

**ESTUDIO COMPARATIVO DE MODULOS ELÁSTICOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE ULTRASONIDOS Y NANOINDENTACION PARA NUEVAS ALEACIONES DE Ti****M. Arciniegas<sup>1</sup>, J.M. Manero, J. Peña<sup>1,2</sup>, F.J. Gil Mur, J.A. Planell**

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña. Av. Diagonal 647, 08028. Barcelona, España.  
E-mail: milena.arciniegas@upc.edu

<sup>2</sup>Departamento de Materiales y Diseño. Fundació Privada Elisava Escola Unversitària. Universidad Pompeu Fabra. C/ Ample 11-13, 08002. Barcelona, España

**RESUMEN**

El objetivo del presente trabajo es estudiar y comparar los módulos elásticos, medidos por nanoindentación instrumentada y ultrasonidos, en nuevas aleaciones de Ti libres de Ni para aplicaciones biomédicas. Los materiales fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1100°C por 1.5h y templados en agua con hielo. Se realizaron varias series de nanoindentación con punta Berkovich y punta esférica sobre superficies especulares de cada material de estudio. Los ensayos de ultrasonidos se realizaron por el método de resonancia de ondas a temperatura ambiente. Los resultados mostraron diferencias inferiores al 10% entre los valores de módulo elástico calculados por ambas técnicas. Sin embargo, en nanoindentación se apreció un notable decrecimiento del módulo con la profundidad en aquellos materiales que presentaron transformación martensítica termoelástica, evidenciando propiedades de memoria de forma a escala nanométrica.

**ABSTRACT**

The main purpose of this work is to study and validate the instrumented nanoindentation technique as an alternative way for determining the elastic modulus in new Ni-free Ti alloys for biomedical applications. Samples were treated to 1100°C for 1.5h and quenched in ice-water of eight new Ni-free Ti alloys, then machined ground and polished. Series of nanoindentation tests were developed using both a Berkovich and spherical tips. The ultrasound tests were conducted at room temperature using a resonance method. Results showed no significant differences between the elastic modulus values obtained from both techniques. Also, in nanoindentation results a notable decrement of elastic modulus was appreciated in the shape memory samples, which evidenced shape memory properties to nanometer scale.

**PALABRAS CLAVE:** Aleaciones de Ti libres de Ni, módulo elástico, nanoindentación.

**1. INTRODUCCIÓN**

En el campo biomédico existe un considerable número de productos manufacturados, como en ortopedia, cardiología y odontología, donde el uso de aleaciones metálicas es de gran importancia [1-3].

A pesar de los grandes avances que se han dado en los últimos años en la optimización de propiedades de estos materiales, existen dos tópicos de investigación aun sin resolver satisfactoriamente: el apantallamiento de tensiones que toma lugar en acoplamiento hueso-implante metálico [4,5] y la liberación de iones de Ni al tejido del entorno en aplicaciones de aleaciones TiNi con memoria de forma, que conlleva a reacciones adversas como alergias [6-9].

El apantallamiento de tensiones se presenta debido a una diferencia en propiedades elásticas entre el hueso y el implante. Esto hace que las cargas, estimulantes de la

regeneración y/o resorción ósea, se vean absorbidas por el material que presente mayor rigidez, es decir por el material implantado [10].

Entre los materiales frecuentemente empleados para implantes se destacan las aleaciones de Ti como la Ti6Al4V, cuyo valor de módulo elástico de 110 GPa [11] se encuentra muy alejado de aquel reportado para hueso cortical, de 27 GPa [12]. Por ello, existen muchas investigaciones enfocadas en la formulación de aleaciones de bajo módulo que presenten además, las mismas excelentes propiedades de corrosión, resistencia y biocompatibilidad. Debido al bajo módulo elástico presentado por la fase  $\beta$  de las aleaciones de Ti [13-17], el camino más común consiste en emplear  $\beta$ -estabilizantes no tóxicos tales como el Ta, Nb, Zr y algunas veces reportado, Hf.

Por otra parte, para evitar las reacciones adversas ocasionadas por el desprendimiento de iones de Ni en aplicaciones de aleaciones de TiNi con memoria de

forma, se han planteado dos caminos: Uno es la modificación de superficie de las aleaciones TiNi con el propósito de cambiar la intercara tejido-implante [18] y otro es la investigación de nuevas aleaciones de Ti libres de Ni que mantengan las excelentes propiedades de memoria de forma de las aleaciones con Ni [19-25].

En literatura se encuentran algunas aleaciones tales como la Ti-13Nb-13Zr [1], Ti50Zr30Nb10Ta10 [26], y Ti-4.4Ta-1.9Nb [27], que presentan valores de módulo elástico entre 75 y 100 GPa calculados mediante técnicas de ultrasonidos.

Sin embargo, las altas temperaturas de fusión de los elementos aleantes mencionados conllevan a una dificultad en la obtención de estas aleaciones. Además, la afinidad por elementos intersticiales hace que estos materiales se deban fabricar al vacío y bajo atmósfera controlada, incrementando aun más los costes de producción, limitándose a pequeñas cantidades.

Esto último, hace que la implementación de técnicas convencionales de caracterización se vea seriamente afectada debido a la necesidad de probetas estándares con geometrías definidas y de grandes proporciones.

Es por ello que, con el propósito de verificar la implementación de una técnica de caracterización que requiere muy poco material de ensayo, como lo es la nanoindentación instrumentada, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar y comparar los módulos elásticos obtenidos mediante nanoindentación instrumentada y ultrasonidos en nuevas aleaciones de Ti libres para aplicaciones biomédicas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El material fue fundido en un horno de arco eléctrico partiendo de barras cilíndricas de Niobio, Tántalo, Zirconio y Titanio CP2 (ASTM B265), cortadas y pesadas para obtener las composiciones listadas en la tabla 1, en botones de 40 g. Cada aleación fue fundida 5 veces con el propósito de obtener una mejor homogenización y evitar problemas de segregación de los elementos más pesados.

Tabla 1. Composición química (%wt) medida por Fluorescencia de Rayos X y abreviatura empleada para cada uno de los materiales de estudio.

Composición química	Abreviatura empleada
Ti-20.1Ta-21.4Nb	(21N20T)
Ti-7.1Zr-29.5Nb	(29N7Z)
Ti-6.1Zr-41.2Nb	(41N6Z)
Ti-0.7Zr-48.5Nb	(48N1Z)
Ti-8.1Zr-23.5Nb	(23N8Z)
Ti-15.8Ta-22.3Nb	(22N16T)
Ti-1.4Ta-13.7Nb	(14N1T)

Cada botón obtenido fue encapsulado en vidrio de cuarzo haciendo un barrido con Argón antes de sellar el vidrio y sometidas a un tratamiento de solución a

1100°C por 1.5 h. El material fue luego templado en agua con hielo.

Para los ensayos de nanoindentación se prepararon muestras pulidas con silica coloidal para reducir la rugosidad a valores de Ra inferiores a 50 nm. El equipo utilizado fue un MTS System Nano Indenter XP que incluye un Sistema CSM (Continuous Stiffness Measurement).

Basados en el método de Oliver y Pharr [28], se realizaron ensayos de nanoindentación cíclica, es decir incrementando la carga, hasta alcanzar una profundidad de 300 nm con 5 ciclos y 2000 nm con 10 ciclos con punta esférica. Con punta Berkovich se realizaron series de nanoindentación cíclica a tres niveles de carga: 5gf, 15gf y 30gf, con 5 ciclos. Las variaciones de las condiciones de ensayos se hicieron con el propósito de identificar posibles cambios en la respuesta elástica debida a problemas de contacto e influencia de la rugosidad para los ensayos a bajas profundidades. Este conjunto de factores, frecuentemente llamado *efecto tamaño* ("size effect"), debe ser identificado y controlado para así establecer las condiciones óptimas de ensayo.

Por su parte, para los ensayos de ultrasonido mediante resonancia de ondas, se prepararon muestras de 10 x 10 x 25 mm maquinadas y pulidas. El coeficiente de poisson y el módulo elástico vienen dados por las expresiones (1) y (2).

$$\nu = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2} \quad (1)$$

$$E = 2 \cdot \rho \cdot (1 + \nu) \cdot C_t^2 \quad (2)$$

donde  $C_t$  y  $C_l$  representan las velocidades de onda transversal y longitudinal, respectivamente.  $\nu$  es el coeficiente de Poisson y  $\rho$  la densidad de la aleación. Esta última fue calculada por pycnometría de Helio.

El error estimado en las mediciones de ultrasonidos fue de un 5% atribuido a las dimensiones de los especímenes. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente. Todos los valores calculados fueron analizados estadísticamente mediante herramientas de diseño y análisis de experimentos factoriales y comparación de medias por pruebas de Turkey.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 2 resume la caracterización microestructural previa, realizada sobre cada uno de los materiales de estudio del presente trabajo. La tabla 3 por su parte, resume los valores de módulo elástico obtenidos por ultrasonidos y nanoindentación. Estos últimos corresponden a aquellos obtenidos con punta Berkovich a 30gf y punta esférica a 2000 nm de profundidad, ambos bajo indentación cíclica.

Tabla 2. Temperatura de  $\beta$ -transus ( $^{\circ}\text{C}$ ), porcentaje de Mo. equivalente (%), fases presentes, dureza Vickers a 200g de carga, diámetro de grano y temperatura de transformación, Ms ( $^{\circ}\text{C}$ ) para cada una de las nuevas aleaciones estudiadas.

Material de estudio	Temp. $\beta$ -transus	Mo.equiv.	Microestructura	HV0.2	Diam.grano	Ms temperatura
(21N20T) B	682,8	10,4	$\beta$ , muy poca $\alpha''$	343 $\pm$ 9	787	—
(29N7Z) D	669	8,3	$\beta + \alpha''$	266 $\pm$ 17	713	—
(41N6Z) E	583,8	11,6	$\beta$	273 $\pm$ 2	367	—
(48N1Z) F	531,8	13,6	$\beta$	265 $\pm$ 12	148	—
(23N8Z) G	712,6	6,6	Mayoritariamente $\alpha''$	299 $\pm$ 14	348	45.5
(22N16T) H	685,6	9,8	$\beta$	330 $\pm$ 13	433	—
(14N1T) I	780	4,1	Mayoritariamente $\alpha''$	261 $\pm$ 3	249	137

Tabla 3. Módulos elásticos determinados para cada uno de los materiales estudiados mediante ultrasonidos y nanoindentación instrumentada con la correspondiente desviación estándar.

Material de estudio	Nanoindentación				Ultrasonidos	
	Punta Berkovich		Punta esférica 25mm		E(Gpa)	Desv.estan.
	E(Gpa)	Desv.estan.	E(Gpa)	Desv.estan.		
(21N20T) B	79.14	2.00	62.61	2.43	77.95	3.66
(29N7Z) D	68.67	0.88	57.68	3.69	78.18	3.66
(41N6Z) E	73.80	1.09	59.25	1.51	67.47	4.10
(48N1Z) F	79.51	1.20	66.50	4.45	78.98	3.41
(23N8Z) G	68.17	0.98	54.96	1.36	73.42	3.52
(22N16T) H	77,84	1.47	66.93	0.87	70.56	2.60
(14N1T) I	63.02	1.23	52.46	0.50	72.27	1.06

Entre los valores obtenidos de modulo elástico por nanoindentación con punta Berkovich se apreciaron diferencias significativas entre carga de 5gf y 30 gf. Esto denota una mayor influencia de la rugosidad de la superficie en los ensayos a baja profundidad (5gf de carga), donde además, se presentan serias dificultades para definir el punto de contacto, incrementando la influencia del "size effect". Mientras que entre 15gf y 30 gf de carga aplicada no se encontraron diferencias significativas en los valores calculados desde las aleaciones en fase  $\beta$ . En las aleaciones con esta microestructura no se observaron variaciones del módulo elástico con la profundidad de indentación, como puede observarse en la figura 1.a para la aleación 22N16T.

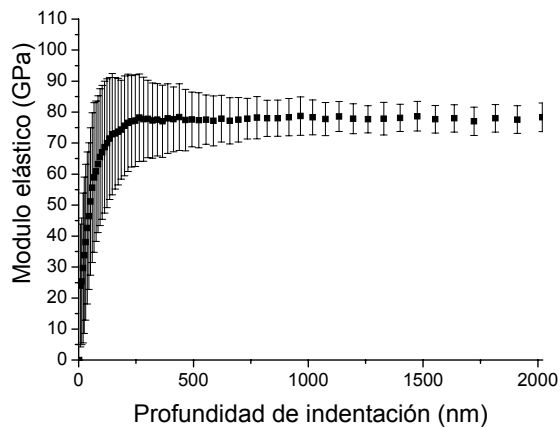
Sin embargo, en las aleaciones que presentan mayoritariamente una fase  $\alpha''$ , se observó una notable reducción del módulo con la profundidad de indentación (ver figura 1.b para la aleación 23N8Z). Esto puede ser explicado por la continua reorientación y retransformación de las placas de martensita existentes y por el apantallamiento de las tensiones que esto provoca, característico de las aleaciones en fase martensita.

Solo a la máxima carga aplicada, se apreció un inicio de estabilización de los valores de módulo elástico. Esto es atribuido a que a una mayor profundidad, se logra tener una respuesta homogénea del material, ocasionada por el anclaje de las placas de martensita, lo cual anula su reorientación y/o retransformación, haciendo que el material se comporte como un material convencional.

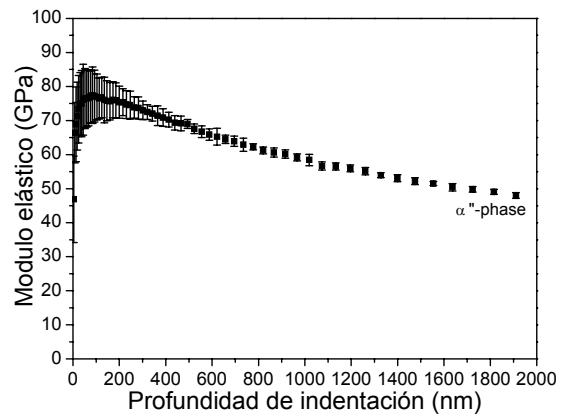
La figura 1c muestra el comportamiento de cada fase por separado obtenido en la aleación 21N20T. La fase  $\beta$  exhibe un módulo elástico de  $79.14 \pm 2$  GPa, mientras la fase  $\alpha''$ , alcanza valores de hasta  $42.52 \pm 11$  GPa. La alta dispersión mostrada en la curva de la fase  $\alpha''$  evidencia el proceso dinámico que tiene lugar de transformación y re-transformación debajo de la superficie de indentación. Además, también es debido al tamaño de las placas indentadas y su relación con el tamaño del indentador, dificultando obtener una indentación centrada en la placa.

Por otra parte, los ensayos con punta esférica mostraron una mayor recuperación elástica en todas las condiciones ensayadas, tal como puede apreciarse en la figura 2 para la aleación 23N8Z.

1.a.



1.b.



1.c.

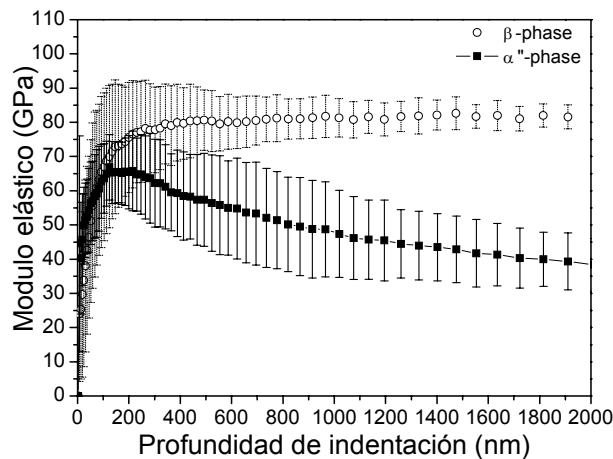


Figura 1. Curvas de módulo elástico en función de la profundidad de indentación obtenidas con punta Berkovich en la aleación 22N16T (a), 23N8Z (b) y 21N20T (c)

Esto es consecuencia de la mayor deformación en régimen elástico, que puede producirse con este tipo de indentador, ya que no existen concentradores de esfuerzo que amplifiquen localmente la tensión que llevan el material a deformación plástica, tal como ocurre con el indentador Berkovich.

La más alta desviación en los valores de módulos elásticos obtenida con la punta esférica en algunas de las aleaciones de estudio, pone en evidencia una mayor dificultad en definir el punto de contacto que con la punta Berkovich, generando así una mayor incertidumbre en la respuesta elástica [28].

Así mismo, los valores de módulo elástico obtenidos mediante nanoindentación con punta esférica son inferiores a aquellos obtenidos con punta Berkovich.

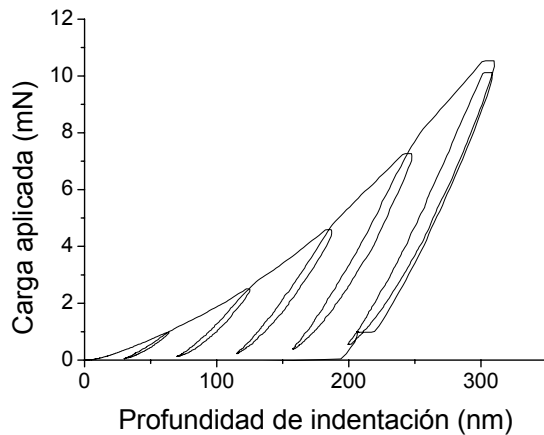
Esto pone de manifiesto la influencia del efecto tamaño sobre la medida del módulo en estas aleaciones, hecho que es generado por las diferentes áreas de contacto en las que actúan los indentadores, variando el campo de tensiones que se genera debajo del indentador y por

ende, determinando los mecanismos de deformación alrededor de la indentación.

Es decir, con el indentador esférico se introducen tensiones más débiles que con el indentador Berkovich, el cual permite alcanzar valores de tensión por encima del esfuerzo de cedencia, generando una deformación plástica. Esto va, en un caso u otro, a favorecer los mecanismos de deformación. De esta manera, con un indentador Berkovich es casi imposible impedir la nucleación de dislocaciones, mientras que con el esférico se puede limitar la deformación al régimen elástico, incluyendo en este, la transformación de fase que tiene lugar en los materiales superelásticos.

Por su parte, los ensayos de ultrasonido muestran valores de módulo elástico ligeramente inferiores, entre un 2% a un 10%, de aquellos obtenido por nanoindentación con punta Berkovich a 30gf, en las aleaciones mayoritariamente en fase  $\beta$ , mientras las aleaciones con  $\alpha''$  presentan valores cerca de un 10% superiores.

2.a.



2.b.

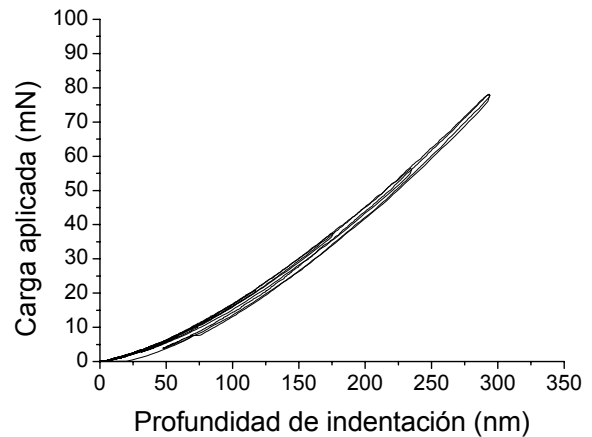


Figura 2. Curvas Ph obtenidas para la aleación 23N8Z con punta Berkovich (a) y punta esférica (b).

Estas diferencias son atribuidas a los diferentes principios físicos en los que se fundamentan ambas técnicas y al volumen de material analizado.

Pero además, en el material con memoria de forma se obtiene, mediante nanoindentación, una respuesta elástica más localizada, seriamente influenciada por el anclaje o no de placas, debido a la presión de contacto. Por ello, el efecto de amortiguamiento de cargas por parte de las placas de martensita, es más evidente.

Al mismo tiempo, las aleaciones con memoria de forma presentaron *loops* de histéresis bajo nanoindentación, asociados a la transformación martensítica.

Esto es debido a que el esfuerzo generado bajo el indentador, alcanza el valor de presión de contacto necesario para la creación o cambio de orientación de placas de martensita. Además estos resultados evidencian que en estas aleaciones, estos esfuerzos son relativamente bajos y muestran la transformación a escala nanométrica.

Finalmente, cabe mencionar que los valores de módulo elástico reportados en este trabajo son más bajos, comparados con aquellos de aleaciones frecuentemente empleadas como material de implante. Además, los resultados de las aleaciones 23N8Z y 14N1T son de significativa importancia porque presentan también memoria de forma, con temperaturas de transición ajustables a los requerimientos de las aplicaciones mediante tratamientos termomecánicos.

#### 4. CONCLUSIONES

Desde los resultados presentados y discutidos en este trabajo se concluye que:

Se evidencia un claro y diferente comportamiento entre las aleaciones en fase  $\beta$  y fase  $\alpha'$  bajo nanoindentación instrumentada, observando *loops* de hysteresis entre descargas-recargas en aquellas aleaciones que presentan efectos de memoria de forma.

El módulo elástico de las aleaciones en fase  $\beta$  no presenta variaciones en función de la profundidad de indentación. Sin embargo, en las aleaciones con efectos de memoria de forma se observa un notable decrecimiento del módulo debido a la constante reorientación y re-transformación de las placas de martensita termoelástica existentes. Este efecto se ve anulado al incrementar la carga de indentación, debido a que se supera la presión de contacto de reorientación y/o re-transformación de fase y las placas de martensita quedan ancladas, respondiendo entonces como un material convencional.

Los resultados obtenidos a bajas cargas o bien, a bajas profundidades presentan una mayor desviación de módulo elástico debido a un notable efecto de tamaño.

Debido a una menor diferencia (10%) encontrada entre los valores de módulos elásticos calculados por nanoindentación en las condiciones de 30gf con punta Berkovich y ultrasonidos, la nanoindentación instrumentada puede ser implementada en la determinación de los módulos elásticos de las aleaciones de estudio.

La punta esférica arroja valores de módulos un 28% inferior a los valores calculados por ultrasonidos, debido a la mayor sensibilidad a la transformación de fase que se logra con este tipo de indentador.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio Español de Ciencia y Tecnología por el soporte financiero de esta investigación a través del proyecto MAT2005-07244-C03-01. Además al Dr. Yves Gallard y el Ing. Luca Ceseracciu por las fructuosas discusiones que se plantearon alrededor de estos resultados.

### REFERENCIAS

- [1] M. Niinomi. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 4, 2003, 445-454.
- [2] K. Wang. *Mater. Sci. Eng. A*, 213, 1996, 134-137.
- [3] K. Kuroda, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 28, 2003, 631-634.
- [4] R. Huiskes, H. Weinans, B. Rietbergen. *Clinical Orthopaedics & Related Research*. 1992, 274:124-134.
- [5] CD. Sumner, J. Galante. *Clinical Orthopaedics & Related Research*. 1992, 274:202-212.
- [6] K. Otsuka, X. Ren. *Mater. Sci. Eng. A*, 273, 1999, 89-105.
- [7] M. Niinomi. *Metall. Mater. Trans. A*, 32, 2001, 477-486.
- [8] M. Niinomi. *JOM.*, 51, 1999, 32-34.
- [9] K. Wang. *Mater. Sci. Eng. A*, 213, 1996, 134-137.
- [10] R.M. Pilliar, H.U. Cameron, A.G. Binnington, J. Szivek, I. Macnab. *J. Biomed. Mat. Res.*, Vol.3. 799-810.
- [11] ASM Handbook: Vol. 2, Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials. Davis, Joseph R., editors. Materials Park (OH): ASM International, 1990.
- [12] P.K. Zysset, XE. Guo, CE. Hoffler, KE. Moore, SA. Goldstein. *J Biomech*. 2000, 33(10):1335-7.
- [13] H.Y. Kim, Y. Ohmatsu, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. *Mater. Trans.* 45, 2004, 1090-1095.
- [14] Y. Okasaki. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5, 2001, 45-53.
- [15] T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada. *Mater. Trans.*, 45, 2004, 2776-2779.
- [16] Y.H. Hon, J.Y. Wang, Y.N. Pan. *Mater. Lett.*, 58, 2004, 3182-3186.
- [17] N. Sakaguch, M. Niimori, T. Akahori. *Mater. Trans.*, 45, 2004, 1113-1119.
- [18] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl Biomater.*, 77B, 2006, 249-256.
- [19] C. Baker. *Metal Science Journal*, 5, 1971, 92-100.
- [20] E. Takahashi, S. Watanabe, S. Hanada. In: *The International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, USA, 2003*, p.91.
- [21] Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyasaki. *Mater. Trans.*, 45, 2004, 1077-1082.
- [22] Y.J. Hon, JY. Wang, R.R. Jeng, C.H. Yeh, Y.N. Pan. *Journal of Taiwan Foundry Society*, 30, 2004, 33-40.
- [23] K. Nitta, S. Watanabe, N. Masahashi, H. Hosoda, S.Hanawa. In: M. Niinomi, T. Okabe, E.M. Taleff, D.R. Lesuer, H.F. Lippard, editors, *Structural Biomaterials for the 21st Century*, TMS, 2001, 25-34.
- [24] K. Kuroda, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 28, 2003, 631-634.
- [25] J.-P. Noh, D.-W. Chung, H.-W. Lee, T.-H. Nam. *Mater. Sci. Technol.*, 17, 2001, 1544-1550.
- [26] Guanjun Yang, Tao Zhang. *J. Alloys Comp.*, 392, 2005, 291-294.
- [27] R. Mythili, V. Thomas, S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V.S. Raghunathan. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 1-13.
- [28] A.C. Fisher-Cripps. *Nanoindentation*. 2nd ed. Springer, New York, 2004.