

ANALIZA MIKROSTRUKTURY SPIEKÓW TYTANOWYCH Z GRADIENTEM POROWATOŚCI PRZY ZASTOSOWANIU RENTGENOWSKIEJ MIKRO- TOMOGRAFII KOMPUTEROWEJ

KRZYSZTOF PAŁKA¹, BARBARA SZARANIEC^{2*}

¹ POLITECHNIKA LUBELSKA, KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. NADBYSTRZYCKA 36, 20-618 LUBLIN

² AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, WYDZIAŁ INŻYNIERII
MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA BIOMATERIAŁÓW,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

* E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono analizę mikrostruktury porowatych spieków tytanowych o budowie gradientowej przeznaczonych na implanty medyczne. Spieki z gradientem porowatości otrzymywano metodą metalurgii proszków wprowadzając różne udziały porogenu (30-50%) wzdłuż osi próbki. Na podstawie tomografii komputerowej określono porowatość, rozkład wielkości porów oraz ich wielkość w różnych obszarach spieku. Zgodnie z założeniami otrzymano spiek o wysokiej porowatości w warstwach przypowierzchniowych (43-66%) z przewagą porów otwartych oraz niskiej porowatości wewnątrz (10%) związaną głównie z porami zamkniętymi.

Słowa kluczowe: tytan, metalurgia proszków, mikrostruktura, tomografia komputerowa CT

[Inżynieria Biomateriałów, 112, (2012), 26-30]

Wprowadzenie

Projektowanie implantów o optymalnej porowatości, module sprężystości oraz właściwościach mechanicznych jest bardzo istotnym zagadnieniem w inżynierii biomateriałów, zwłaszcza materiałów stosowanych w chirurgii kostnej czy w inżynierii tkankowej [1]. Z punktu widzenia integracji implantu z kością korzystne jest gdy materiał posiada pory otwarte o wielkości odpowiadającej strukturom kostnym (50-450 μm) [2]. Taka mikrostruktura umożliwia wrastanie kości w zaimplantowany biomateriał a przez to uzyskanie lepszego połączenia implantu z kością, ogranicza możliwość jego obłuzowania i wypadnięcia oraz zapewnia wytrzymałość zmęczeniową implantu [3]. Biomateriałami o wysokiej biogodności stosowanymi dość powszechnie w chirurgii kostnej na wyroby zarówno lite (stopowe i niestopowe), powłoki oraz na elementy porowate są tytan i jego stopy [4]. Związane jest to z ich niską, jak na metale, gęstością przy jednocześnie wysokiej wytrzymałości i odporności na korozję. Jedną z technik wytwarzania tytanowych implantów porowatych jest metalurgia proszków z zastosowaniem odpowiedniego porogenu. Dzięki sterowaniu ilością dodawanego porogenu w różnych strefach materiału możliwe jest uzyskanie materiałów porowatych z gradientem porowatości. Takie biomimetyczne podejście do budowy implantów kostnych pozwala na jeszcze wierniejsze odwzorowanie mikrostruktury i właściwości biomateriału (m.in. gęstość, moduł sprężystości) oraz poprawę osteointegracji i płynniejsze połączenie implantu z żywą tkanką.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF POROSITY-GRADED TITANIUM SINTERS USING MICROTOMOGRAPHY

KRZYSZTOF PAŁKA¹, BARBARA SZARANIEC^{2*}

¹ LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF MATERIALS ENGINEERING,
NADBYSTRZYCKA ST. 36, 20-618 LUBLIN, POLAND

² AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLAND

* E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Abstract

This paper presents a microstructural analysis of functionally graded porous titanium sinters used as medical implants. Porosity-graded sinters were obtained using powder metallurgy by introducing porogen in various proportions (30-50%) along the sample axis. To determine porosity, pore size distribution and pore sizes in different sinter areas, X-ray computed tomography imaging was used. In line with assumptions, the sinter obtained displayed high porosity in near-surface layers (43-66%) with the majority of open pores, and low porosity in deeper layers (10%) with the majority of closed pores.

Keywords: titanium, powder metallurgy, microstructure, computer tomography CT

[Engineering of Biomaterials, 112, (2012), 26-30]

Introduction

Designing implants with optimal porosity, modulus of elasticity and mechanical properties is a key issue in engineering of biomaterials, especially those used in bone surgery or tissue engineering [1]. From the point of view of bone-implant integration, open pores are preferred in implant materials with pore sizes comparable to those in bone structures (50-450 μm) [2]. With such microstructure, bone is encouraged to grow into implanted biomaterial for better bond between the bone and the implant, better protection against implant detachment, as well as better fatigue strength of the implant [3]. Titanium and its alloys are biocompatible materials widely used in bone surgery for solid products (commercial pure or alloyed materials), coatings and porous elements [4]. Titanium owes its suitability for numerous applications to low density (compared to other metals), excellent strength and corrosion resistance. Powder metallurgy with suitable porogen application is one of the technologies used for fabrication of porous titanium implants. By controlling the amount of porogen added in different areas of the material, it is possible to obtain porosity-graded materials. Such biomimetic approach towards the structure of bone implants helps to ensure a more detailed reproduction of biomaterial in terms of its microstructure and properties (including its density, modulus of elasticity) as well as to improve osteointegration and create a more regular bone-implant linkage. Higher near-surface porosity makes it easier for the tissue to grow into the implant [5] at its periphery, whereas less porous implant's core can give it better strength [6].

Większa porowatość przy powierzchni pozwala na wrastanie tkanki w skrajnych rejonach implantu [5], natomiast wykazująca niższą porowatość środkowa część jest odpowiedzialna za jego dobre właściwości mechaniczne [6].

Użytecznym narzędziem w projektowaniu i optymalizacji mikrostruktury spieków jest rentgenowska mikrotomografia komputerowa. W pracy przedstawiono analizę mikrostruktury porowatych spieków tytanowych o budowie gradientowej przeznaczonych na implanty medyczne przy użyciu mikro-CT.

Materiały i metodyka badań

Próbki tytanowe z gradientem porowatości otrzymano metodą metalurgii proszków. Proszek tytanowy firmy Atlantic Equipment Engineers, USA mieszano z poroginem, którym był wodorowęglan amonu w stosunku wagowym porogenu do tytanu 30/70 i 50/50%. Mieszaniny proszków zasypywano do formy w sekwencji: 3 części wagowe mieszaniny 50/50, 4 części wagowe mieszaniny 30/70 i 3 części wagowe mieszaniny 50/50, a następnie zaprasowywano izostatycznie pod ciśnieniem (ok. 8 MPa). Porogen usuwano podczas wstępnej obróbki termicznej w temperaturze 200°C w atmosferze argonu w czasie 5h. Po usunięciu porogenu wypraski spiekano w wysokiej próżni ($5 \cdot 10^{-4}$ mbar) w temperaturze 1200°C przez 5h [7]. Otrzymywano walce tytanowe o średnicy 12 mm i grubości 4 mm. Gęstość wyprasek wynosiła $2,16 \pm 0,12$ g/cm³, a gotowych spieków $1,69 \pm 0,17$ g/cm³.

Na podstawie tomografii komputerowej scharakteryzowano mikrostrukturę otrzymanych spieków gradientowych. Wykorzystano mikrotomograf Skyscan 1174 wraz z dedykowanym oprogramowaniem sterującym (Skyscan, N.V., Belgia). W celu zwiększenia rozdzielczości otrzymane spieki zeszlifowano do średnicy 3 mm. Podczas skanowania próbka była obracana w zakresie kątowym $0^\circ \div 180^\circ$ z krokiem $0,4^\circ$. Po każdym kroku obrotu urządzenie wykonywało 5 zdjęć w celu uśrednienia poziomu ekspozycji, łącznie uzyskano 456 fotografii. Zastosowano przypadkowe przemieszczanie próbki dla każdej projekcji w celu eliminacji artefaktów. Zastosowano filtr aluminiowy o grubości 0,75 mm, aby uśrednić energię wiązki rtg poprzez odfiltrowanie fotonów o niskiej energii. Obrazy zostały następnie zrekonstruowane do przekrojów poprzecznych z zastosowaniem oprogramowania NRecon (Skyscan N.V., Belgia). Po rekonstrukcji uzyskano zestaw obrazów o izotropowej wielkości voxela na poziomie 6,5 µm w każdej osi. Zestaw ten był następnie analizowany przy użyciu oprogramowania CTAn oraz dodatkowo dokonano wizualizacji 3D programem CTVol (Skyscan N.V., Belgia). Rezultatem analizy wykonanej na podstawie mikrotomografii były dane dotyczące porowatości, powierzchni porów oraz ich orientacji w zależności od położenia przekroju względem powierzchni bazowej. Do zobrażenia mikrostruktury spieków tytanowych zastosowano również mikroskopię skaningową SEM- JEOL JSM-5400.

Wyniki i dyskusja

Na RYS. 1 przedstawiono obrazy SEM otrzymanego spieku tytanowego. Widoczne jest występowanie sieci porów otwartych o nieregularnej geometrii i zróżnicowanych wymiarach.

Na RYS. 2-4 przedstawiono wyniki analizy porowatości uzyskane z mikrotomografii. Maksymalna porowatość całkowita wynosiła 66,19% (przy powierzchni górnej), natomiast minimalna 9,13% w środkowej części próbki. W górnej części próbki wyznaczona porowatość była o ponad 20% wyższa niż w części dolnej, gdzie uzyskano wartość 43,05%.

X-ray microtomography is a convenient tool for sinter microstructure design and optimization. This paper presents a microstructural analysis of functionally graded porous titanium sinters used as medical implants, carried out using microtomography.

Materials and Methods

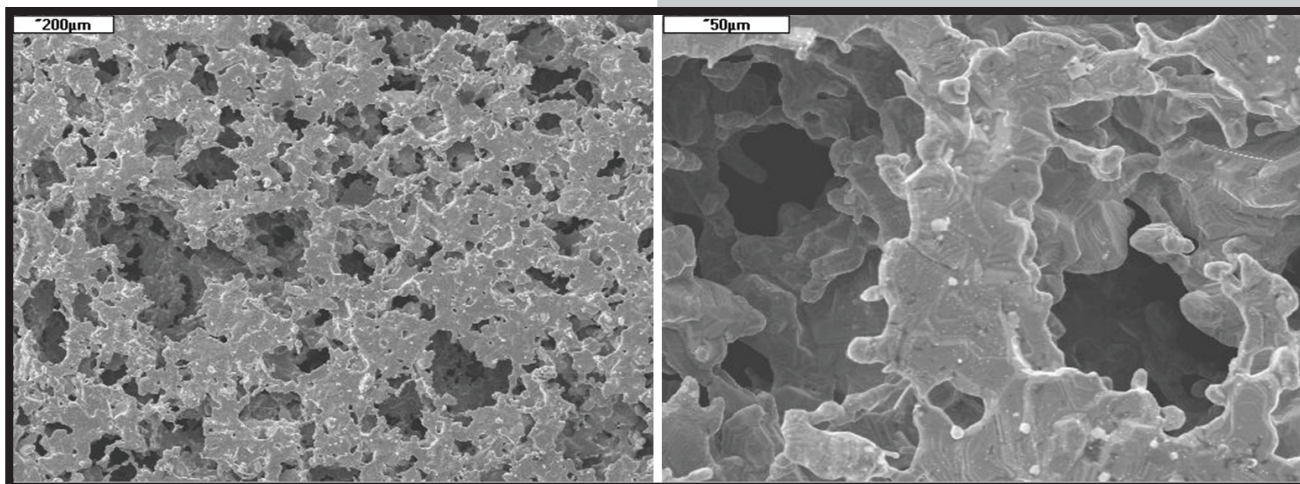
Porosity-graded titanium samples were obtained using powder metallurgy. Titanium powder from Atlantic Equipment Engineers, US was mixed with ammonium bicarbonate, used as a porogen, with weight ratios of 30/70 and 50/50. The mixtures were poured into the mould in the following sequence: 3 parts by weight of the 50/50 mixture, 4 parts by weight of the 30/70 mixture and 3 parts by weight of the 50/50 mixture. The material was then isostatically pressed approx. 8 MPa). The porogen was removed during initial thermal processing at 200°C in argon atmosphere for 5 hours. Once the porogen was removed, the compacts were sintered in high vacuum ($5 \cdot 10^{-4}$ mbar) at 1200°C for 5 hours [7]. The resulting products were titanium rolls of 12 mm in diameter and 4 mm in thickness. The density was 2.16 ± 0.12 g/cm³ for compacts and 1.69 ± 0.17 g/cm³ for ready sinters.

The microstructural analysis of manufactured functionally graded sinters was carried out using X-ray computed tomography. For this purpose, Skyscan 1174 system was used, together with dedicated control software (Skyscan, N.V., Belgium). In order to increase resolution, the sinters were grinded down to 3 mm in diameter. The sample was rotated during scanning within angular range of $0^\circ \div 180^\circ$ with a step of 0.4° . After each step, 5 photographs were made in order to average exposure levels. In total, 456 photographs were made. In order to eliminate possible artefacts, the sample was randomly moved for each projection. An aluminium 0.75 mm thick filter was used at the source to reduce beam hardening effects. The images were then reconstructed as cross-sections using NRecon software (Skyscan N.V., Belgium). After the reconstruction, the isotropic voxel size for the set of images obtained was about 6.5 µm in each axis. The set was then analysed using CTAn software, followed by visualisation prepared with CTVol 3D software (Skyscan N.V., Belgium). The microtomography analysis provided data on porosity, pore sizes and their orientation depending on spatial relation between the cross-section and the base surface. The microstructure of titanium sinters was imaged using SEM- JEOL JSM-5400 scanning microscope.

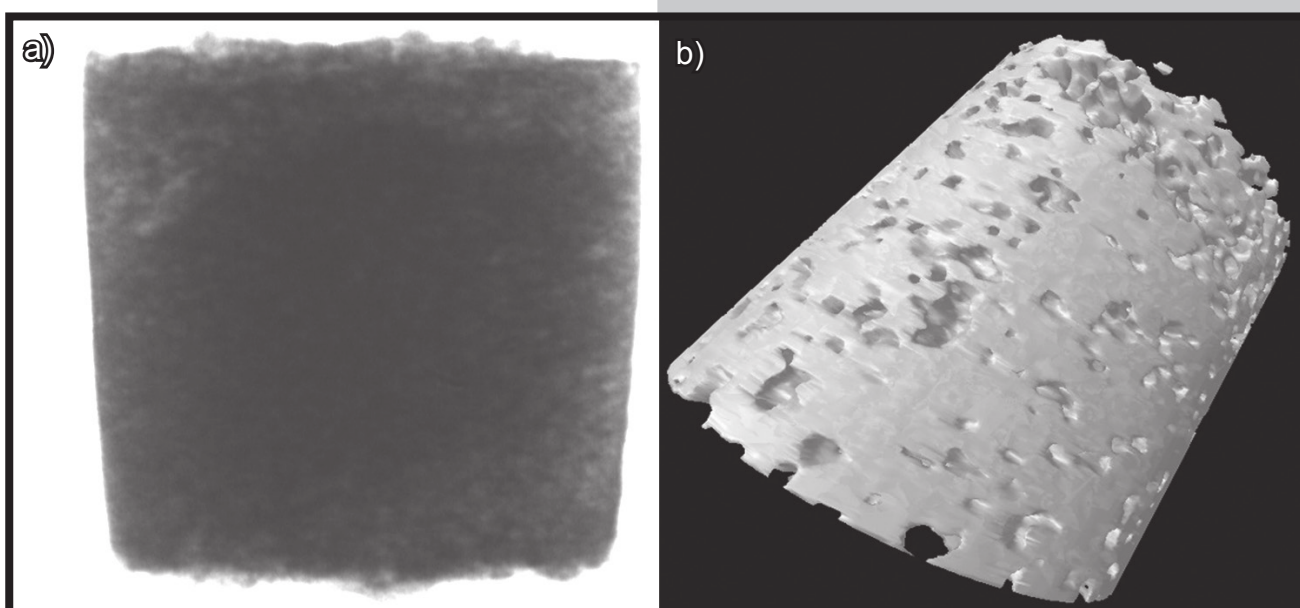
Results and Discussion

FIG. 1 shows SEM images of the titanium sinter obtained. The material obtained has open pores of irregular geometry and various sizes.

FIGs 2-4 show porosity analysis results obtained using microtomography. The maximum total porosity was 66.19% (at the top surface), and the minimum total porosity was 9.19% in deeper layers of the sample. The porosity of the upper part of the sample displayed was 20% higher than that of the lower part, in which the result of 43.05% was obtained. Such asymmetry arose from the method of compact forming. During uniaxial pressing of powders, higher compaction is observed in areas that are closest to the surface in contact with the stamp. Despite such irregularity, the near-surface areas with increased porosity had similar thickness of 0.5 mm. The porosity of remaining areas was fixed at around 10%. A higher percentage of open pores can be observed at sample periphery when compared to its deeper layers.



RYS. 1. Mikrostruktura porowatego spieku tytanu (SEM).
FIG. 1. Microstructure of porous sintered titanium (SEM).



RYS. 2. Obraz próbki z tomografii (a) oraz jej wirtualny model 3D (b).
FIG. 2. Specimen in micro CT imaging (a) and its virtual 3D model (b).

Taka niesymetryczna budowa spieku wynikała ze sposobu formowania wyprasek. Podczas jednoosiowego prasowania proszków obszar będący bliżej powierzchni kontaktującej się z obciążanym stemplem ulegał większemu zagęszczeniu. Mimo tej różnicy obszary przypowierzchniowe o zwiększonej porowatości miały podobną grubość ok. 0,5 mm. W pozostałej części porowatość była niemal stała i wynosiła ok. 10%. W skrajnych strefach próbki w porównaniu z jej wnętrzem obserwuje się wyższy udział porów otwartych.

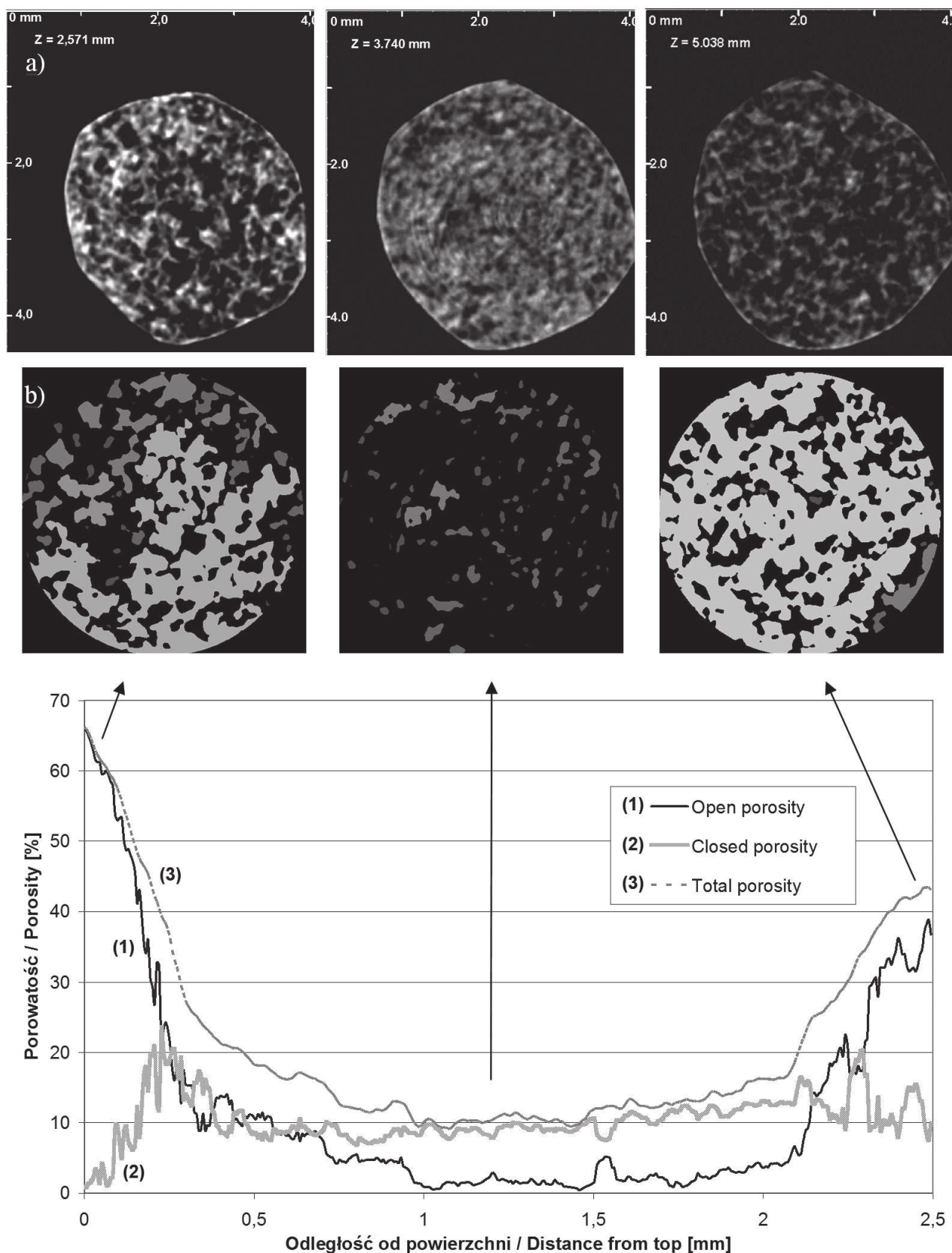
Na RYS. 3 przedstawiono rozkład gradientu porowatości wzdłuż osi próbki z wybranymi z różnych obszarów (obie powierzchnie i wnętrze) obrazami przekrojów uzyskanymi z tomografu oraz te same obrazy po binaryzacji.

Analizując rozkład wielkości porów w spieku można zaobserwować podobną zależność jak w przypadku porowatości. Duże pory o powierzchni $0,25 \pm 0,40 \text{ mm}^2$ występowały przy zewnętrznych krawędziach próbki do głębokości ok. 0,3 mm, natomiast mniejsze, o powierzchni ok. $0,005 \text{ mm}^2$ w części środkowej (RYS. 3). Po przeliczeniu średniej powierzchni porów na średnią średnice porów możemy stwierdzić, że rozmiar porów przy samej powierzchni wynosi ok. $280\text{--}360 \text{ μm}$ i zmniejsza się ku środkowi do wartości 40 μm .

FIG. 3 shows the porosity gradient distribution along the sample axis with cross-sectional images, collected from various areas (both surfaces and deeper layers) and obtained using computed tomography, and the same images after binarization. Analysing the distribution of pore sizes, there were observed the same relationship as for porosity. Large pores of $0.25 \pm 0.40 \text{ mm}^2$ were found at sample periphery to the depth of approx. 0.3 mm, whereas smaller pores of 0.005 mm^2 were found in deeper layers (FIG. 3). Based on calculations of the average pore diameter, it can be concluded that pore sizes at the surface range at $280\text{--}360 \text{ μm}$ and decrease towards the core down to 40 μm .

The porosity and pore sizes obtained are suitable for implant materials used in bone surgery and can encourage formation of biological bond between the bone and the implant with osseous tissue growing into open pores of the material.

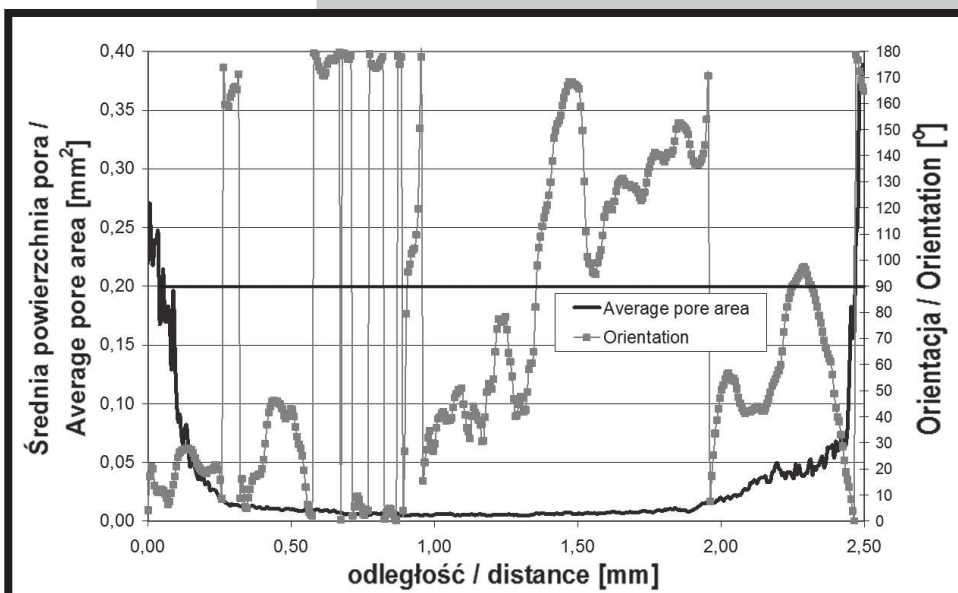
Pore orientation did not display a strong dependency on sample orientation. However, there is a certain relation between the main axis of pores and sample fabrication. Powder pressing results in the presence of a larger number of pores oriented perpendicularly to the sample axis, especially near the surface to which the pressure was applied.



RYS. 3. Gradient porowatości wzdłuż osi próbki z obrazami wybranych przekrojów: a) obrazy z tomografu (jasne obszary odpowiadają tytanowi, ciemne porom), b) obrazy zbinaryzowane (ciemne obszary odpowiadają tytanowi, jasne porom).

FIG. 3. Axial porosity gradient: a) μ CT images (bright regions - Ti, dark - pores), b) binarized images (dark regions - Ti, bright - pores).

Otrzymana porowatość i wielkość porów są odpowiednie dla materiałów implantacyjnych stosowanych w chirurgii kostnej i mogą zapewnić wytworzenie wiązania biologicznego na granicy kość-implant dzięki wrastaniu tkanki kostnej w pory otwarte materiału. Orientacja porów nie wykazywała tak silnej zależności od położenia. Jednakże ukierunkowanie głównej osi porów można w pewien sposób powiązać ze sposobem wytwarzania próbek. Prasowanie proszków wpływa na obecność większej ilości porów ukierunkowanych prostopadłe do osi próbki zwłaszcza w pobliżu powierzchni, która była obciążana.



RYS. 4. Rozkład średniej powierzchni pora oraz orientacja porów wzdłuż osi próbki (kąt oznacza odchylenie osi głównej pora od osi próbki, przy 90° obie osie są zgodne).

FIG. 4. Axial distribution of average pore area and orientation of pores (deflection of major axis of pore out of the major axis of specimen).

Wnioski

Metodą metalurgii proszków otrzymano spieki tytanowe z gradientem porowatości. Na podstawie rentgenowskiej tomografii komputerowej scharakteryzowano ich mikrostrukturę. Wykazano, że wzdłuż osi spieku porowatość zmienia się gradientowo od wysokiej rzędu 43-66% w warstwach przypowierzchniowych do niskiej poniżej 10% wewnątrz próbki. W obszarach przypowierzchniowych dominują pory otwarte, natomiast im bliżej środka tym więcej pojawia się porów zamkniętych. Tomografia komputerowa jest szybką i bardzo użyteczną metodą w analizie mikrostruktury materiałów porowatych zwłaszcza tych o zróżnicowanej porowatości.

Podziękowania

Praca współfinansowana ze środków AGH-UST projekt nr 11.11.160.937.

Conclusions

Powder metallurgy was used to obtain porosity-graded titanium sinters. Their microstructure was analysed using X-ray computed tomography. It has been proved that porosity changes gradually along the sinter axis from 43-66% in near-surface layers down to 10% in deeper layers. In near-surface areas, the majority are open pores, whereas a growing number of closed pores are observed towards the core. Computed tomography is a fast and useful tool for microstructural analysis of porous materials, especially those of varied porosity.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from AGH-UST project no 11.11.160.937.

Piśmiennictwo

- [1] Szaraniec B., Kotula K., Chłopek J.: Kompozyty gradientowe dla medycyny regeneracyjnej. Kompozyty vol. 9 nr 3 (2009) 205-209.
- [2] Schliephake H., Neukam FW., Klosa D.: Influence of pore dimensions on bone ingrowth into porous hydroxylapatite blocks used as bone graft substitutes. Ahistometric study. Int J OralMaxillofac Surg 20 (1991) 53-8.
- [3] Otsuki B., Takemoto M., Fujibayashi S., Neo M., Kokubo T., Nakamura T.: Novel Micro-CT Based 3-Dimensional Structural Analyses of Porous Biomaterials. Key Engineering Materials Vols. 330-332 (2007) 967-970.
- [4] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K.: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. Progress in Materials Science 54 (2009) 397-425.

References

- [5] Baril E., Lefebvre L.P., Hacking S.A.: Direct visualization and quantification of bone growth into porous titanium implants using micro computed tomography. J Mater Sci: Mater Med (2011) 22:1321-1332.
- [6] Takano N., Fukasawa K., Nishiyabu K.: Structural strength prediction for porous titanium based on micro-stress concentration by micro-CT image-based multiscale simulation. International Journal of Mechanical Sciences 52 (2010) 229-235.
- [7] Szaraniec B., Ziabka M., Chłopek J., Papargyri, S., Tsiapas D.: Obtaining of porous titanium for medical implants. Engineering of Biomaterials vol. 11 no. 81-84 (2008) 49-52.