

Ensayo de Investigación

Fabricación de un biomaterial base titanio poroso con una rigidez similar a los huesos del cuerpo humano

Recibido: 11-03-2022 Aceptado: 04-07-2022 (Artículo Arbitrado)

Resumen

El presente trabajo se enfoca en el desarrollo y caracterización física y mecánica de un material fabricado a base de titanio poroso, el cual se puede emplear en la fabricación de prótesis ortopédicas debido a que cuenta con un módulo elástico similar al de la estructura ósea, eliminando el fenómeno de apantallamiento de esfuerzos, principal causante de la sustitución de prótesis que actualmente tienen una vida útil de 10 a 15 años. Para la fabricación de las muestras, se emplearon la metalurgia de polvos y procesos de sinterización, utilizando magnesio como generador de poros en una matriz de titanio. La fabricación de muestras se realizó variando condiciones como: relación Ti-Mg, tiempo de mezclado, presión de compactación, rampa de calentamiento, tiempo y temperatura de sinterización. El desempeño mecánico se evaluó mediante ensayos de compresión. La porosidad se evaluó utilizando microscopía electrónica de barrido y tomografía computarizada. Los resultados muestran la formación de poros en diferentes tamaños y distribución en la pieza consolidada, generando una rigidez similar a la que presentan los huesos. La velocidad de corrosión calculada en un medio que simula los fluidos del cuerpo humano, demostró la biocompatibilidad del material.

Katia Guadalupe Rivera Vicuña
Daniel Lardizábal Gutiérrez
José Martín Herrera Ramírez
Caleb Carreño Gallardo*

Centro de Investigaciones en
Materiales Avanzados (CIMAV S. C.)

Correspondencia:
*caleb.carreno@cimav.edu.mx

Abstract

The present work focuses on the development and physical and mechanical characterization of a material made of porous titanium, which can be used in the manufacture of orthopedic prostheses because it has an elastic modulus similar to that of the bone structure, eliminating the stress shielding phenomenon, which is the main cause of the replacement of prostheses that currently have a useful life of 10 to 15 years. For the fabrication of the samples, powder metallurgy and sintering processes were used, using magnesium as a pore generator in a titanium matrix. Sample fabrication was performed by varying conditions, such as Ti-Mg ratio, mixing time, compaction pressure, heating rate, sintering time and temperature. Mechanical performance was evaluated by compression tests. Porosity was evaluated using scanning electron microscopy and computed tomography. The results show the formation of pores in different sizes and distribution in the consolidated piece, generating a stiffness similar to that of bones. The corrosion rate calculated in a medium that simulates the fluids of the human body demonstrated the biocompatibility of the material.

Palabras clave: Apantallamiento de esfuerzos, estructura ósea, prótesis ortopédica, porosidad.

Keywords: Stress shielding, bone structure, orthopedic prosthesis, porosity.

Mots-clés: Stress shielding, structure osseuse, prothèse orthopédique, porosité.

Résumé

Le présent travail porte sur le développement et la caractérisation physique et mécanique d'un matériau à base de titane poreux, pouvant être utilisé dans la fabrication de prothèses orthopédiques car il possède un module d'élasticité similaire à celui de la structure osseuse, éliminant le phénomène de stress shielding, principale cause de remplacement des prothèses qui ont actuellement une durée de vie de 10 à 15 ans. Pour la fabrication des échantillons, des procédés de métallurgie des poudres et de frittage ont été utilisés, utilisant du magnésium comme générateur de pores dans une matrice de titane. La fabrication des échantillons a été réalisée en faisant varier les conditions telles que: rapport Ti-Mg, temps de malaxage, pression de compactage, rampe de chauffe, temps et température de frittage. Les performances mécaniques ont été évaluées par des tests de compression. La porosité a été évaluée par microscopie électronique à balayage et tomographie. Les résultats montrent la formation de pores de différentes tailles et distributions dans la pièce consolidée, générant une rigidité similaire à celle des os. Le taux de corrosion calculé dans un milieu qui simule les fluides du corps humain, a démontré la biocompatibilité du matériau.

Introducción

Algunos materiales metálicos son ampliamente utilizados como biomateriales, destacando aplicaciones como implantes, prótesis y tornillos dentales. Esto debido a que presentan excelentes propiedades físico-mecánicas, las cuales permiten que puedan reemplazar o restaurar la función de alguna estructura biológica faltante (de Saja Sáez, 2000; Wagner, Sakiyama-Elbert, Zhang, & Yaszemski, 2020). Sin embargo, al

utilizar un material para este fin, se debe tomar en cuenta su biocompatibilidad, es decir, que sea capaz de generar una respuesta biológica aceptable durante el tiempo y modo de contacto de una aplicación específica. La ausencia de rechazo de un implante o de un dispositivo por parte del organismo implica una aceptación tanto biológica como química y mecánica (Salvatierra, Oldani, Reyna, & Taborda, 2009).

Dentro de los materiales metálicos utilizados en la actualidad como biomateriales destacan las aleaciones Co-Cr, que han sido utilizadas como implantes, por poseer una buena resistencia a la corrosión y al desgaste (Ramires, Codaro, Vaz, Beatrice, & Guastaldi, 1998). Otro tipo de material utilizado en la producción de implantes son algunos tipos de acero inoxidable (Khudhair, Kadhim, & Khadom, 2021).

El titanio y sus aleaciones han sido reconocidos a lo largo del tiempo como principales biomateriales metálicos. Esto debido a que se trata de materiales biocompatibles, resistentes a la corrosión, ligeros y con elevadas propiedades mecánicas, además de presentar una buena osteointegración, lo que implica que al implantarse en un tejido, el hueso es capaz de crecer en contacto directo con el implante, formando una conexión directa, estructural y funcional entre el hueso y su superficie (Dufour & Pillu, 2018; Niinomi, 1998; Viladot Voegeli, 2000).

A pesar de que las aleaciones de titanio presentan una menor densidad y módulo elástico que los aceros inoxidable y las aleaciones Co-Cr, su módulo elástico no es lo suficientemente pequeño en comparación con el módulo elástico del hueso, lo cual produce un fenómeno conocido como apantallamiento de esfuerzos (stress shielding), el cual promueve un deterioro en la calidad del hueso, aumentando el riesgo de aflojamiento, fractura del hueso y/o de la prótesis (Melton, 1988; Sychterz & Engh, 1996).

El objetivo de esta investigación es desarrollar un material que se pueda emplear en la fabricación de prótesis ortopédicas con características biológicas y mecánicas similares a la estructura ósea, por lo que en el presente trabajo se sintetizó un material a base de titanio poroso con propiedades mecánicas muy similares a las del hueso, con el cual se pueden desarrollar prótesis seguras sin algún problema de biocompatibilidad y resistencia mecánica.

Metodología experimental

Para la preparación de la mezcla de titanio-magnesio, se utilizó titanio en polvo con una pureza de 99.5 % y un tamaño de partícula de 44 μm , así como magnesio con una pureza de 99.8 % y un tamaño de partícula de 64 μm , ambos de la marca Alfa Aesar. Las proporciones utilizadas de Ti y Mg y la temperatura de sinterización se reportan en la Tabla 1. Los polvos fueron introducidos en un vial metálico con capacidad de 8 g, el cual fue colocado en un molino de alta energía de la marca Spex 8000M y se mezclaron sin utilizar medio de molienda durante 2 h; no se empleó una atmósfera inerte ni agente de control de proceso, debido a que no se utilizaron los factores que definen como tal al proceso de molienda mecánica. Concluida la mezcla, se procedió a realizar la compactación de los polvos, obteniéndose pastillas en verde con una geometría cilíndrica de 6 mm de diámetro por 12 mm de altura. Para la compactación se empleó una prensa hidráulica y dados metálicos de acero endurecido, aplicando una presión axial de 20 MPa durante 1 min. Finalmente, las pastillas fueron sinterizadas en un horno tubular de la marca Lindbergh, con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 1000 $^{\circ}\text{C}$, temperatura a la que se mantuvieron por 1 h. En la Figura 1 se representa esquemáticamente el proceso de síntesis y fabricación de piezas consolidadas.

Los polvos obtenidos después del proceso de mezclado y las piezas sinterizadas fueron analizadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Hitachi modelo SU3500. Este microscopio tiene acoplado un analizador elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los ensayos de compresión se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos de la marca INSTRON modelo 3382, con una celda de carga de 100 kN. Se empleó el método de Arquímedes de acuerdo a la norma ASTM B962-17 para calcular la densidad del material (ρ) y posteriormente se utilizó la fórmula (1) para calcular la porosidad (P) de la muestra, en la cual se toma en cuenta la densidad teórica del material (ρ_0).

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (1)$$

Tabla 1. Porcentajes, concentración y temperatura de sinterización de las muestras mezcladas.

Muestras	Porcentaje de Ti (% Volumen)	Porcentaje de Mg (% Volumen)	Temperatura de sinterización(°C)
Ti85Mg15	85	15	1000
Ti70Mg30	70	30	1000

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2. Composición química de la solución de Hanks (g/L).

NaCl	KCl	MgSO ₄ · 7H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	NaHCO ₃	Glucosa	MgCl ₂ 6H ₂ O	CaCl ₂
8.00	0.4	0.06	0.06	0.35	1.00	0.10	0.14

Fuente: (Li, Jiang, Wang, Dong, & He, 2015)

La distribución y tamaño de los poros se observaron a través de tomografía computarizada, en un tomógrafo de la marca Nikon modelo XTH 225. Se realizaron análisis mediante dilatometría en un dilatómetro modelo 801RT, con un flujo de argón de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 1300 °C. Además, se realizó un análisis termogravimétrico simultáneo con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) en un equipo Q600 SDT TA Instruments, con un flujo de argón de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura máxima de 800 °C; por limitaciones del equipo, no fue posible subir más la temperatura. Por último, para evaluar la biocompatibilidad se realizaron pruebas de corrosión, empleando la técnica de polarización potenciodinámica, utilizando como electrodo de referencia platocloruro de plata, un electrodo auxiliar de platino y las muestras como electrodo de trabajo. Como electrolito se empleó la solución de Hanks (Xu, Tao, Bao, Luo, & Zheng, 2019), cuya composición química se mues-

tra en la Tabla 2, la cual es muy similar a la de los fluidos del cuerpo humano. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 37 °C, empleándose un escaneo de polarización de -600 a 1000 V con una velocidad de barrido de 0.8 mV/s.

Discusión y análisis de resultados

En la Figura 2 se observan micrografías a distintas magnificaciones de las muestras Ti85Mg15 (Figura 2a) y Ti70Mg30 (Figura 2c) obtenidas con una señal de electrones secundarios (ES), empleando un detector de presión ultra variable. En ellas claramente se observan los poros distribuidos de manera homogénea, lo que nos indica que la distribución del magnesio se realizó de manera correcta. También se puede ver que existe una coalición de poros, dando como resultado poros de mayor tamaño, siendo esto más evidente en la muestra Ti70Mg30 (Figura 2c). Se espera que esto disminuya tanto el módulo de Young como el esfuerzo máximo, con lo que las propiedades serán más compatibles con los del hueso.

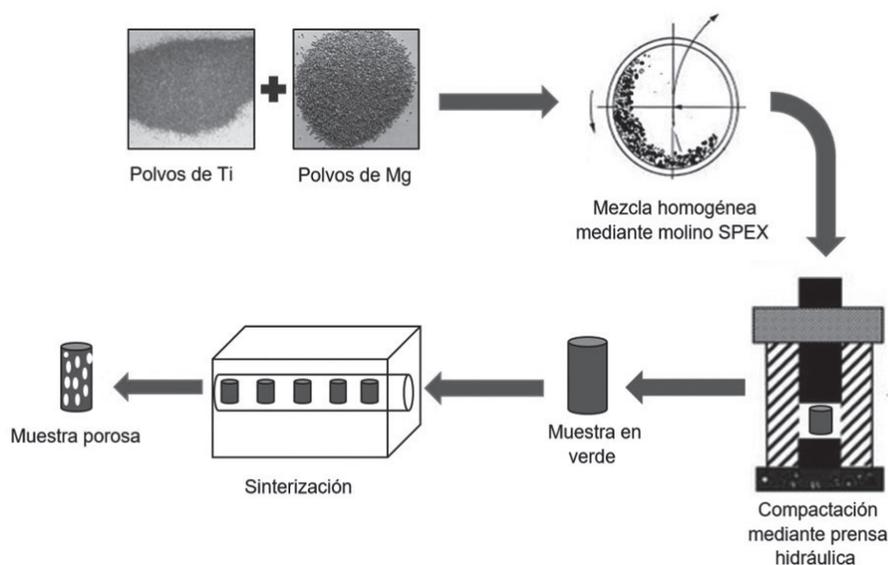


Figura 1. Proceso de síntesis y fabricación de piezas consolidadas. Fuente: Elaboración propia.

Los análisis EDS de la Figura 2 reportan como elemento mayoritario al titanio, pero también se observa la presencia de pequeñas trazas de magnesio en cantidades de 0.1 %. La presencia de magnesio se debe al óxido de magnesio residual que quedó retenido en la matriz de titanio. También se observa oxígeno en cantidades de 4.2 y 15.9 (Figuras 2b y 2d) para am-

bas muestras, respectivamente. Esto indica que una fracción del titanio se encuentra oxidado formando óxido de titanio, el cual es común que se forme en la superficie del titanio como una capa pasiva, dándole resistencia a la corrosión a la pieza. Otra fracción de oxígeno es el retenido como óxido de magnesio, ya antes mencionado.

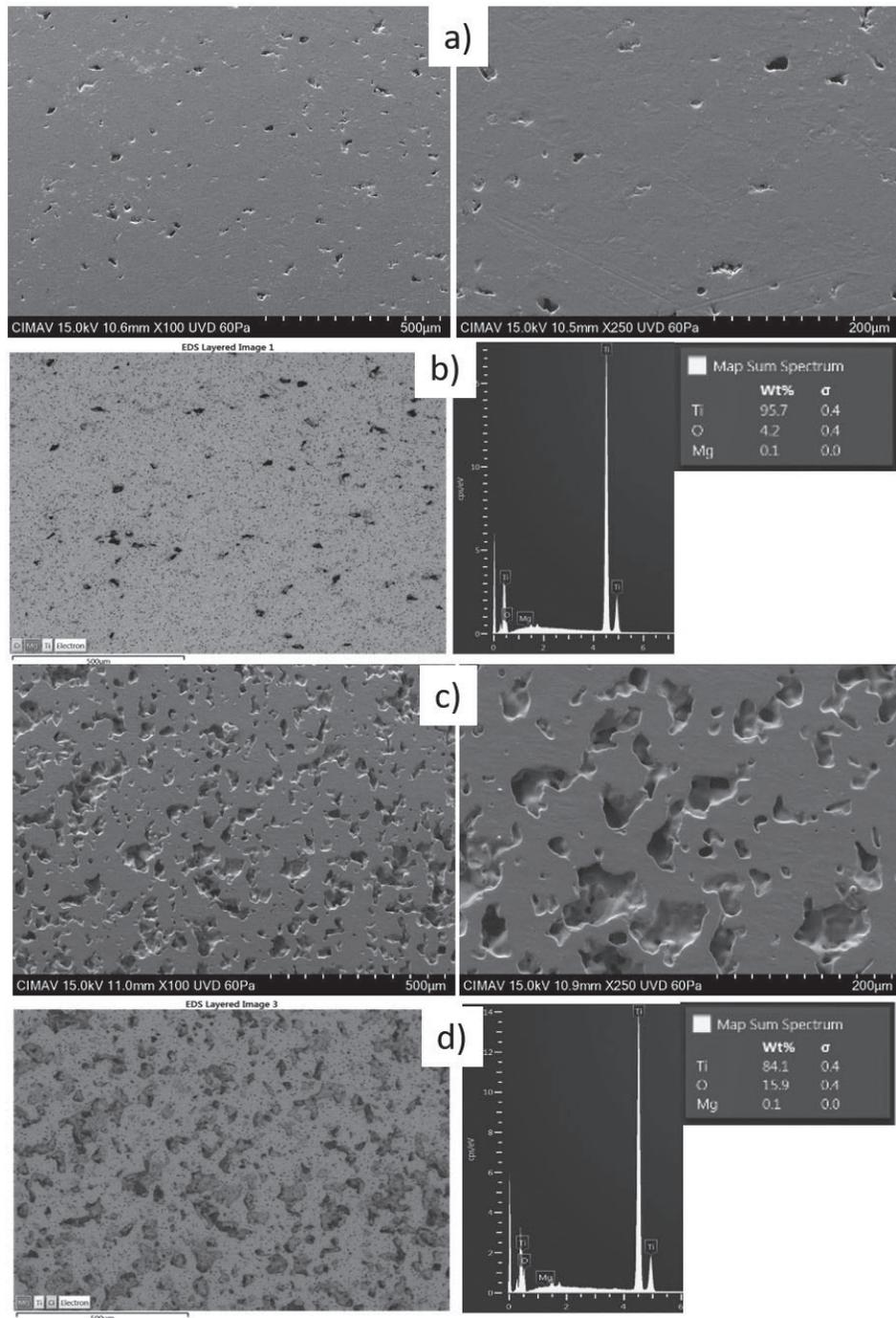


Figura 2. Micrografías MEB–ES de las muestras Ti85Mg15 y Ti70Mg30 y sus respectivos microanálisis EDS.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3. Propiedades mecánicas y porosidad de las muestras con 15 y 30 % Mg sinterizadas a 1000 °C

Muestras	Porosidad (%)	Módulo de Young (GPa)	Esfuerzo Máximo (MPa)
Ti85Mg15	19.0 ± 0.7	18.1 ± 0.4	994.0 ± 0.3
Ti70Mg30	28.5 ± 1.0	13.4 ± 0.2	515.8 ± 0.1
Hueso	0 – 55 (García Barea, 2015; Melton, 1988)	4 – 30 (Attar et al., 2015)	135 -205 (Reilly & Burstein, 1975)

Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 3 muestra la relación de porosidad con el módulo de Young y el esfuerzo máximo. Como puede observarse, existe una relación inversa, ya que al aumentar la porosidad en un 9 % en la muestra Ti70Mg30, el esfuerzo máximo disminuye casi un 50 %, con respecto a la muestra Ti85Mg15. El módulo de Young también disminuye, pero no tan drásticamente como el esfuerzo máximo.

La Figura 3 presenta los resultados de tomografía computarizada realizada a la muestra Ti70Mg30. Los poros en la pieza se pueden observar como puntos oscuros en las radiografías longitudinal y transversal, los cuales están distribuidos uniformemente en el contorno de la pieza, indicando que la mayor cantidad de poros se encuentran en esta zona de la pieza. Esto es debido a que, si bien existe porosidad a lo largo de toda la pieza, los poros cercanos a la superficie tienen un tamaño mayor que los poros del centro. Lo anterior se debe a que el magnesio difunde durante el proceso de sinterización, yendo del interior al exterior de la muestra.

En la Figura 4 se observa el resultado del ensayo de dilatometría del magnesio, apreciándose que

a ~650 °C se tiene un aumento en la longitud de la muestra, debido a que corresponde a la temperatura de fusión del magnesio (Callister, 2020). En un rango de temperatura que va de los 650 – 1000 °C aproximadamente, se observa una disminución en el tamaño de la muestra, lo que se atribuye a la evaporación del magnesio. Finalmente a ~1200 °C comienza la formación del óxido de magnesio (Shand, 2006), observándose un incremento en el porcentaje de alteración de la longitud.

Los resultados del análisis térmico simultáneo TGA-DSC (Figura 5) muestran que alrededor de los 500 °C se inicia un incremento de peso, llegando hasta el 23 % a los 800 °C, lo que se debe a la oxidación de la muestra al producirse el MgO. Por otra parte, el análisis calorimétrico confirma tal afirmación, al observarse un pico exotérmico en el intervalo de temperatura de 550 a 650 °C como reacción inicial de la oxidación. Posteriormente se observa otra señal en el intervalo de 650 a 800 °C, indicando que la oxidación se da en etapas, probablemente debido a que conforme se va produciendo el MgO, este va obstruyendo la oxidación de secciones interiores de la pieza. Esta

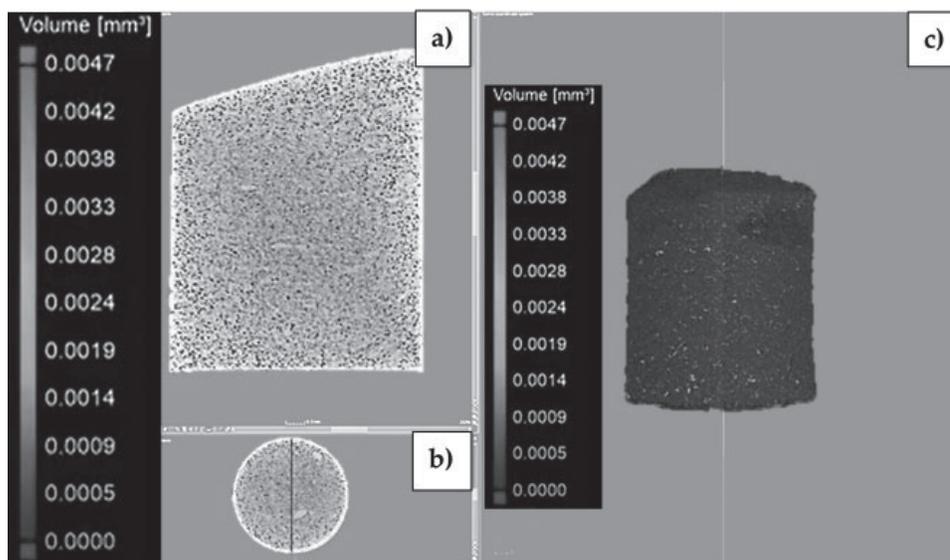


Figura 3. Radiografías (a) transversal y (b) longitudinal y (c) tomografía de la muestra Ti70Mg30.

Fuente: Elaboración propia.

distribución de poros es muy conveniente, ya que se favorecería la inserción de células óseas en la pieza ortopédica, induciendo una mejor osteointegración del titanio con la parte orgánica. Por otra parte, el tener un centro de la pieza ligeramente más rígido, promovería un andamiaje sólido y por consiguiente una resistencia mecánica adecuada a la prótesis.

La Figura 6 muestra la curva de polarización potenciodinámica de la muestra Ti70Mg30 evaluada en la solución de Hanks a 37 °C, en la cual se observa un comportamiento activo-pseudopasivo en el rango del potencial evaluado. A potenciales de 100 mV por encima de su potencial de corrosión, tiende a formar una zona pasiva hasta alrededor de los 600 mV. Ade-

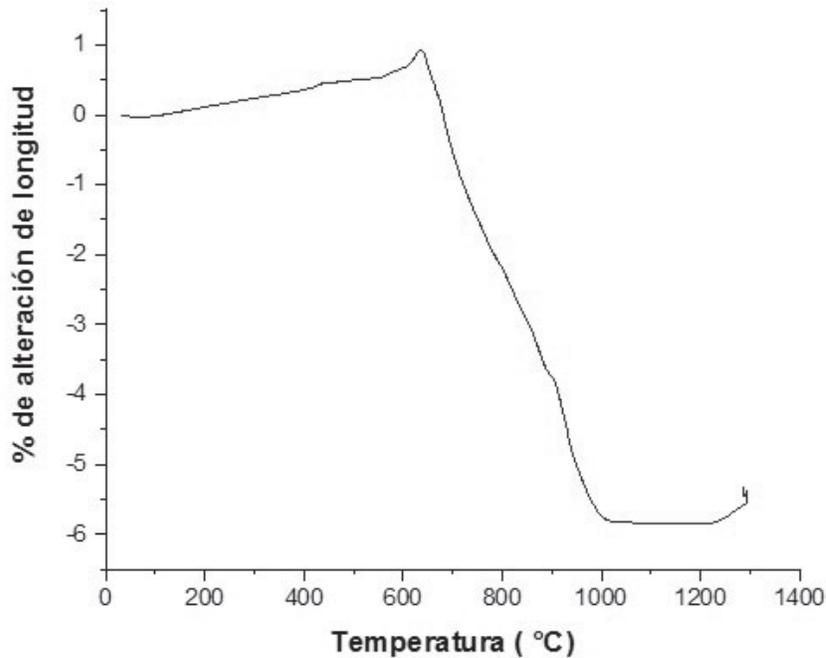


Figura 4. Curva de dilatometría, en la cual se muestra el porcentaje de alteración de longitud en función de la temperatura.

Fuente: Elaboración propia.

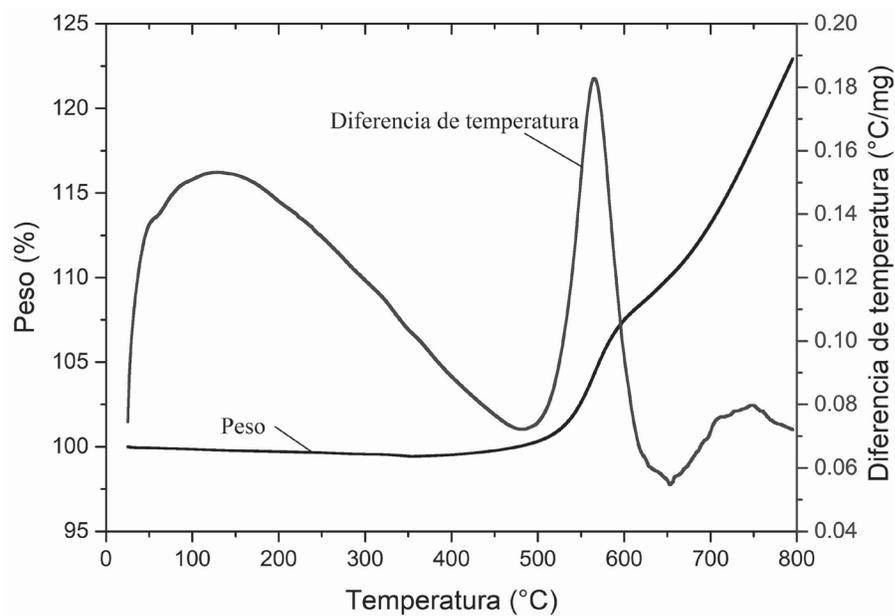


Figura 5. Análisis térmico TGA-DSC de la muestra Ti70Mg30.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. Valores obtenidos de las curvas de polarización de la muestra Ti70Mg30 sinterizadas.

Parámetro	Valor
Velocidad de corrosión (mm/año)	0.00173
Potencial de corrosión (V)	- 0.55
Corriente de corrosión (A/cm ²)	7.82×10^{-8}

Fuente: Elaboración propia.

más, la curva de polarización indica que el mecanismo de corrosión es del tipo general, es decir, no hay la formación de una histéresis típica de corrosión por picaduras, lo que indica que no hay nucleación de picaduras preexistentes o recién generadas. El rango de estabilidad de la zona pasiva puede depender de la velocidad de exploración y la composición de la solución fisiológica; por ejemplo, se ha reportado que la zona pasiva del Ti está alrededor de 2000 mV o mayor a 3000 mV con respecto a su potencial de corrosión (Al-Mobarak, Al-Swayih, & Al-Rashoud, 2011; Camero et al., 2008). La diferencia con los valores reportados en este estudio se debe a la diferente velocidad de barrido utilizada (0.8 mV/s) y la presencia de los demás compuestos en el electrolito.

En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos de la curva de polarización. En virtud de que la velocidad de corrosión es muy baja, el material puede considerarse biocompatible (Porcayo-Palafox, Carrera-Chavez, Casolco, Porcayo-Calderon, & Salinas-Bravo, 2019).

Conclusiones

La formación de poros utilizando Mg metálico como compuesto fugitivo al llevarlo a calentamiento hasta 1000 °C, es una buena opción para la obtención de titanio poroso para su implementación en prótesis ortopédicas. Debido a la difusión del magnesio en la muestra, se forma un gradiente de porosidad, lo que ocasiona que se presenten poros de mayor tamaño cerca de la superficie de la muestra. Esta dispersión de poros puede favorecer el crecimiento de células, con lo que se propiciaría una mejor osteointegración entre la pieza ortopédica y los huesos adyacentes. La muestra Ti70Mg30 es la que posee los valores del módulo de Young (13.4 GPa) y esfuerzo máximo (515 MPa) cercanos a los reportados para el hueso humano: 4 – 30 GPa y 205 MPa, respectivamente. Esta muestra es la más atractiva para uso de prótesis ortopédicas debido a su mayor porcentaje de porosidad, lo que facilitaría una mejor osteointegración. El desarrollo de ensayos electroquímicos estableció que la velocidad de corrosión promedio de la aleación de

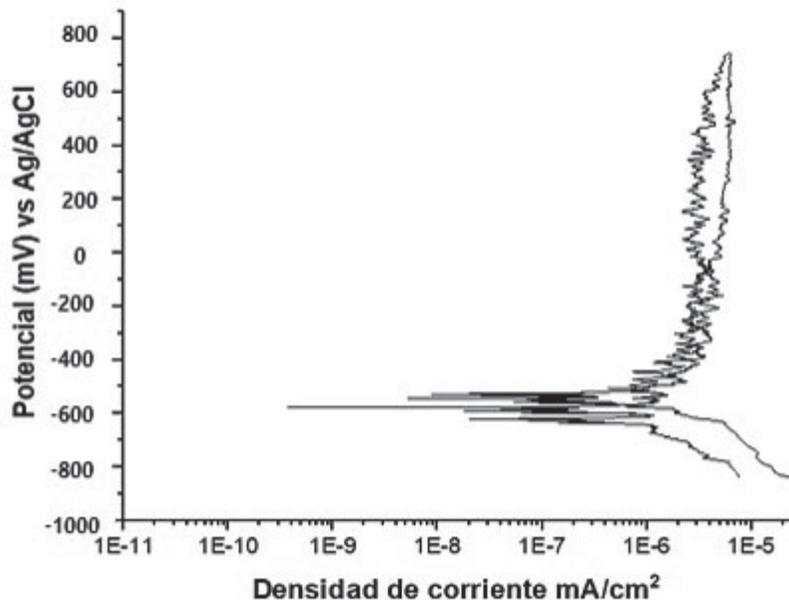


Figura 6. Curva de polarización obtenida de la muestra Ti70Mg30 sinterizada.

Fuente: Elaboración propia.

titanio poroso fue de 0.00173 mm/año posterior a ser expuesto en una solución Hanks a 37 °C, valor que, de acuerdo a la literatura, se considera permisible en sistemas de implantes metálicos para su uso en seres vivos. Al eliminar el fenómeno de apantallamiento de esfuerzos se evitará el cambio de las prótesis periódicamente, incrementando la vida útil originando ahorro en tiempo, costo y riesgo que conlleva toda intervención quirúrgica.

Bibliografía

- Al-Mobarak, N., Al-Swayih, A., & Al-Rashoud, F. (2011). Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb alloy in biological solution for dentistry applications. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6(6), 2031-2042.
- Attar, H., Löber, L., Funk, A., Calin, M., Zhang, L., Prashanth, K., Eckert, J. (2015). Mechanical behavior of porous commercially pure Ti and Ti-TiB composite materials manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*, 625, 350-356.
- Callister, W. D. (2020). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Volumen I: Reverté.
- Camero, S., Talavera, I., González, G., Réquíz, R., Rosales, A., Suárez, M., González, W. (2008). Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 23(3), 27-34.
- de Saja Sáez, J. A. (2000). *Introducción a la física de los materiales*: Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial, Universidad de Valladolid.
- Dufour, M., & Pillu, M. (2018). *Biomecánica funcional. Miembros, cabeza, tronco*: Elsevier.
- García Barea, E. (2015). *Análisis de la influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas del hueso trabecular*. Recuperado el 04 de julio de 2022, de <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/23345>.
- Khudhair, N. A., Kadhim, M. M., & Khadom, A. A. (2021). Effect of Trimethoprim Drug Dose on Corrosion Behavior of Stainless Steel in Simulated Human Body Environment: Experimental and Theoretical Investigations. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 7(3), 1-15.
- Li, Q., Jiang, G., Wang, C., Dong, J., & He, G. (2015). Mechanical degradation of porous titanium with entangled structure filled with biodegradable magnesium in Hanks' solution. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 349-354.
- Melton, L. (1988). Clinal spectrum. *Osteoporosis. Etiology, diagnosis and management*, 155-177.
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), 231-236.
- Porcayo-Palafox, E., Carrera-Chavez, S. I., Casolco, S. R., Porcayo-Calderon, J., & Salinas-Bravo, V. M. (2019). Electrochemical Performance of Ti-Based Commercial Biomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 4352360.
- Ramires, I., Codaro, E., Vaz, L., Beatrice, C., & Guastaldi, A. C. (1998). Caracterización metalográfica de aleaciones metálicas utilizadas como biomateriales en implantes quirúrgicos. *Información Tecnológica*, 9(4), 35.
- Reilly, D. T., & Burstein, A. H. (1975). The elastic and ultimate properties of compact bone tissue. *Journal of biomechanics*, 8(6), 393-405.
- Salvatierra, N. A., Oldani, C. R., Reyna, L., & Taborda, R. A. M. (2009). ¿Qué es la biocompatibilidad?, Sociedad Argentina de Bioingeniería, *Revista Argentina de Bioingeniería*; 15; 1; 28-32.
- Shand, M. A. (2006). *The chemistry and technology of magnetia*: John Wiley & Sons.
- Sychterz, C. J., & Engh, C. A. (1996). The influence of clinical factors on periprosthetic bone remodeling. *Clinical orthopaedics and related research*. (322), 285-292.
- Viladot Voegeli, A. (2000). *Lecciones básicas de biomecánica del aparato locomotor*. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona 2001.
- Wagner, W. R., Sakiyama-Elbert, S. E., Zhang, G., & Yaszemski, M. J. (2020). *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*: Academic Press.
- Xu, J., Tao, S., Bao, L., Luo, J., & Zheng, Y. (2019). Effects of Mo contents on the microstructure, properties and cytocompatibility of the microwave sintered porous Ti-Mo alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 97, 156-165.