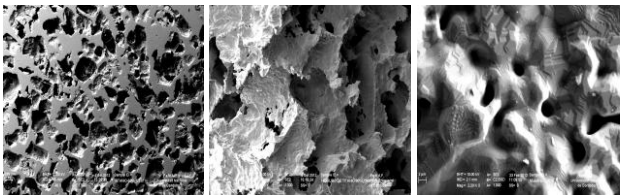


Fig. 3. Micrografías SEM de titanio con 72 % de porosidad (40X, 100X, 2200X).

Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los compactos porosos de titanio fueron estudiadas mediante ensayos de compresión. En las curvas puede observarse el comportamiento típico de los materiales metálicos porosos que presentan una deformación elástica inicial, seguida de una gran deformación plástica con suave incremento de la tensión, en la cual los poros son comprimidos y distorsionados y una etapa de densificación donde la tensión se incrementa rápidamente, lo que indica un cambio de comportamiento del material desde un estado poroso a un compacto.

Material	Porosidad (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	E (GPa)	Ref.
Compactos de titanio	35	225	13,2	Este trabajo
	50	110	6,8	
	61	45	2,4	
	72	15	0,6	
Hueso cortical	5-10	104-224	10-30	[12]
Hueso trabecular	30-95	0,1-35	0,01-3,5	[13]

Tabla 2. Comparación entre las propiedades mecánicas de compactos de titanio poroso y el hueso humano.

En la **Tabla 2**, se da un resumen de los valores de tensión de fluencia ($\sigma_{0,2}$) y módulo de elasticidad (E) de compactos porosos, que se obtuvieron al modificar la porosidad y para su comparación se incluyen los valores informados para huesos humanos. Los datos fueron obtenidos como promedio de tres ensayos cada uno, manteniendo constantes la presión de compactación en 300 MPa, la temperatura de sinterización en 1300° C y la granulometría de las partículas espaciadoras en 250 μm .

Se puede observar que los valores de módulo de elasticidad entre 0,60 y 13,2 GPa se encuentran dentro del rango de los informados para los huesos humanos. Los compactos con 50% de porosidad muestran tensión de fluencia y módulo de elasticidad similares a los del hueso cortical [12]. En tanto, los valores de límite de fluencia y módulo de elasticidad del titanio con 72% de porosidad se asemejan a los que presentan los huesos trabeculares (esponjosos) [13].

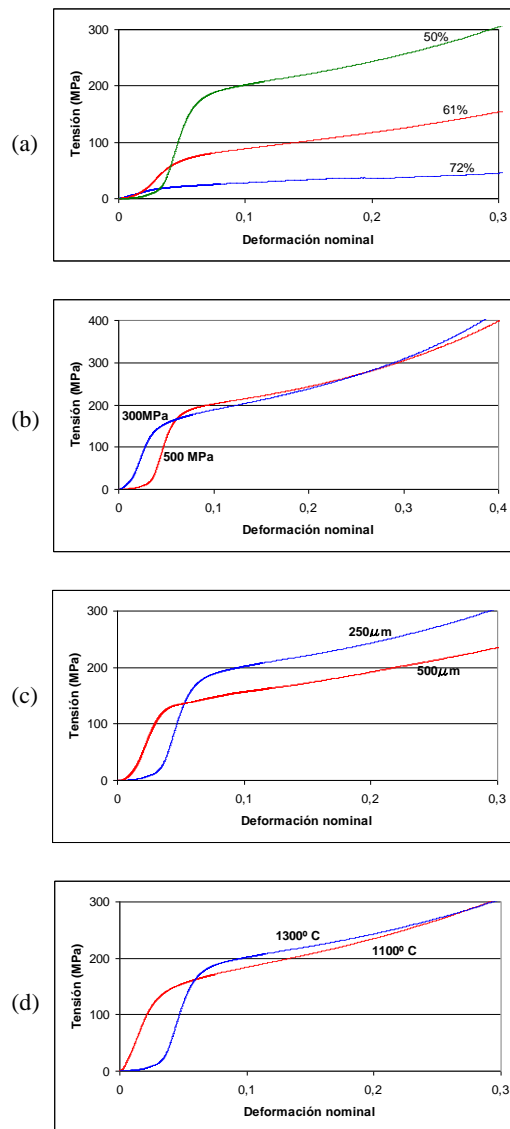


Fig. 4. Influencia de: (a) porosidad, (b) presión de compactación, (c) granulometría de las partículas espaciadoras y (d) temperatura de sinterización, sobre las propiedades mecánicas del Ti poroso.

En la **Fig. 4**, se presentan las curvas tensión vs deformación resultantes de ensayos de compresión de compactos de titanio poroso que fueron obtenidos modificando las distintas variables estudiadas. Se observa que la variable que más influye sobre el límite de fluencia y módulo de elasticidad es la porosidad. Dicha conclusión se puede extraer también a partir de la **Tabla 2**, en la que se ve que para 50 % de porosidad el límite de fluencia y módulo de elasticidad son 110 MPa y 6,8 GPa respectivamente,

mucho mayores que los obtenidos para compactos de 72 % de porosidad, 15 MPa y 0,60 GPa.

Las curvas resultantes de modificar la temperatura de sinterización, presión de compactación y granulometría de las partículas espaciadoras muestran que estas variables afectan de forma mucho menos significativa los valores medidos de tensión de fluencia y módulo de elasticidad que la porosidad.

Compactos de titanio con gradiente de porosidad

Si bien el titanio poroso minimiza en gran medida los problemas del stress shielding una solución más general debe considerar las características altamente anisotrópicas de sistemas biológicos como los huesos. Teniendo en cuenta lo anterior, es necesario desarrollar materiales que presenten porosidad gradual para adecuar el implante a las condiciones locales del tejido circundante (gradiente longitudinal, radial o ambos).

Para hacer frente a tal exigencia, se han empezado a realizar experiencias para la obtención de titanio poroso con gradiente de porosidad longitudinal. En las primeras experiencias efectuadas para conseguir los gradientes de porosidad se recurrió al llenado de la matriz mediante capas escalonadas.

En la **Fig. 5a**, se observa una macro-fotografía de una muestra con gradiente de porosidad longitudinal sinterizada a 1000 °C durante una hora en atmósfera de argón puro. Como se puede apreciar, existe una falta de adhesión entre las capas que forman la muestra.

En una segunda experiencia, se empleó un tiempo de sinterización de una hora y media, lo que permitió un mayor periodo difusional y se obtuvo una visible mejora en la adhesión entre las capas de distinta porosidad no presentándose grietas en el material, tal como puede observarse en la **Fig. 5b**.

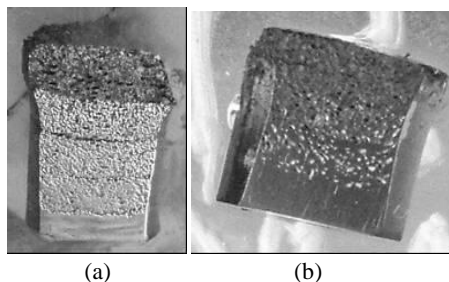


Fig. 5. Muestras con porosidad longitudinal: (a) separación de capa y, (b) buena unión de capas.

4. Conclusiones.

El proceso pulvimetalúrgico de partículas espaciadoras, empleando como materiales precursores hidruro de titanio mezclado con carbonato ácido de amonio, permite obtener estructuras de titanio porosas adecuadas para su utilización en la fabricación de implantes de sustitución de tejidos duros.

En las experiencias realizadas se fabricaron compactos de titanio con porosidad abierta de 35 % a 72 % que satisfacen las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos que son fundamentales en la formación del tejido óseo. Además se obtuvo un rango de tamaño de poro promedio entre 200 y 300 micrones compatible con el requerido para una

correcta integración del material poroso con el hueso alojante ya que permite una buena migración y adhesión celular.

Los ensayos de compresión realizados sobre los compactos sinterizados dieron valores de módulo de elasticidad entre 0,6 y 13,2 GPa y límite de fluencia entre 15 y 225 MPa, semejantes a los que presentan tanto los huesos trabeculares como corticales.

Se observó que la variable que más influye sobre las propiedades mecánicas de los compactos sinterizados obtenidos fue la porosidad.

Las experiencias preliminares para la obtención de compactos con gradiente de porosidad longitudinal, obtenidos por llenado secuencial de la matriz, indican la factibilidad del proceso. Se pudo determinar que con 90 minutos de sinterización se puede obtener una buena adhesión entre las capas de distinta porosidad. Los resultados obtenidos hasta el presente, en el trabajo de obtención de compactos anisotrópicos, son alentadores.

REFERENCIAS

- [1]. J. Jakubowicz, G. Adamek, M. Dewidar. "Titanium foam made with saccharose as a space holder". *J. Porous Mater.* **2013**:20 (5) 1137-1141.
- [2]. D. Pattanayak, T. Matsushita. *et al.* "Effects of oxygen content of porous titanium metal on its apatite-forming ability and compressive strength". *Materials Science and Engineering C.* **2009**:29 1974-1978.
- [3]. M. Dizlek, M. Guden, U. Turkan, A. Tasdemirci. "Processing and compression testing of Ti6Al4V foams for biomedical applications". *J Mater Sci.* **2009**: 44 1512-1519.
- [4]. A. Laptev, M. Bram, H. Buchkremer, D. Stöver. "Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape". *Powder Metallurgy.* **2004**: 47 (1) 81-92.
- [5]. C. Wen, M. Mabuchi. *et al.* "Processing of biocompatible porous Ti and Mg". *Scripta Materialia.* **2001**:45 1147-1153.
- [6]. N. Wenjuan, B. Chenguang, Q. GuiBao, W. Qiang. "Processing and properties of porous titanium using space holder technique". *Materials Science and Engineering A.* **2009**:506 148-151.
- [7]. L. Reis de Vasconcellos. *et al.* "Porous Titanium Scaffolds Produced by Powder Metallurgy for Biomedical Applications". *Materials Research.* **2008**:11(3) 275-280.
- [8]. Y. Torres, J. Pavón, J. Rodríguez. "Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder". *Journal of Materials Processing Technology.* 2012:212 1061-1069.
- [9]. L. Reig, V. Amigo. *et al.* "Stiffness variation of porous titanium developed using space holder method". *Powder Metallurgy.* **2010**:42 1- 5.
- [10]. M. Bram, H. Schiefer, *et al.* "Implant surgery: How bone bonds to PM titanium". *Metal Powder Report,* **2006**: 61 (2) 26-31.
- [11]. L. Reis de Vasconcellos. *et al.* "Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits". *Braz. Oral Res.* **2010**:24(4) 399-405.
- [12]. Y. Fung. "Biomechanics: mechanical properties of living tissues (2nd Ed.)". *Springer Verlag, ISBN 0387979476.* **1993**.
- [13]. T. Keaveny, E. Morgan, O. Yeh. "Standard handbook of biomedical engineering and design, Chapter 8: Bone mechanics". *MacGraw Hill ISBN 9780071356374.* **2004**.