

---

## ALEACIONES POROSAS DE ZR-TI-NB

**A.E. Aguilar Maya, A. Hazarabedian, M.I. Luppo, G. Vigna**

Departamento Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica.  
Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA

E mail: [aguilar@cnea.gov.ar](mailto:aguilar@cnea.gov.ar)

### RESUMEN

*Los estudios más recientes vinculados a la producción de implantes se enfocan en el desarrollo de materiales porosos, los cuales facilitarían el crecimiento del hueso en el interior de los poros y ayudarían a una mejor fijación de la prótesis. El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del contenido de Nb sobre las propiedades estructurales y mecánicas de dos aleaciones de materiales porosos obtenidos a partir del método de partículas separadoras.*

*Se prepararon dos aleaciones de base Ti-Zr con distinto contenido de Nb -34.4Ti64Zr1.6Nb y 34.5Ti60.1Zr5.5Nb- en un horno de arco bajo atmósfera de argón. Los polvos metálicos se obtuvieron por el método de hidruración-deshidruración en un equipo tipo Sieverts. Mediante tamizado se seleccionaron polvos metálicos con tamaños entre 37 y 74  $\mu\text{m}$  los cuales se mezclaron con partículas separadoras de bicarbonato de amonio con tamaños entre 300 y 700  $\mu\text{m}$ . Las mezclas obtenidas se compactaron en una prensa uniaxial a 400MPa. Los cilindros obtenidos en la compactación fueron calentados a 200°C, para eliminar las partículas separadoras, y luego fueron sinterizados a 1300°C.*

*De ambas aleaciones se obtuvieron materiales con un 70% de porosidad. Las densidades medidas de las aleaciones con un picnómetro de He fueron  $(5,6 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ . Las densidades de los materiales porosos de las dos aleaciones fueron  $(5,3 \pm 0,1) \text{ g/cm}^3$ , valor cercano a la densidad de las aleaciones lo cual indica una estructura de poros interconectada, requisito necesario para un crecimiento de las células en su interior y la vascularización. A partir de micrografías obtenidas con un microscopio óptico se realizó un análisis cuantitativo de la distribución de poros mediante un software de análisis de imágenes. Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante ensayos de compresión llevados a cabo a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .*

**Tópico:** Tópico 2: Materiales metálicos

**Palabras clave:** biomateriales, materiales porosos, aleaciones de Ti y Zr

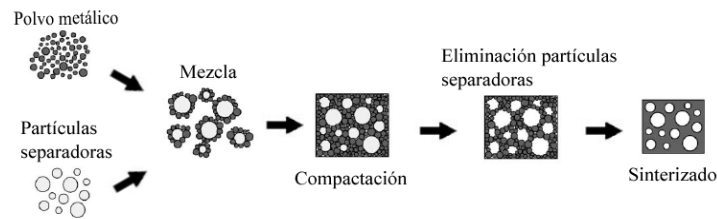
### 1. INTRODUCCIÓN

En el área de los materiales biocompatibles, las aleaciones porosas base Ti o base Zr constituyen la nueva tendencia en la búsqueda de materiales más adecuados para implantes y sustitutos óseos [1]. En el pasado, los investigadores desarrollaban biomateriales privilegiando la obtención de un material altamente inerte, el cual debía interactuar lo menos posible con el cuerpo de manera de minimizar interferencias con los fluidos y células con los cuales el mismo entraría en contacto. Sin embargo, en la práctica, un elemento extraño no pasa desapercibido en el organismo y la tendencia actual es aprovechar esta inevitable interacción. Así surgieron los biomateriales porosos que facilitan el crecimiento del nuevo tejido óseo.

Actualmente la mayoría de los materiales utilizados para reemplazos de hueso son metales sólidos de alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión como el acero inoxidable 316L, las aleaciones de Cr-Co y las aleaciones de Ti. Uno de los mayores inconvenientes que presentan estos reemplazos está vinculado a que el módulo de Young de los implantes metálicos es mucho más grande que el del hueso. Esto resulta en que el hueso que rodea el implante estará sometido a una menor sollicitación mecánica que la que normalmente soporta y ello conducirá a su atrofia y, finalmente, a la pérdida del implante. Una forma de reducir el módulo elástico de los materiales metálicos para acercarlo al del hueso es introducirles una alta porosidad. A partir de esta premisa se impulsó la idea de usar materiales porosos en implantología. Además de lo mencionado, los materiales porosos deben tener un tamaño de poro adecuado (entre 200 y 500  $\mu\text{m}$ ) y la porosidad abierta para permitir el

crecimiento de las células óseas dentro del implante y, por lo tanto, asegurar su anclaje. En cuanto a las propiedades mecánicas, las investigaciones previas informan que el módulo elástico tiene que tener valores próximos a los de los huesos, entre 0,1 y 20 GPa, y presentar una resistencia a la compresión entre 2 y 200 MPa [2-3].

Los materiales porosos se pueden fabricar a través de un proceso de pulvimetalurgia. En particular, se pueden obtener polvos metálicos mediante el proceso de hidruración-deshidruración el cual se basa en la adición de hidrógeno al metal a temperaturas elevadas, tras lo cual el material es fácilmente reducido a polvo para finalmente deshidrogenarlo mediante calentamiento en vacío. La mezcla del polvo metálico con partículas separadoras puede producir muestras metálicas de gran porosidad. En la figura 1 se muestra los pasos relevantes del proceso denominado método de las partículas separadoras. La mezcla de polvos metálicos con las partículas separadoras se compacta uniaxialmente. Se obtiene, entonces, una muestra que se conoce como compacto en verde al cual se lo somete a dos tratamientos térmicos: el primero a bajas temperaturas para eliminar las partículas separadoras y el segundo tratamiento a alta temperatura para sinterizar las muestras [2].



**Figura 1.** Procedimientos para la fabricación de materiales porosos por el método de partículas separadoras.

En los últimos años se incrementó el uso de las aleaciones de Ti para fabricar implantes médicos debido no sólo a su excelente resistencia específica y resistencia a la corrosión, sino también a que el Ti no trae problemas alérgicos y presentan la mejor biocompatibilidad entre los biomateriales metálicos. Las aleaciones de Ti más usadas en aplicaciones biomédicas son el Ti puro y el Ti-6Al-4V. Sin embargo, esta última aleación fue desarrollada como material estructural principalmente para la industria aeroespacial. El desarrollo de aleaciones para aplicaciones biomédicas debe tener en cuenta de no incluir elementos tóxicos en su composición. Como resultado de las investigaciones el Nb, Ta y Zr fueron seleccionados como los elementos de aleación más seguros en aleaciones de Ti [4]. En el presente trabajo se presenta el proceso de fabricación de dos aleaciones de Zr-Ti-Nb y su respuesta a los ensayos de compresión.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon dos aleaciones de Zr-Ti con distinto contenido de Nb, con la siguiente composición:

- 64Zr-34.4Ti-1.6Nb (Nb1.6)
- 60.1Zr-34.5Ti-5.5Nb (Nb5.5)

Refundiendo en un horno de arco bajo atmósfera de Ar de alta pureza, muestras de Ti grado 1 y Zr-2.5Nb para la aleación Nb1.6 y Ti grado 1, Zr puro y Zr-20Nb para la aleación Nb5.5.

Los botones se hidruraron por el método de hidruración-deshidruración en un equipo tipo Sieverts cuya cámara de hidruración es un tubo de cuarzo, conectado a un sistema de alto vacío y a un sistema de inyección de hidrógeno (pureza 99.999) a presiones inferiores a 850 torr. Un horno eléctrico deslizante suministra calor al sistema.

El material hidrurado se molió en un mortero hasta obtener polvos de tamaño inferior a 3 mm. Este polvo se molió nuevamente, bajo vacío, en un molino planetario a bolas marca Retsch modelo PM400, utilizándose recipientes y bolas de acero inoxidable de 20 mm de diámetro, con una velocidad de 200 rpm durante 10 minutos. El polvo obtenido fue tamizado empleando tamices de malla de acero inoxidable de 37, 74 y 125  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

Los polvos, con tamaño entre 37 y 74  $\mu\text{m}$ , se colocaron en una cápsula semicilíndrica de acero inoxidable tapada con una malla de 30  $\mu\text{m}$  y se deshidruraron en el equipo de Sieverts a una temperatura inferior a las de hidruración y bajo vacío.

Debido a que durante el proceso de deshidruración se produce un principio de sinterizado de los polvos, nuevamente se pulverizaron empleando las condiciones mencionadas previamente.

Los polvos metálicos obtenidos por el método de hidruración-deshidruración se mezclaron con partículas de bicarbonato de amonio en una mezcladora de vidrio tipo Y. Las partículas de bicarbonato de amonio actuaron como partículas separadoras del proceso. El tamaño de las partículas empleadas, entre 300 y 700  $\mu\text{m}$ , se obtuvieron mediante tamizados.

La mezcla formada por los polvos metálicos y las partículas separadoras se colocó en una matriz de carburo de tungsteno y se compactó en una prensa uniaxial, a 400 MPa.

Al compacto en verde obtenido se le realizaron dos tratamientos térmicos: el primero a 200°C durante 5 horas, para eliminar las partículas de bicarbonato de amonio y, el segundo a 1300°C durante 2 horas para producir el sinterizado final de la muestra.

La caracterización de las muestras se realizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Para revelar la microestructura se las atacó químicamente con una solución de 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 60 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 volúmenes), 10 ml HF y 15 ml  $\text{HNO}_3$ .

El análisis cuantitativo de la distribución de poros se realizó mediante un software de análisis de imágenes.

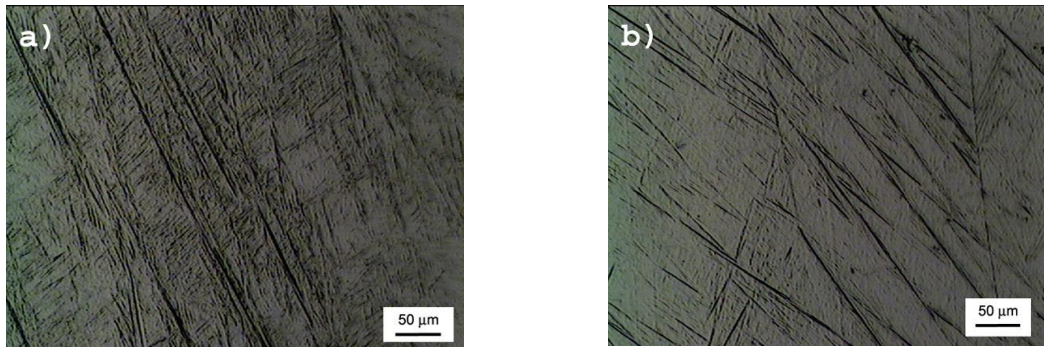
Las fases presentes en estas aleaciones se determinaron en un equipo de rayos X utilizando radiación  $\text{K}\alpha$  del Cu con filtro de Ni, 45 kV/40 mA.

Las densidades se midieron mediante un picnómetro de He.

Los ensayos de compresión se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu a temperatura ambiente y con una velocidad de deformación de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra la microestructura obtenida en los botones de las dos aleaciones de Zr-Ti-Nb estudiadas.



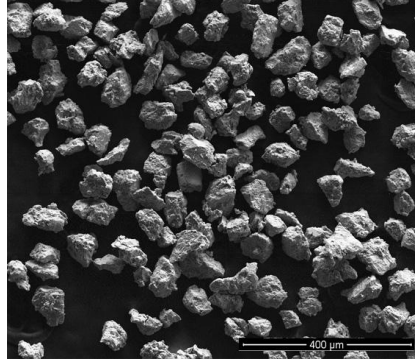
**Figura 2.** Micrografías ópticas de los botones fundidos de Zr-Ti-Nb. (a) aleación Nb1.6, (b) aleación Nb5.5.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del análisis de los diagramas de difracción de rayos X realizados a los botones.

**Tabla 1.** Fases presentes en los botones.

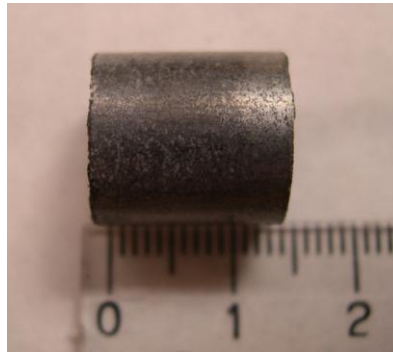
Fase	Estructura Cristalina (Grupo espacial)	Nb1.6	Nb5.5
		Parámetros de red (nm)	Parámetros de red (nm)
$\alpha''$	Ortorrónica (63)	a = 0,3067 b = 0,5417 c = 0,4911	a = 0,3058 b = 0,5414 c = 0,4903

En la figura 3 se muestra el polvo metálico obtenido por el método de hidruración-deshiduración



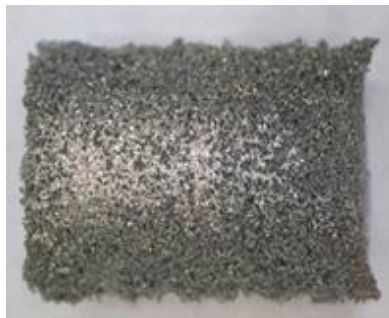
**Figura 3.** Micrografía MEB del polvo metálico.

En la figura 4 se muestra un compacto en verde obtenido por prensado de los polvos metálicos con las partículas separadoras.



**Figura 4.** Compacto en verde.

La figura 5 muestra las esponjas obtenidas al finalizar todo el proceso, observadas mediante una lupa y la figura 6 muestra la estructura porosa de las esponjas al observarlas en el MEB.



**Figura 5.** Aspecto exterior de las esponjas obtenidas

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos al medir la densidad de los botones y las esponjas, además del cálculo de la porosidad. Las densidades obtenidas para los materiales porosos son próximas a la de los botones, por lo tanto, se obtuvo una estructura de poros interconectada. Por otro lado, en ambas aleaciones se alcanzó una alta porosidad, del orden del 70%.

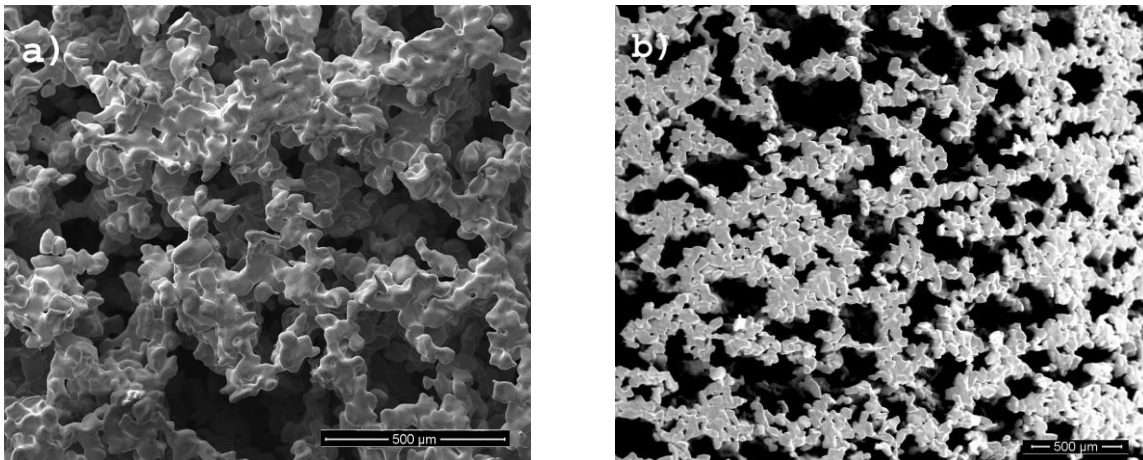
**Tabla 2.** Densidades y porosidad de botones y esponjas.

Nb1.6			Nb5.5		
Botón	Esponja		Botón	Esponja	
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)
5,6 ± 0.1	5,3 ± 0,1	71	5,6 ± 0.1	5,4 ± 0,1	70

La Tabla 3 muestra las fases presentes en las esponjas de cada aleación. En ambas muestras aparecen la mismas fases,  $\alpha$  y  $\beta$ , pero en distintas fracciones volumétricas. La cantidad de fase  $\beta$  aumenta con el contenido de .Nb, lo que también se puede apreciar en las micrografías MEB de las esponjas mostradas en la figura 6

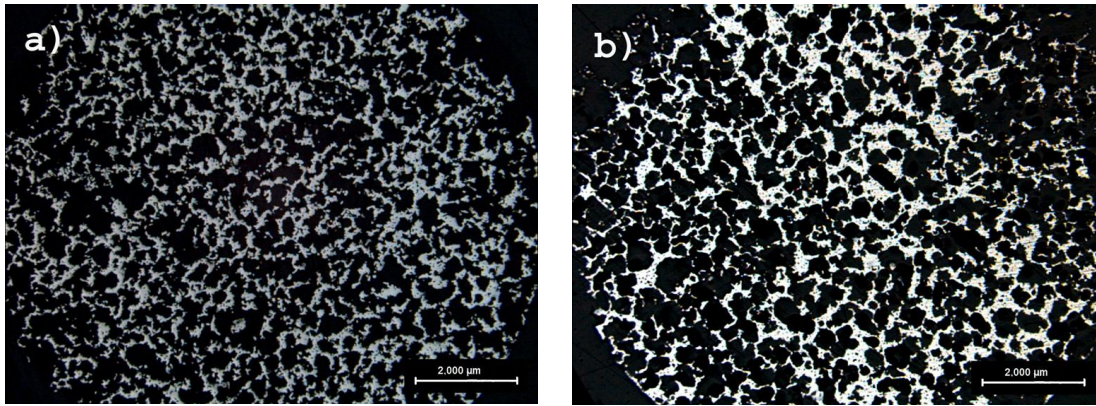
**Tabla 3.** Fases presentes en las esponjas.

Fase	Estructura Cristalina (Grupo espacial)	Nb1.6		Nb5.5	
		Parámetros de red (nm)	Volumen ocupado (%)	Parámetros de red (nm)	Volumen ocupado (%)
$\alpha$ (TiZr)	Hexagonal (194)	a = 0,3099 c = 0,4917	66	a = 0,3099 c = 0,4893	52
$\beta$ (TiZrNb)	Cúbica (229)	a = 0,3461	34	a = 0,3450	48



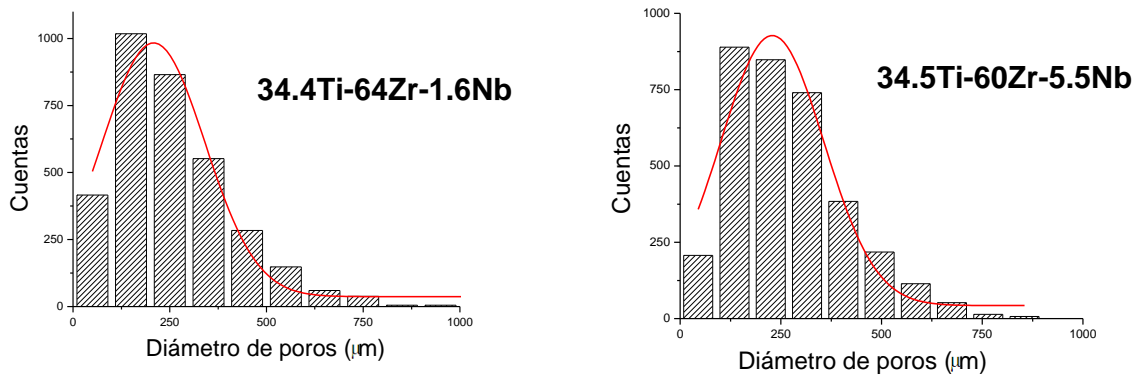
**Figura 6.** Micrografías MEB de los poros observados en las superficies de las esponjas. (a) Nb1.6; (b) Nb5.5

En la figura 7 se observan cortes transversales de las esponjas obtenidas para cada aleación utilizadas para medir el tamaño de los poros.



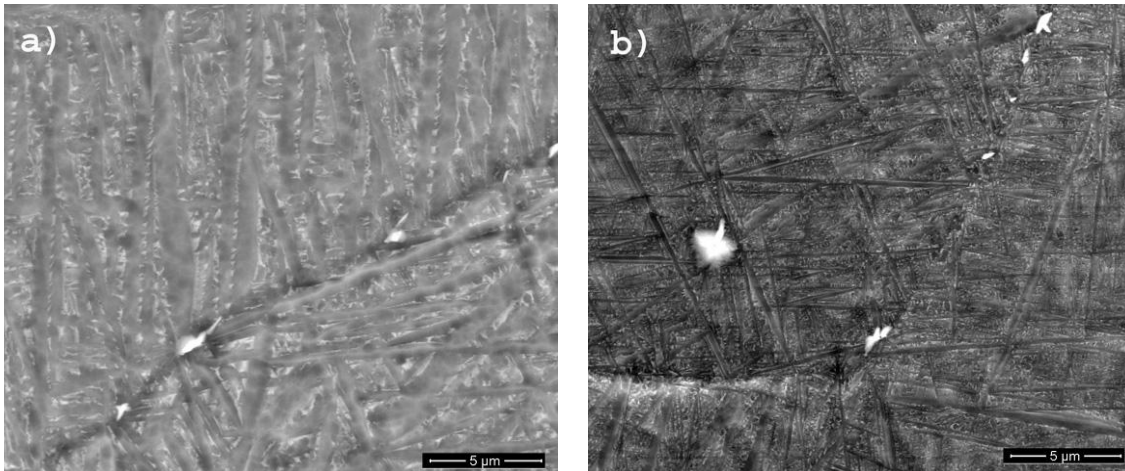
**Figura 7.** Micrográficas ópticas de cortes transversales de las esponjas Zr-Ti-Nb. (a) Nb1.6; (b) Nb5.5

En la figura 8 se observa la distribución de tamaño de poros de cada esponja. Los valores de tamaño medio de poro fueron de 257 µm para la esponja Nb1.6 y de 269 µm para la esponja de Nb5.5. Los poros tienen un tamaño entre 100 y 800 µm, resultados que están dentro del rango requerido para los implantes médicos.



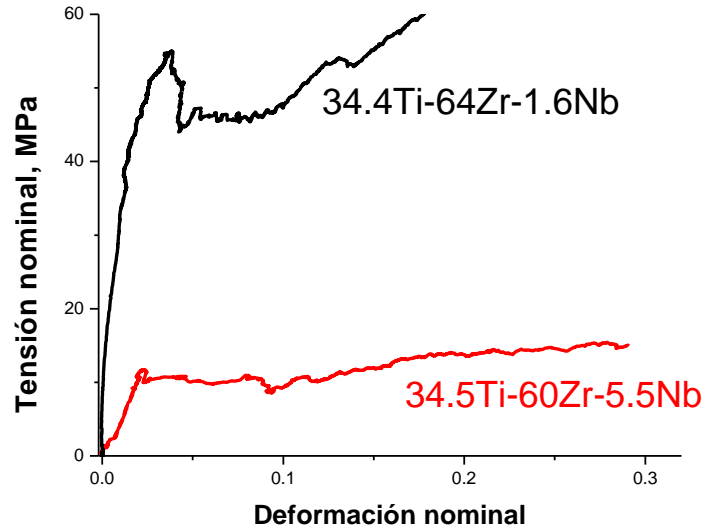
**Figura 8.** Distribución de poros de las esponjas de Zr-Ti-Nb. En línea llena se muestra la curva gaussiana que mejor ajusta los datos experimentales.

La figura 9 muestra la microestructura obtenida para cada una de las esponjas.



**Figura 9.** Micrografía MEB de la microestructura de las esponjas. (a) Nb1.6; (b) Nb5.5

En la figura 10 se muestran las curvas tensión nominal versus deformación nominal para una esponja de Nb1.6 con una porosidad del 64% y para una de Nb5.5 con una porosidad del 70%



**Figura 10.** Ensayos de compresión

En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos a partir del análisis de las curvas de la figura 10 para el módulo de Young y para la tensión nominal en el “plateau”. Para poder ver el efecto de la aleación, se “normalizaron” con respecto a la porosidad, los valores del módulo de Young y de la tensión nominal en el “plateau”, a través de las siguientes relaciones:

$$\frac{E(P_1)}{E(P_2)} = \left[ \frac{(100 - P_1)}{(100 - P_2)} \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{\sigma(P_1)}{\sigma(P_2)} = \left[ \frac{(100 - P_1)}{(100 - P_2)} \right]^2 \quad (2)$$

donde  $E(P_i)$  y  $\sigma(P_i)$  son el módulo de Young y la tensión nominal en el “plateau” en esponjas con porosidad  $P_i$  [5].

**Tabla 4.** Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de compresión.

\*Valores obtenidos calculados a partir de las ecuaciones (1) y (2)

Aleación	Porosidad (%)	Modulo E (GPa)	Tensión nominal en el “plateau” (MPa)
<b>Nb1.6</b>	64	2	46
<b>Nb5.5</b>	70	0.3	11
<b>Nb1.6*</b>	70	1,4	32

#### 4. CONCLUSIONES

Se fabricaron esponjas metálicas de Ti aleadas con compuestos no tóxicos para el organismo (Zr y Nb), mediante el método de partículas separadoras, las cuales presentan una alta porosidad, entre el 60 y 70%, interconectada, con un tamaño medio de poro de aproximadamente 260  $\mu\text{m}$  y propiedades mecánicas dentro del rango

---

requeridos para un implante. Se observó que según el contenido de Nb, para esponjas con 70% de porosidad, el módulo de Young varió entre 0,3 y 1.4 GPa y la tensión nominal en el “plateau” entre 11 y 32 MPa.

Los estudios realizados indican que las aleaciones elegidas constituyen una promisoría alternativa en el campo de los biomateriales. Un estudio más amplio sobre el efecto del contenido de Nb en las propiedades mecánicas del material se está llevando a cabo.

Agradecimientos: Trabajo realizado en el marco del convenio PICT 2005 N° 32795 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de la República Argentina

## REFERENCIAS

1. C.E. Wen, Y. Yamada and P.D. Hodgson, “Fabrication of novel TiZr alloy foam for biomedical applications”; *Materials Science and Engineering C*, Vol. 26 (2006), p. 1439-1444.
2. J. Banhart, “Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams”; *Progress in Materials Science*, Vol. 46 (2001), p. 559-632.
3. G. Ryan, A. Pandit and D. P. Apatsidis, “Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications”; *Biomaterials* Vol.27 (2006), p. 2651-2670.
4. M. Niinomi, “Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods”; *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 4 (2003), p. 445-454.
5. L.J. Gibson and M.F. Ashby, “Cellular solids: structure and properties – Second edition”; 1997, Cambridge University Press.