

## SINTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE TITANIO EN UN HORNO SOLAR PARABÓLICO

A. Romero<sup>1</sup>, G.P. Rodríguez<sup>1</sup>, A. Conde<sup>2</sup>, J.J. de Damborenea<sup>2</sup>, I. García<sup>2</sup>, M.A. Arenas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>E.T.S Ingenieros Industriales, Universidad de Castilla-La Mancha (ETSII-UCLM)

Avda. Camilo José Cela 4, 13071 Ciudad Real,

[gloria.rodriguez@uclm.es](mailto:gloria.rodriguez@uclm.es)

<sup>2</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC)

Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid

**Resumen:** En el sector de los biomateriales ha habido un gran avance en el desarrollo de materiales porosos para utilizarse en la reconstrucción y regeneración ósea. En el presente estudio se ha utilizado la energía solar concentrada (ESC) en la sinterización de espumas de titanio de 60, 70 y 80% de porosidad fabricadas mediante la técnica pulvimetalúrgica del espaciador. La sinterización se ha llevado a cabo en un horno solar parabólico de 2 kW del laboratorio PROMES-CNRS (Odeillo, Francia). Se han obtenido espumas completamente sinterizadas, con la porosidad prefijada y con una distribución de la porosidad adecuada para su utilización en aplicaciones biomédicas de implantes óseos. Además, gracias al efector fotoactivador del uso de la ESC los tiempos de tratamiento se han reducido considerablemente con respecto a la sinterización convencional (30 minutos vs 10 horas) y el tratamiento se ha podido llevar a cabo en atmósfera inerte de argón.

**Palabras clave:** Titanio, Espumas, Energía solar concentrada, Pulvimetalurgia, Sinterización.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevos biomateriales para su aplicación en la ingeniería de tejidos y regeneración ósea. Los materiales metálicos biocompatibles son buenos candidatos para este tipo de aplicaciones debido a su alta tenacidad, ductilidad y capacidad de soportar cargas. De entre ellos, es conocido que el titanio cumple con los requerimientos necesarios para este tipo de aplicaciones, gracias a su buena biocompatibilidad y a su capacidad de soportar cargas de compresión, sin embargo, su principal desventaja es su elevada rigidez, ya que un módulo de elasticidad elevado (~105 GPa) respecto al del hueso humano (~10-40 GPa) puede originar problemas de reabsorción ósea debido a un efecto de apantallamiento de tensiones. La fabricación de materiales porosos, tales como espumas, permite mejorar la biocompatibilidad mecánica, disminuyendo el módulo de elasticidad del titanio acercándolo al del hueso, así como facilitar la osteointegración (crecimiento del hueso a través del material). Entre los requerimientos concretos que se exigen a una espuma de titanio para que pueda utilizarse como material biocompatible están que presente una resistencia a la compresión mayor de 150 MPa, una porosidad de al menos 20% en volumen y que el tamaño de poro sea superior a 100  $\mu\text{m}$  [1].

Son muchos los métodos descritos en la literatura que se pueden utilizar para la producción de espumas de titanio [2]. De entre ellos, la utilización del método pulvimetalúrgico del espaciador permite obtener tras la etapa de sinterización materiales con propiedades similares a las del hueso con una porosidad bien distribuida, abierta e interconectada.

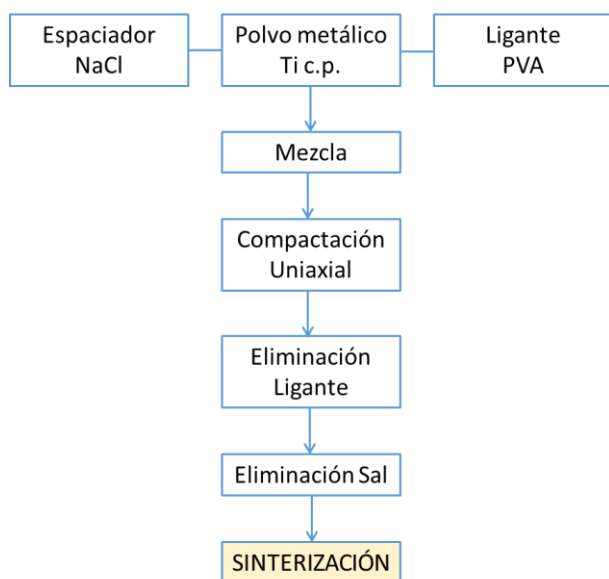
En estudios previos realizados por los autores en titanio y sus aleaciones, se ha comprobado que el uso ESC permite una importante reducción de los tiempos de tratamiento, un abaratamiento de los costes de procesado y en muchas ocasiones la mejora de las propiedades mecánicas en la realización de tratamientos superficiales de nitruración, en procesos de sinterización y en soldaduras [3-5]. En base a estos buenos resultados, y con la intención de seguir promoviendo el uso de energías renovables como instrumento para el procesado y mejora de los materiales, en el presente trabajo se ha empleado la ESC en la sinterización de espumas de titanio fabricadas mediante la técnica pulvimetalúrgica del espaciador.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

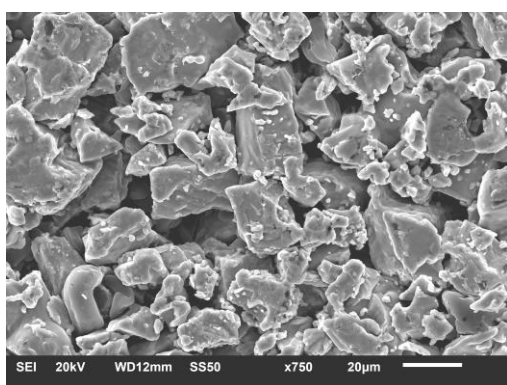
Se han fabricado espumas mediante la técnica del espaciador (Figura 1). Se partió de polvo de Ti c.p. de morfología irregular y de tamaño de partícula inferior a 53  $\mu\text{m}$  (Figura 2). Debido a su gran facilidad para ser eliminado mediante disolución en agua, como espaciador se ha empleado NaCl con un tamaño de partícula inferior a 600  $\mu\text{m}$ . Para favorecer el proceso de mezclado se ha utilizado como ligante una disolución de alcohol polivinílico (PVA). Se diseñaron espumas de tres porosidades distintas, utilizando diferentes proporciones de NaCl (60, 70 y 80% vol.). Las mezclas se fabricaron cuidadosamente de forma mecánica, tras añadir las proporciones mostradas en la Tabla 1.

Tras obtener las mezclas, a continuación, se fabricaron piezas de 16 mm de diámetro y 5 mm de espesor utilizando una compactadora uniaxial y una presión de compactación de 300 MPa. Una vez obtenidas las piezas

en verde, el ligante fue eliminado térmicamente en una mufla Carbolite CWF 11/5, programando un ciclo de calentamiento a 100 °C durante 2 horas seguido de un calentamiento a 400 °C durante 2 horas más. A continuación el NaCl se eliminó en agua a 80 °C durante 18 horas utilizando un baño de arena. Por último, las muestras se sinterizaron en un horno solar parabólico de eje vertical de 1.5 m de diámetro y 2 kW potencia situado en el laboratorio PROMES-CNRS (Odeillo, Francia), introduciéndolas en una cámara de reacción transparente a la radiación solar que se situó en la zona focal del horno, tal y como se muestra en la Figura 3. Con el fin de evitar la oxidación de las muestras, las sinterizaciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón.



**Figura 1.** Esquema del proceso de fabricación de las espumas.



**Figura 2.** Polvo de titanio.

Durante los ensayos se registró la temperatura mediante un termopar tipo K colocado en la parte posterior de la probeta. La velocidad de calentamiento se reguló con una persiana que permite lograr el perfil de calentamiento deseado. Con el fin de homogeneizar la temperatura en la muestra y disminuir los gradientes térmicos entre caras, el ciclo térmico empleado consistió en el uso de diferentes mesetas de calentamiento hasta

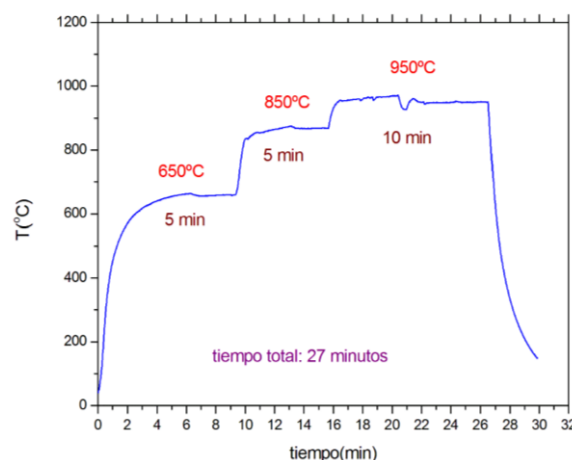
alcanzar la temperatura máxima de sinterización (950 °C). El tiempo total del ciclo fue de aproximadamente 30 minutos. En la Figura 4 se presenta como ejemplo uno de los registros adquiridos tras la sinterización de una de las espumas.

**Tabla 1.** Mezclas fabricadas

| Porosidad (% vol.) | Titanio (g) | NaCl (g) |
|--------------------|-------------|----------|
| 60                 | 1,809       | 1,327    |
| 70                 | 1,357       | 1,548    |
| 80                 | 0,905       | 1,769    |



**Figura 3.** Detalle del montaje experimental durante uno de los ensayos.



**Figura 4.** Registro de temperatura durante sinterización.

La caracterización de las espumas sinterizadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y analizando la porosidad de las muestras. Las medidas de densidad se tomaron siguiendo el método de Arquímedes sumergiendo las probetas en agua destilada, y la porosidad total e interconectada se calculó a partir de estas medidas en base a la Norma ASTM C 373-88.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la compactación y la sucesiva eliminación del ligante y la sal, las espumas de titanio se sinterizaron con éxito utilizando energía solar concentrada. Una vez sinterizadas, las espumas presentaron una buena integridad geométrica, con los bordes bien delimitados y

una porosidad homogéneamente distribuida por toda la superficie (Figura 5).



**Figura 5.** Espuma sinterizada de 60% de porosidad.

En la Tabla 2 se presentan los valores de porosidad logrados en las diferentes espumas, los cuales aunque muy próximos son algo inferiores a los valores con los que fueron diseñadas inicialmente. Se puede observar que hay una mayor desviación en los valores correspondientes a las muestras con el 80 % de porosidad, lo que puede deberse a la pérdida de material durante su manipulación en las distintas etapas de procesamiento ocasionada por la menor resistencia de éstas. Los valores de porosidad interconectada obtenidos cubren el objetivo planificado, siendo de entre ~55 y 75%, por lo que son valores muy superiores a 20% que es el mínimo requerido para tener propiedades mecánicas adecuadas y favorecer la osteointegración [1].

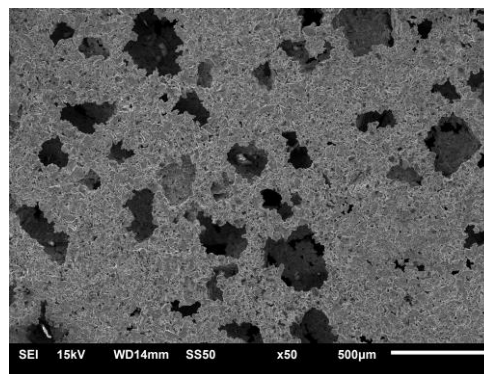
**Tabla 2.** Porosidad de las muestras sinterizadas

| %Vol. NaCl | Porosidad total (%) | Porosidad interconectada (%) |
|------------|---------------------|------------------------------|
| 60         | 57,08               | 55,99                        |
| 70         | 69,08               | 68,72                        |
| 80         | 75,38               | 74,62                        |

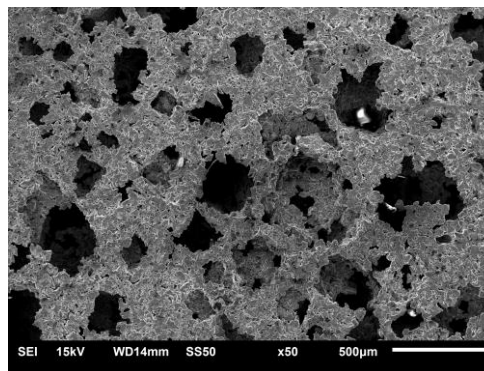
Con el fin de evaluar el tamaño y tipo de porosidad obtenida las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido. En las micrografías recogidas en la Figura 6 (a-c) se aprecia un aumento de la porosidad de las espumas, inicialmente diseñadas con porosidades de 60, 70 y 80% de porosidad. En todos los casos la porosidad generada es muy homogénea y consiste en poros de aspecto poligonal repartidos homogéneamente en la superficie de la muestra. Además, los poros están mayoritariamente interconectados entre sí, creando una porosidad mayoritariamente abierta, tal y como se puede observar en la Figura 6 (d) en la que se muestra con más detalle la porosidad superficial.

Del análisis a lo largo del espesor de la probeta en la superficie de corte, se ha podido observar que independientemente del grado de porosidad obtenido, todas las probetas están perfectamente sinterizadas y constituyen espumas sólidas y muy porosas tal y como se puede ver en la Figura 7 (a-c) para las espumas con diferentes porosidades. El tamaño de los macroporos varía entre 100 y 600  $\mu\text{m}$ , que se corresponde con el tamaño de los cristales de NaCl incluidos inicialmente, por lo que durante el procesamiento de las espumas no se ha producido la aglomeración o reducción de los cristales de NaCl, lográndose tamaños

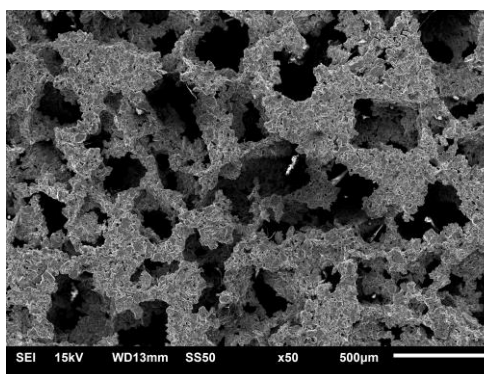
muy superiores a 100  $\mu\text{m}$  que es el mínimo requerido para favorecer la vascularización que promueve la osteointegración.



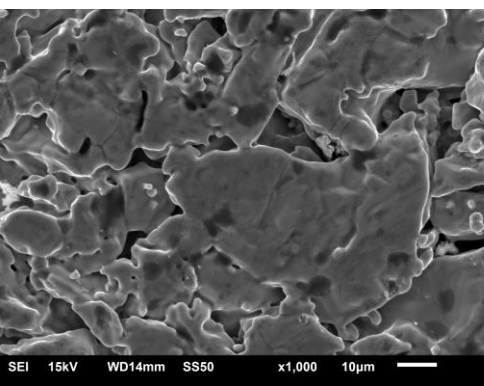
(a)



(b)



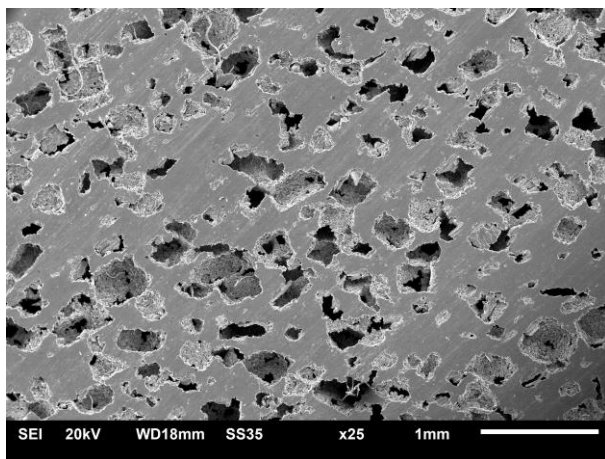
(c)



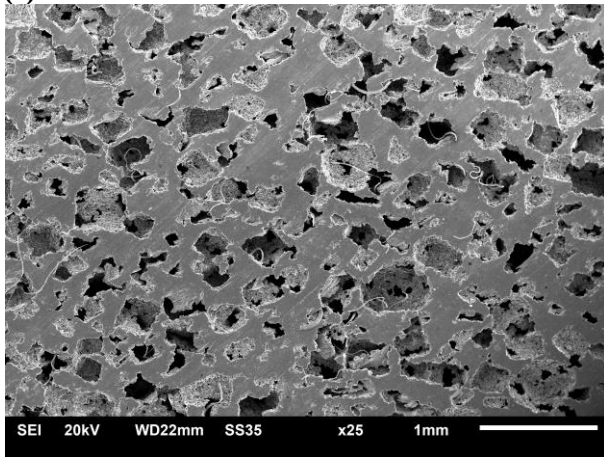
(d)

**Figura 6.** Micrografías de SEM de las muestras sinterizadas (a) 60% porosidad, (b) 70% porosidad y (c) 80% porosidad. (d) Detalle de la porosidad superficial.

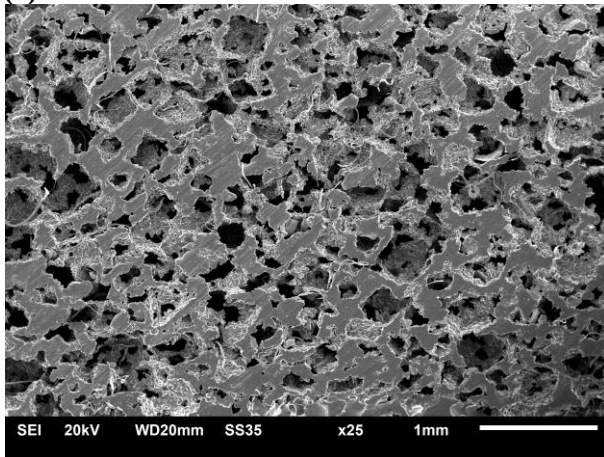




(a)



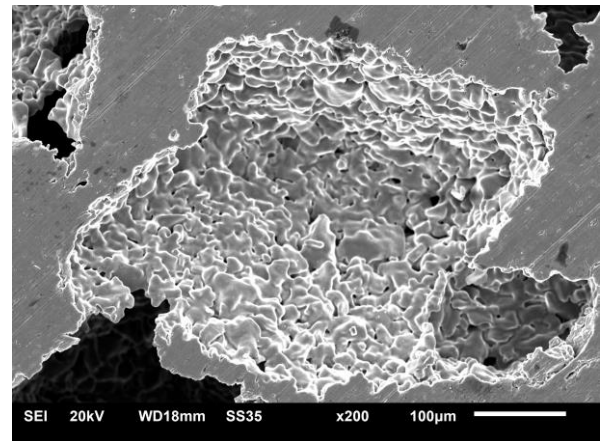
(b)



(c)

**Figura 7.** Micrografías de SEM de la sección transversal de las muestras sinterizadas (a) 60% porosidad, (b) 70% porosidad y (c) 80% porosidad.

Analizando con más detalle uno de los macroporos (Figura 8) se puede observar que en su interior presenta una gran cantidad de microporos de tamaños comprendidos entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . Poros de estos tamaños mejoran las estructuras ya que crean condiciones hipóxicas e inducen la formación osteocondral antes de la osteogénesis y su sucesiva osteointegración [6].



**Figura 8.** Detalle de macroporo y microporos internos.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se ha comprobado la viabilidad del uso de la energía solar concentrada en la sinterización de espumas de titanio procesadas mediante la técnica pulvimetalúrgica del espaciador.
- Se han obtenido espumas completamente sinterizadas, en un tiempo muy inferior al necesario con sinterización convencional (30 minutos vs 10 horas) y sin la necesidad de emplear vacío, siendo efectivo el proceso en atmósfera inerte de argón.
- Las espumas obtenidas presentan la porosidad prefijada y su distribución (macroporos y microporos) es adecuada para su utilización en aplicaciones biomédicas de implantes óseos.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por SFERA II project – Transnational Access activities (EU 7th Framework Programme Grant Agreement nº 312643).

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Arifvianto B., Zhou J., Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review, *Materials* 7 (2014) 3588-3622.
- [2]. Banhart J., Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 559-632.
- [3]. Rodríguez G.P, Herranz G., Romero A., Solar gas nitriding of Ti6Al4V alloy, *Journal of applied surface science* 283 (2013) 445-452.
- [4]. Romero A., García I., Arenas M.A., López V., Vázquez A., Ti6Al4V titanium alloy welded using concentrated solar energy, *Journal of Materials Processing Technology* 223 (2015) 284-291.
- [5]. García I., Gracia-Escosa E., Bayod. M., Conde A., Arenas M.A., Damborenea J., Romero A., Rodríguez G., Sustainable production of titanium foams for biomedical applications by Concentrated Solar Energy sintering, *Materials Letters* 185 (2016) 420-423.
- [6]. Chen Y.J., Feng B., Zhu Y.P., Weng J., Wang J.X., Lu X., Fabrication of porous titanium implants with biomechanical compatibility, *Materials Letters* 63 (30) (2009) 2659-2661.