

## San **Desarrollo de biomateriales base titanio activados con hidroxiapatita**

J. Colazo<sup>1</sup>; F. Bocco<sup>1</sup>; S. Cantero<sup>1</sup>; C. Roure<sup>1</sup>; R. Lucci<sup>1</sup>; I. Peveri<sup>1</sup>, L. Aldet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro M. López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba Capital, Argentina.  
jeronimoalbertocolazo@gmail.com; fernandobococba@gmail.com

**Tópico:** T04. Materiales compuestos. **Categoría:** C2. Fin de carrera de grado

### Resumen

*Mundialmente, existe una creciente demanda de implantes para la disfunción ósea causada por enfermedades diversas, por ejemplo la artritis y el cáncer. Dichos implantes son necesarios para reparar o alterar los tejidos corporales naturales. Sin embargo, teniendo en cuenta las estructuras únicas y las propiedades mecánicas de los tejidos naturales, como el tejido óseo, la reparación o cambio de ellos es un desafío importante. Los implantes metálicos de titanio, acero inoxidable y cobalto-cromo han sido ampliamente utilizados en aplicaciones médicas. Éstos, tienen propiedades mecánicas beneficiosas de resistencia a la fractura y resistencia a la corrosión. Sin embargo, tienen una pobre biocompatibilidad, que es necesaria para promover el crecimiento del tejido natural. Por otra parte, la hidroxiapatita (HAP) es un material biocerámico con propiedades mecánicas deficientes, sin embargo, posee una estructura similar a los huesos y puede promover el crecimiento de tejidos naturales. La combinación de HAP con un material biocompatible con una mayor resistencia mecánica, tal como una aleación de titanio (Ti), para formar un material compuesto, despierta un gran interés.*

*Por lo tanto, este trabajo investiga un proceso de obtención de materiales compuesto de Ti-HAP mediante pulvimetalurgia. El método estudiado consiste en la compactación de mezclas de hidruro de titanio (TiH<sub>2</sub>) en polvo con HAP en polvo en diferentes proporciones, para obtener compactos "en verde", que posteriormente se sinterizan para obtener un material compuesto de Ti-HAP.*

*Se estudian las condiciones de sinterización (atmósfera, temperatura, tiempo) y la relación entre las proporciones en peso de TiH<sub>2</sub>-HAP, de forma tal de establecer las mejores condiciones que se adecuen a las características mecánicas del hueso. Para ello, se efectúa una caracterización metalográfica y un análisis de propiedades mecánicas de dureza, módulo de elasticidad, límite de fluencia y alargamiento. El análisis metalográfico se realiza por microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La caracterización mecánica se efectúa mediante durometría Vickers y ensayos de compresión.*

**Palabras clave:** implantes, titanio, hidroxiapatita, pulvimetalurgia.

**Keywords:** implants, titanium, hydroxyapatite, powder metallurgy.

### 1. Introducción

El rápido crecimiento de la población mundial está llevando a una creciente demanda de implantes para la disfunción ósea causada por enfermedades como la artritis y el cáncer. Dichos implantes son necesarios para reparar o alterar los tejidos corporales naturales. Sin embargo, teniendo en cuenta las estructuras únicas y las propiedades mecánicas de los tejidos naturales, como el tejido óseo, la reparación o cambio de ellos es un reto. Desde la introducción de las biocerámicas como implantes médicos en los años 60, los implantes metálicos tales como la aleación de titanio, el acero inoxidable y las aleaciones de cobalto-cromo han sido ampliamente utilizados en aplicaciones médicas [1].

En el primer período de desarrollo de implantes médicos, los únicos criterios para la idoneidad del material de implante eran las propiedades físicas apropiadas y no la toxicidad. Hoy en día, los criterios incluyen las propiedades físicas del material del implante óseo y su capacidad para promover el crecimiento del tejido corporal. Los Implantes de metal tienen un módulo de Young más alto que los huesos y le otorga resistencia a la fatiga. Además, poseen propiedades mecánicas beneficiosas de resistencia a la fractura y resistencia a la corrosión. Sin embargo, tienen una pobre biocompatibilidad, que es necesaria para promover el

crecimiento del tejido natural. Por otra parte, la hidroxiapatita (HAP) es un material biocerámico con propiedades mecánicas deficientes, especialmente en aplicaciones de conducción de carga. Sin embargo, posee una estructura similar a los huesos y puede promover el crecimiento de tejidos naturales [2].

Las propiedades bioactivas y biodegradables de la HAP hacen de este material un candidato preferido para implantes, tales como reemplazo óseo como reemplazo de tejidos naturales dañados por enfermedades y accidentes. Sin embargo, la baja resistencia mecánica de la HAP dificulta su aplicación. La combinación de HAP con un material biocompatible con una mayor resistencia mecánica, tal como el titanio (Ti), para formar un material compuesto, ha sido de interés para los investigadores [3]. El compuesto de Ti-HAP poseería características esenciales para los materiales de implantes modernos, tales como ser de carácter bioinerte, bajo módulo de Young y alta biocompatibilidad. Sin embargo, existen problemas en el procesamiento de materiales, tales como el comportamiento reológico, resistencia al estrés, el mecanismo de difusión y la compatibilidad entre las dos fases [4].

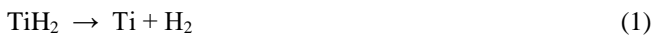
Por lo tanto, este trabajo investiga el proceso de obtención de materiales compuesto de Ti-HAP mediante

pulvimetalurgia, estudiando las características mecánicas y microestructurales de los materiales obtenidos.

## 2. Metodología

La preparación de las muestras a estudiar se llevaron a cabo utilizando mezclas de polvo de  $TiH_2$  (marca Sigma Aldrich) con una pureza del 98 %, con tamaño de partícula menor a  $43 \mu m$ , con hidroxiapatita en polvo de origen bovino (marca Tissum) con una granulometría menor a  $200 \mu m$ . Las proporciones de mezcla estudiadas fueron  $TiH_2$  con 5, 10 y 15 % en peso de HAP. La mezcla de polvos se realizó con un mezclador de vidrio tipo Y durante un tiempo de 10 minutos a 34 rpm. Una vez efectuada la mezcla, se vaciaron dentro de una matriz cilíndrica de 8 mm de diámetro, realizando su compactación mecánica por simple efecto mediante prensado hidráulico. Se utilizó una presión de compactación de 1000 MPa, lo cual garantizó la obtención de muestras en verde con la suficiente resistencia mecánica para su manipulación hasta la etapa de sinterización.

Los compactos en verde obtenidos fueron llevados al proceso de sinterización en atmósfera de vacío de  $10^{-5}$  mm de Hg con un ciclo que consistió en dos etapas. La primera etapa de calentamiento se realizó hasta  $550^\circ C$ , con 1,5 horas de permanencia, para descomponer el  $TiH_2$  y transformarlo en Ti metálico eliminando el hidrógeno, como se indica en la ecuación (1).



La segunda etapa fue realizada a  $750^\circ C$  con tiempos de 2, 4 y 6 horas, de manera tal de establecer las condiciones de sinterización que permitan obtener una estructura metalográfica adecuada, junto a las propiedades mecánicas buscadas.

Posteriormente, se llevaron a cabo las experiencias de sinterización dentro de un compartimento formado por un tubo de alúmina de 3,81 mm de diámetro interior, 0,63 mm espesor y 762 mm de largo, cerrado en sus extremos, y en el cual se creaba un vacío de  $10^{-6}$  atm. Las muestras compactadas fueron colocadas en la parte central del horno y se sometieron al ciclo térmico que se muestra en la Fig. 1. Una vez que las muestras se sinterizaron fueron analizadas metalográficamente por microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Luego, se realizó un análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X mediante SEM-EDS. Por último, se realizó una caracterización mecánica de dureza con microduretría Vickers y de resistencia mecánica por ensayo de compresión en máquina de tracción universal.

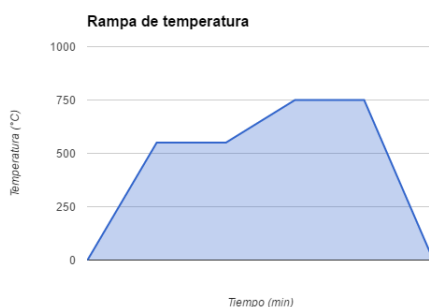


Figura 1. Ciclo térmico de sinterizado.

## 3. Resultados

### 3.1. Estructura metalográfica

A través del análisis de la estructura metalográfica para los diferentes tiempos de sinterización se determinó que la sinterización no se produce de forma adecuada para tiempos de permanencia de 2 horas, debido a una falta de cohesión entre las partículas de Ti que producen una discontinuidad microestructural, como se muestra en la fotomicrografía obtenida por microscopía óptica de la Fig. 2a. Para los tiempos de sinterizado de 4 y 6 horas, se encontró una mejora sustancial en la estructura metalográfica, produciéndose una unión entre partículas y dando continuidad a la matriz de Ti, como se indica en la Fig. 2b. Debido a que no existieron diferencias de continuidad y cohesión de las partículas de las estructuras metalográficas entre los sinterizados de 4 y 6 horas de permanencia, se eligió optimizar el proceso y continuar el trabajo con muestras sinterizadas durante 4 horas.

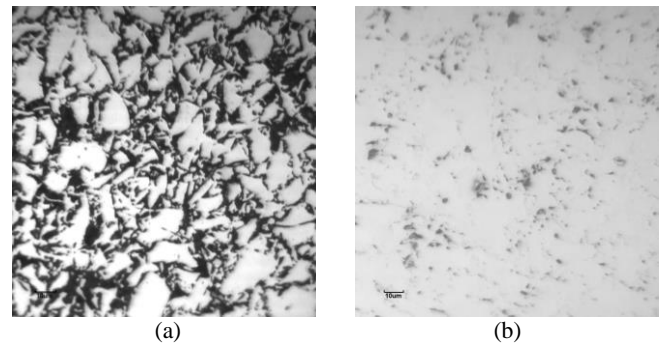


Figura 2. Ti-5%HAP. (a) 2 horas de sinterizado. (b) 4 horas de sinterizado. Magnificación: 400 X.

Por otra parte, durante la evaluación de la estructura metalográfica de los materiales compuestos de Ti-HAP sinterizados por 4 horas, se observó la presencia de microfisuras que inician en las partículas de HAP, las cuales pueden generarse por las diferencias en los coeficientes de contracción y dilatación entre el Ti e HAP durante el proceso de sinterizado y dar como resultado un decaimiento en las propiedades mecánicas finales (Fig. 3). En la Fig. 4 se muestran microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para concentraciones de 5 %, 10 % y 15 % en peso de HAP en el material compuesto Ti-HAP. Se puede ver que las partículas de HAP se encuentran distribuidas homogéneamente en la matriz de Ti.

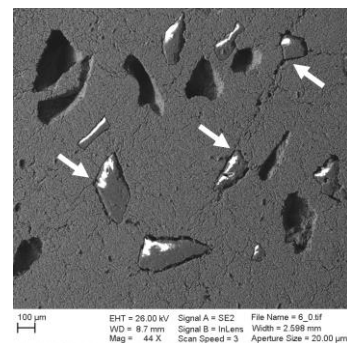
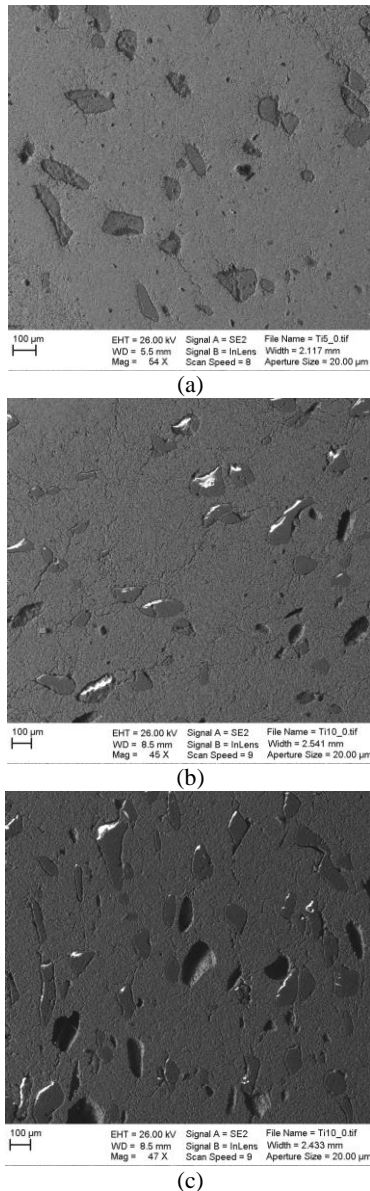


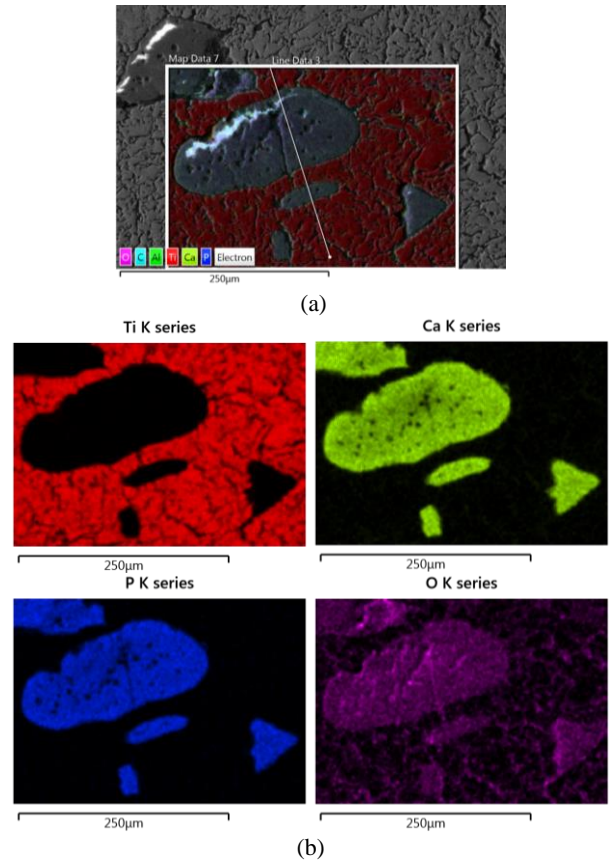
Figura 3. Microfisuras en Ti-15%HAP con 4 horas de sinterizado. Magnificación: 44 X.



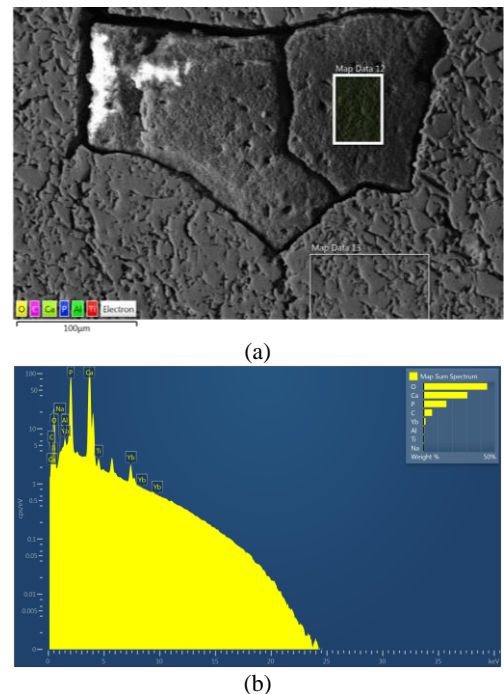
**Figura 4.** Distribución de las partículas de HAP en el compuesto Ti-HAP. (a) Ti-5%HAP. (b) Ti-10%HAP (c) Ti-15%HAP.

### 3.2. Composición química

Para estudiar la estabilidad química de la HAP se realizó un estudio químico sobre la matriz de Ti y las partículas de HAP. En la Fig. 5 se muestra un mapa de composición química elemental de forma cualitativa. Se puede ver que los elementos presentes corresponden a la matriz de Ti y a las partículas de HAP, formadas por P, Ca y O. Además, se efectuó un análisis químico cuantitativo sobre las partículas de HAP (Fig. 6), donde se obtuvieron las siguientes concentraciones: P: 15,90 % y Ca: 31,04 %, que representa una relación Ca/P: 1,95, la que se encuentra dentro de los valores estudiados, comprendidos entre 1,3 a 2 [5].



**Figura 5.** Composición química en el compuesto Ti-15%HAP. (a) Mapa de composición química. (b) Distribución de los elementos Ti, Ca, P y O en el área de análisis.



**Figura 5.** Composición química de la HAP. (a) Zona de análisis. (b) Espectro de rayos X.

### 3.3. Propiedades mecánicas

Los resultados arrojados en la medición de dureza y resistencia mecánica para los compuestos de Ti-HAP se detallan en la Tabla 1. Principalmente, puede observarse que los valores de los módulos de elasticidad se encuentran dentro de aquellos que corresponden al hueso cortical [2]. Sin embargo, existen discrepancias en relación al límite de fluencia, posiblemente por las discontinuidades presentes como microfisuras que pueden promover el decaimiento del límite elástico. Sin embargo, los resultados obtenidos son comparables en este caso con el límite de fluencia del hueso trabecular [2].

Podría esperarse a partir de los avances de este trabajo que si se consigue la disminución de las microfisuras presentes se logre incrementar el límite de fluencia, para aproximarlos al hueso cortical. Por otra parte, podría esperarse que, mediante la incorporación de porosidad en el material, se consiga una reducción del módulo de elasticidad para llevarlo a aquellos que corresponden al hueso trabecular.

**Tabla 1.** Resultados de dureza vickers y resistencia mecánica.

Muestra	Dureza [HV <sub>0,2</sub> ]	$\sigma_{\text{máx.}}$ [MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	A [%]	E [GPa]
Ti-5%HAP	133,5	747	2,73	33	12,25
Ti-10%HAP	74,5	605	13,54	35	10,25
Ti-15%HAP	98,8	426	20,83	36	9,45
Hueso cortical	-	-	104-224	-	10-30
Hueso trabecular	-	-	0,1-35	-	0,01-3,5

### 4. Conclusiones

Mediante la metodología planteada para el desarrollo de un material compuesto Ti-HAP a partir de polvos de TiH<sub>2</sub> e HAP, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

El proceso de fabricación por sinterización en vacío es un proceso técnicamente viable para la obtención de un material compuesto base Ti bioactivado con HAP.

La estructura metalográfica presenta una sinterización eficiente del Ti y una distribución homogénea de las partículas de HAP. Sin embargo, se aprecian microfisuras que modifican la biocompatibilidad mecánica del material.

No existió descomposición de la HAP durante el proceso de sinterizado y las concentraciones de Ca y P se encuentran

dentro de los valores recomendados para una correcta oseointegración.

El módulo de elasticidad está comprendido entre los determinados para el hueso cortical. Sin embargo, el límite de fluencia está por debajo de los valores necesarios. Asimismo, los valores de propiedades mecánicas establecidos para el hueso trabecular discrepan respecto al módulo de elasticidad de los compuestos estudiados en este trabajo, pero son similares a los límites de fluencia obtenidos.

### Referencias

- [1] Amir Arifin, Abu Bakar Sulong, Norhamidi Muhamad, Junaidi Syarif, Mohd Ikram Ramli, *Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder*. Materials an Design 55 (2014), 165-175.
- [2] Mitsuo Niinomi. Mechanical Biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications .Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 1 (2008), 30-42.
- [3] Chunxiang Cui, Hua Liu, Yanchun Li, Jinbin Sun, Ru Wang, Shuangjin Liu, A. Lindsay Greer, *Fabrication and biocompatibility of nano-TiO<sub>2</sub>/titanium alloys biomaterials*. Materials Letters 59 (2005), 3144-3148.
- [4] K. Niespodziana, K. Jurczyk, J. Jakubowicz, M. Jurczyk, *Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites*. Materials Chemistry and Physics 123 (2010), 160-165.
- [5] García Garduño, Margarita Victoria, Reyes Gasga. La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica. Tip-Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, vol. 9, núm. 2, diciembre, (2006), 90-95.