

Experiencias en la fabricación de titanio con gradiente de porosidad mediante técnicas de pulvimetalurgia

L Grinschpun¹, C Oldani, M Valdemarin

Departamento Materiales – FCEFYN – Universidad Nacional de Córdoba,
Av. Vélez Sársfield 1611, 5016 Córdoba, Argentina

E-mail: lgrin.cvmt@gmail.com

Abstract. Titanium is recognized as the best biometal for applications in bone implant. However it presents some difficulties as is the mismatch between its modulus of elasticity (stiffness) and that of the bone that replace. This difference produce stress-shielding, a phenomenon by which bone is retracted, weakens and can suffer a new fracture. One possible solution is to decrease the stiffness by obtaining a porous structure with controlled porosity in number, size and shape of the pores. The presence of different tissues in contact with the implant makes ideal to have a titanium metal structure with porosity gradients. A suitable technique for obtaining this structure is powder metallurgy (PM). This paper use PM techniques with TiH₂ as the titanium source and ammonium bicarbonate as pore spacer particles, sintered at 1000 ° C in argon atmosphere. There were obtained samples with longitudinal and radial porosity gradient. The main drawbacks are found in matrix filling techniques for compact the greens. This causes joints between layers with different porosity not adequate and separated by differential shrinkage during the sintering treatment. Despite this, optimization of the treatment conditions enables the samples obtained present very good adhesion between layers.

1. Introducción

El titanio se reconoce como el mejor material metálico para reemplazo óseo. Este consenso está basado en sus buenas propiedades mecánicas, adecuadas para aplicaciones donde se deban soportar cargas (módulo elástico de 100-110 GPa y resistencia a la tracción entre 240-550 MPa) [1], su muy buena resistencia a la corrosión y su excelente respuesta *in vivo* debido a su capacidad osteoinductiva y osteointegradora. A pesar de esto, el titanio presenta algunos inconvenientes ya que es un material bioinerte (no reacciona adversamente con el tejido) y estable químicamente (resistencia a la corrosión excelente, especialmente frente a los ambientes fisiológicos) y en consecuencia, el organismo tiende a formar una cápsula de tejido fibroso a su alrededor comprometiendo la osteointegración del implante (capacidad de establecer una conexión directa, estructural y funcional, entre el hueso y la superficie del implante). Los posibles micromovimientos que ocurren en la intercara biomaterial-tejido, generan a mediano y largo plazo, un crecimiento de la fina capa de tejido fibroso ya existente, incrementándose el riesgo de aflojamiento del implante.

Por otro lado, a pesar de su menor módulo elástico (rigidez) con respecto a otros biometales usados en implantes (acero inoxidable, aleaciones de cobalto), éste es bastante superior al que presenta el hueso

¹ To whom any correspondence should be addressed.

(5-30 GPa) lo que genera el fenómeno de apantallamiento de tensiones (stress-shielding), provocando que el hueso se debilite al no recibir cargas, se reabsorba y se pueda fracturar nuevamente.

Los nuevos desarrollos para tratar de solucionar el problema del stress-shielding han seguido dos caminos diferentes; por una parte se han ido desarrollando aleaciones de titanio metaestables con bajo módulo elástico (aleaciones de $Ti\beta$) a partir del reemplazo del aluminio y el vanadio de la aleación de titanio Ti6Al4V por otros aleantes que estabilizan la fase beta del Ti y que presentan bajo módulo elástico (por ejemplo la Ti-35Nb-7Zr-5Ta y Ti-7.5Mo, ambas presentan 55 GPa de rigidez). Pero, uno de los principales inconvenientes en la fabricación de aleaciones de titanio es su alta temperatura de fusión y su elevada reactividad con la atmósfera, lo que requiere de técnicas de fundición complejas y el uso de alto vacío.

El otro camino que se está empezando a desarrollar, es la disminución de la rigidez mediante la incorporación de poros en el material [3], donde se pueden conseguir módulos de elasticidad variables entre el del titanio puro y valores tan bajos como 1 GPa, dependiendo de la porosidad alcanzada [4]. En este sentido la pulvimetalurgia (PM) ofrece importantes ventajas como técnica de fabricación ya que se trabaja con polvos, que luego se sinterizan a temperaturas bastante más bajas que las de fusión. Durante la sinterización las partículas de polvo de titanio se unen por difusión en estado sólido y se van cerrando los poros existentes, pudiendo controlar la porosidad remanente. Uno de los problemas que aparecen al sinterizar polvo de titanio de grado comercial (Ti cp) es, de nuevo, su alta reactividad con el medio ya que el polvo presenta una alta relación superficie/volumen, exponiendo un área superficial muy grande para reaccionar exotérmicamente, lo que lo vuelve pirofosfórico. Para evitar estas bruscas reacciones, en este trabajo se usó hidruro de titanio (TiH_2), un compuesto que permite una manipulación adecuada en condiciones atmosféricas sin el peligro de reacción y al cual se le puede eliminar el hidrógeno durante el calentamiento de la sinterización.

Para controlar efectivamente el tamaño y forma de los poros, la PM permite incorporar diferentes polvos y utilizar partículas que sirvan como espaciadores (space-holder technique) y que se puedan eliminar durante el proceso de sinterizado. Con este fin se han utilizado diversos agentes espaciadores como el bicarbonato de amonio [5], el cloruro de sodio [6], magnesio [7], urea [8], fluoruro de sodio, sacarosa, alcohol polivinílico o polimetil-metacrilato [9]. En general, estos espaciadores dejan una estructura porosa de titanio con poros de tamaño, forma e interconectividad controlable luego de su eliminación. El control de la porosidad permite alcanzar un balance adecuado entre rigidez y resistencia mecánica.

El titanio poroso también se lo usa para anclar el implante a través del crecimiento del hueso dentro de la estructura de poros [10-11]. Esta penetración del hueso provee una fuerte unión implante/hueso pero se requiere que los poros estén interconectados tridimensionalmente para proveer suficiente espacio para la adhesión y proliferación de nuevo tejido óseo y facilitar el transporte de fluidos corporales y nutrientes [12].

A pesar de todas las mejoras conseguidas con el titanio poroso, la solución a los problemas del apantallamiento de tensiones se vuelve más dificultoso cuando se consideran sistemas biológicos muy especializados y altamente anisotrópicos [13]. Este es el caso de los materiales y tejidos en contacto con un implante dental ($E=150$ GPa en la corona protésica, luego el tejido blando de la encía, el hueso cortical con $E=20$ GPa y finalmente con hueso trabecular, $E=1$ GPa). Este hecho influencia tanto la transferencia de tensiones como la integridad estructural de todo el sistema.

Para mejorar el titanio poroso, se ha pensado en materiales de grado funcional (functional graded-materials, FGMs) los que requieren que la porosidad se presente en forma gradual para adecuar el implante a las condiciones locales del tejido circundante (gradiente longitudinal, radial o ambos).

En este trabajo, se presentan las primeras experiencias sobre la obtención de titanio poroso con gradiente de porosidad longitudinal y radial. Para las experiencias se utilizó como materia prima TiH_2 y bicarbonato de amonio. Se estudiaron diversas formas de compactación del material en verde y diversas formas de llenado de la matriz para conseguir los gradientes mediante capas escalonadas. La sinterización se realizó a 1000 °C en atmósfera de argón puro. Se analizan los inconvenientes y problemas tecnológicos para la obtención del producto final.

2. Metodología experimental

Para la fabricación del compuesto bio-metálico en base Ti con gradiente de porosidad, las muestras fueron preparadas a partir de polvo de hidruro de titanio -TiH₂ (Sigma Aldrich, pureza 98%, malla 325 - granulometría de polvo de TiH₂ menor a 43 μm). Como elemento generador de poros se usó bicarbonato de amonio - NH₄HCO₂ (Andrea - reactivo analítico - Origen UK). Los poros en el seno del material se generan durante el proceso de sinterizado por sublimación del bicarbonato de amonio. Previo al proceso de mezclado de los polvos, se eliminó la humedad del NH₄HCO₂ en desecador con vacío mecánico durante una hora y luego de mezclarlos se prensaron las muestras en verde. Los polvos se mezclaron con mezcladora rotativa en “Y” durante 30 minutos. Se realizaron dos series de experiencias de sinterización: muestras con gradiente longitudinal (**TiPL**) y muestras con gradiente radial (**TiPR**).

2.1. Muestras con gradiente de porosidad longitudinal

Primeramente se trabajó sobre muestras con gradiente de porosidad longitudinal para determinar el grado de adhesión de las capas de TiH₂ con las distintas dosificaciones de NH₄HCO₂ (Experiencia **TiPL1**). Las capas fueron dispuestas en la matriz de compactación de manera tal que la densidad de Ti era creciente en el sentido de aplicación de la carga. Se dispusieron cinco capas con las siguientes concentraciones (Tabla 1):

Tabla 1. Mezclas de las distintas capas en la experiencia TiPL1.

Capa				
1	2	3	4	5
25% TiH ₂	40% TiH ₂	60% TiH ₂	80% TiH ₂	100% TiH ₂
75% NH ₄ HCO ₂	60% NH ₄ HCO ₂	40% NH ₄ HCO ₂	20% NH ₄ HCO ₂	

Las mezclas de polvos de cada una de las capas fueron vertidas en una matriz cilíndrica de acero, de un diámetro interno de 8 mm, partida al medio para la correcta extracción de los verdes. Las muestras se compactaron mediante la aplicación de una fuerza uniaxial con una presión de compactación de 390 MPa.

Las muestras compactadas en verde fueron sinterizadas en horno con cámara tubular de acero inoxidable y atmosfera protectora por flujo de gas argón de alta pureza (Argón 5.0 de Linde).

El sinterizado de las muestras se realizó con calentamiento escalonado ubicando las muestras en la cámara del horno frío, usando dos temperaturas de mantenimiento: 200 °C y 1000 °C. La primera etapa a 200 °C durante 30 minutos se utilizó para eliminar por sublimación el separador NH₄HCO₂ y luego se llevaron las muestras a 1000 °C durante 60 minutos de estadio a temperatura para sinterizar el titanio. El calentamiento se realizó a una velocidad de 10°/min lo que asegura la descomposición del TiH₂ y la adecuada eliminación del hidrógeno resultante. Una vez frío y retirada la muestra del horno, se realizó la caracterización metalográfica para observar el grado de unión entre las distintas capas.


Debido a los problemas que se observaron en las muestras obtenidas (falta de adherencia entre las capas), en una segunda experiencia (**TiPL2**) se modificó el procedimiento anterior eliminando una de las capas (no se usó la relación de polvos de la primera capa de la muestra anterior, 25% TiH₂ - 75% NH₄HCO₂) y se aumentó el tiempo de permanencia a 90 minutos a 1000 °C. La disposición de las capas y las relaciones de mezcla de cada uno de los polvos componentes se indican en la Tabla 2.

2.2. Muestras con gradiente de porosidad radial

Dadas las condiciones de trabajo disponibles se optó por fabricar probetas cilíndricas con sólo dos capas concéntricas; en todos los casos las probetas consistían en un núcleo central de titanio rodeado de una capa de titanio poroso. Se probaron varios métodos de fabricación tomando como variables las

condiciones de llenado de las matrices de compactación y las fuerzas de compactación de las probetas en verdes. En la fabricación de las probetas se trabajó con dos matrices cilíndricas, una de diámetro 8 mm y otra de diámetro 12 mm. Para todas las muestras fabricadas se usó 390 MPa como límite en la presión final de compactación. Las muestras se sinterizaron siguiendo el mismo tratamiento térmico utilizado en la fabricación de las muestras de Ti con gradiente de porosidad longitudinal (TiPL2).

Tabla 2. Mezcla de las distintas capas de la segunda experiencia.

Capa 1: 40% TiH ₂ – 60% NH ₄ HCO ₂	
Capa 2: 60% TiH ₂ – 40% NH ₄ HCO ₂	
Capa 3: 80% TiH ₂ – 20 % NH ₄ HCO ₂	
Capa 4: 100 % TiH ₂	

Las distintas metodologías de preparado de las probetas con gradiente de porosidad radial fueron las siguientes:

TiPR1 - Con la matriz de 8 mm se compactó una muestra en verde cilíndrica de TiH₂ aplicando una presión uniaxial de 290 MPa. Luego se pasó el compactado en verde a una matriz de diámetro 12 mm ubicándolo en el centro de la cámara de compactación y se procedió a rellenar el espacio sobrante con una mezcla de TiH₂ con un 40 % de NH₄HCO₂ enrasando a la altura del verde. Luego se aplicó una presión de compactación de 390 MPa a todo el conjunto.

TiPR2 - Se prensó en la matriz de diámetro 8 mm un verde cilíndrico de TiH₂ con una presión de 40 MPa (presión mínima estimada mediante pruebas empíricas que permitían obtener un verde manipulable en las condiciones de laboratorio disponibles para este trabajo). Luego se pasó este verde compactado a la matriz de diámetro 12 mm, ubicándolo en el centro de la cámara de compactación y se procedió a rellenar el espacio sobrante con una mezcla de TiH₂ con un 40 % de NH₄HCO₂ enrasando a la altura del verde, luego se aplicó una presión de compactación de 390 MPa a todo el conjunto.

TiPR3 – En esta experiencia se utilizó sólo la matriz cilíndrica de 8 mm de diámetro. Para el llenado de la matriz se utilizó un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro interior con un espesor de pared de 0,5 mm, en el cual se dispuso TiH₂ y se lo ubicó en la zona central de la cavidad de compactación de la matriz. Luego se rellenó el resto de la cavidad de la matriz con una mezcla de TiH₂ y 40% de NH₄HCO₂. Finalmente se retiró cuidadosamente el tubo de vidrio y se procedió a aplicar fuerza uniaxial para obtener el verde de compactación. Como en los otros casos la presión de prensado fue de 390 MPa.

En todas las muestras de gradiente de porosidad radial se realizó un ensayo de compresión y el estudio metalográfico correspondiente.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 1 se observa una macro-fotografía de la muestra con gradiente de porosidad longitudinal, sinterizada durante 60 minutos (TiPL1). Como se puede apreciar, existe una falta de adhesión entre las capas que forman la muestra. Además se presenta una zona con aumento de volumen, coincidente con la capa de mayor porcentaje de porosidad, la que se desgranaba al tacto. Según Torres y colaboradores [13], esto se podría deber a los diferentes grados de contracción durante

la sinterización de las diferentes capas porosas. Estos autores propusieron el aumento de la cantidad de capas, con lo que se conseguía menores diferencias de porosidad entre ellas y menores diferencias entre los porcentajes de contracción (menores tensiones entre las capas).

Por el contrario, en este trabajo se buscó prolongar el tiempo de permanencia a temperatura de sinterización para aumentar el tiempo de difusión y así conseguir reforzar las uniones entre capas (TiPL2). Una vez retirada del horno, la muestra presentaba una estructura geométrica general más homogénea que la observada en la primera muestra. El estudio metalográfico reveló una buena unión entre las distintas capas, no observándose grietas en el material (Figura 2).

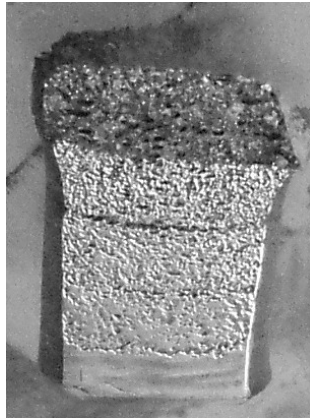


Figura 1: Separación de capas en la TiPL1

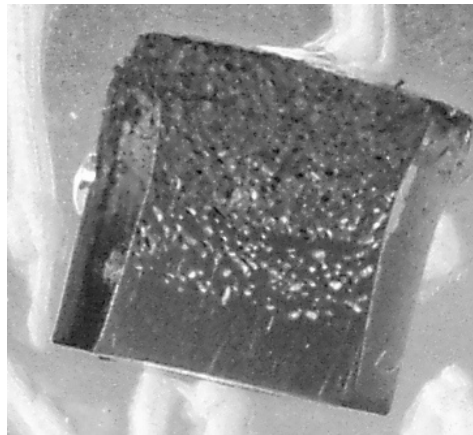


Figura 2: Buena unión de las capas de la muestra TiPL2

Como ya se dijo, las muestras con porosidad radial están formadas sólo por dos capas: un interior cilíndrico de Ti y, en forma concéntrica, un exterior poroso proveniente de la mezcla TiH_2 - 40% NH_4HCO_2 . El estudio se centró en la forma de confeccionar la muestra y para ello se probaron tres metodologías de llenado y compactación de los polvos.

La muestra preparada según la melodía TiPR1 mostró separación de capas (Figura 3).

Antes de continuar con el próximo ensayo, se realizó una experiencia para ver la influencia de la presión de compactación en la separación de capas. Para eso se confeccionó una muestra solamente usando hidruro de titanio y aplicando presiones de 490, 390, 290 y 190 MPa a las distintas capas. Se observó que las capas prensadas a mayor presión no presentaban adherencia y se separaron en la muestra en verde. Por esto, se decidió disminuir la fuerza de compactación del núcleo a un nivel que permitiera su manipulación y aplicar la carga total al conjunto. Con estas condiciones de preparación, la muestra TiPR2 presentó una buena adherencia entre las dos capas, como se observa en la Figura 4a.

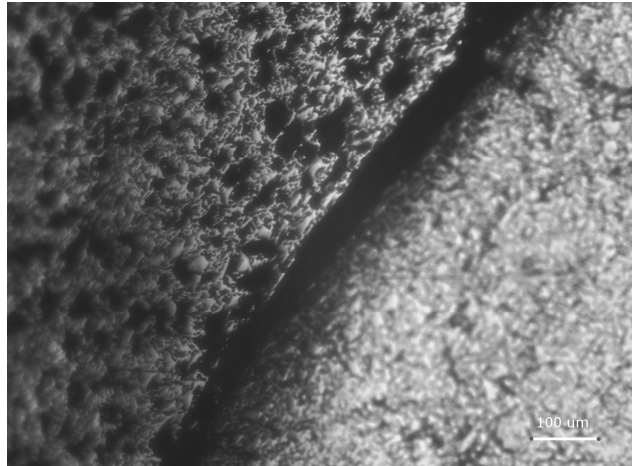
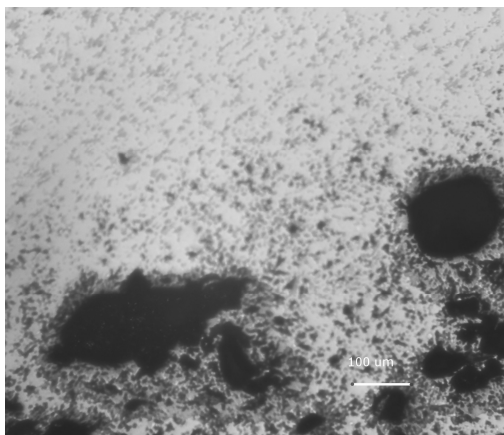
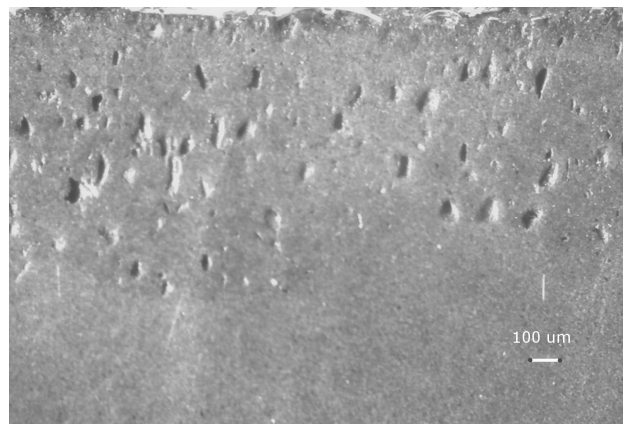


Figura 3: Grieta separando las capas de la muestra TiPR1

Para analizar el grado de adherencia de las capas, se realizó un ensayo de compresión del material obtenido. En la Figura 4b se puede ver la muestra ensayada; se observa que el material está deformado y no aparece decohesión entre las capas.



a



b

Figura 4: a- Microscopía de la muestra TiPR2
b- Macroscopía de la misma muestra ensayada a compresión

Finalmente, en la muestra obtenida aplicando la tercera metodología (TiPR3), no sólo presentó una gran dificultad experimental en el llenado de la matriz, sino que además el estudio metalográfico reveló que se producía una mezcla de los polvos componentes (la mezcla del polvo con separador fluyó hacia la base de la matriz) y de esta manera no se cumple el objetivo de obtener una muestra con porosidad radial.

4. Conclusiones

A pesar de ser las primeras experiencias realizadas para obtener muestras de titanio porosa con gradiente de porosidad, de este trabajo se puede concluir que:

- La técnica de metalurgia de polvos es adecuada para producir materiales con gradiente de porosidad para aplicaciones biomédicas.
- El uso del TiH_2 en vez del titanio en polvo permite su manipulación en condiciones atmosféricas, sin peligro de reacción violenta.

- El protocolo experimental usado para remover las partículas espaciadoras de bicarbonato de amonio (mantenimiento de 30 minutos a 200 °C) es satisfactorio.
- El mejor gradiente de porosidad longitudinal obtenido en este trabajo corresponde al sistema de cuatro capas (TiPL2), prensado a 390 MPa y con un tiempo de sinterizado de 90 minutos a 1000 °C.
- El mejor gradiente de porosidad radial se consiguió ubicando un cilindro de TiH₂ prensado a 40 MPa, rodeado de una mezcla de polvo con separador (TiH₂ - 40% NH₄HCO₂) y prensado el conjunto a 390 MPa (muestra TiPR2).
- La estabilidad estructural de las muestras radiales es sensible a la metodología de llenado y la presión de compactación.
- El estudio metalográfico de la muestra TiPR2 luego de deformada plásticamente por compresión, mostró que hay buena adherencia entre las capas.

5. Referencias

- [1] Collins E 1984 *The physical Metallurgy of Titanium Alloys* (Ohio: ASM, Metals Park)
- [2] Currey J 1998 *Handbook of Biomaterials Properties* (Ed. J H Black, Garth, London: Springer - Verlag, 629)
- [3] Oldani C Titanium as a biomaterials for implant 2011 *Arthroplasty / Book 1*, (In-Tech OA Publisher) (ISBN 978-953-307-990-5)
- [4] Lopez Padilla R 2014 *Desarrollo de estructuras porosas de titanio biocompatible, obtenidas por pulvimetalurgia* Tesis Doctoral – FCEFYN – Universidad Nacional de Córdoba
- [5] Oldani C, López Padilla R 2014 Titanio poroso para implantes óseos *VI Congreso Latinoamericano de ingeniería biomédica (CLAIB 2014)* 261-4
- [6] Torres Y, Pavón J, Trueba P, Cobos J, Rodriguez-Ortiz J 2014 Design, fabrication and characterization of titanium with graded porosity by using space-holder technique *Procedia Materials Science* 4 1115-9
- [7] Esen Z, Dikicib B, Duyguluc O, Dericioglu A 2013 Titanium–magnesium based composites: Mechanical properties and in-vitro corrosion response in Ringer's solution *Materials Science and Engineering: A* **573** (20) 119–26
- [8] Oliveira de Vasconcellos L, Carvalho Y, Alves Cairo C 2008 Porous titanium scaffolds produced by powder metallurgy for biomedical applications *Mater. Res.* **11** (3) 275-80
- [9] Andersen O, Waag U, Schneider L, Stephani G, Kieback B 2000 Novel metallic hollow spheres structure *Adv. Eng. Mater.* **2** (4) 192-5
- [10] Likibi F, Assad M, Coillard C, Chabot G, Rivard CH 2005 Bone integration and apposition of porous and non porous metallic orthopaedic biomaterials *Annales de Chirurgie* **30** (4) 235-41
- [11] Kujala S, Ryhänen J, Danilov A, Tuukkanen J 2003 Effect of porosity on the osseointegration and bone ingrowth of weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute *Biomaterials* **24** ((25) 4691-7
- [12] Capes J, Ando H, Cameron R 2005 Fabrication of polymeric scaffolds with controlled distribution of pores *J. Mater. Sci. Mat. In Med.* **16** (12) 1069-75
- [13] Torres Y, Trueba P, Pavón J, Montealegre I, Rodriguez-Ortiz J 2014 Designing, processing and characterization of titanium cilindres with graded porosity: an alternative to stress-shielding solutions *Mater. and Design* 63 316-24