

Caracterización mecánica y microestructural de nuevas aleaciones multifuncionales de Titanio β libres de Ni para aplicaciones biomédicas

M. ARCINIEGAS, J. PEÑA, J.M. MANERO, J.A. PLANELL, F.J. GIL.
Centro de Investigación en Ingeniería Biomédica (CREB).
Universitat Politècnica de Catalunya.

Resumen

El objetivo del presente trabajo es diseñar, obtener y caracterizar, mecánica y microestructuralmente, aleaciones de Ti en fase β , libre de Níquel, con memoria de forma y/o bajo módulo elástico para aplicaciones médicas. Con este propósito se utilizaron elementos aleantes biocompatibles, no tóxicos como Ta, Nb y Zr. Para el diseño de las aleaciones se uso de método teórico basado en orbitales moleculares resultando las aleaciones Ti-8Zr-19Nb y Ti-2Ta-11Nb.

Las aleaciones fueron fabricadas en horno de arco eléctrico, favoreciendo su homogenización re-fundiendo 5 veces, y por último, encapsuladas en tubos de cuarzo para ser tratadas a 1100°C por 1.5 horas y enfriamiento en agua con hielo. Las técnicas utilizadas para su caracterización fueron fluorescencia y difracción de rayos X, microscopía óptica, calorimetría diferencial de barrido y ultrasonidos. En estas condiciones, los resultados confirman la presencia de granos β prior «en ambas aleaciones y la presencia de α » ortorrómbica con temperaturas Ms de 46°C y 137 °C, con módulos elásticos de 74 y 86 GPa para las aleaciones Ti-8Zr-19Nb y Ti-2Ta-11Nb, respectivamente.

Palabras claves: Aleaciones de Titanio, memoria de forma, bajo módulo elástico, nanoindentación.

Introducción

En el campo de los biomateriales, las aleaciones TiNi con memoria de forma son materiales que, debido a su facilidad de recordar la forma inicial con cambios de temperatura o por aplicación de esfuerzos, generan propiedades como el efecto superelástico o pseudoelástico, así como la memoria de forma simple y doble [1,2], que son aprovechadas en aplicaciones como alambres de ortodoncia, stents cardiovasculares, placas de osteosíntesis, entre otras. A pesar de ello, recientes discusiones sobre el riesgo de inducir iones Ni han puesto de manifiesto el problema de alergia que puede

ocasionarse con este tipo de biomaterial [3]. Por ello se han planteado dos vías de estudio: la modificación de la superficie de estas aleaciones mediante métodos de oxidación, y el desarrollo de aleaciones de Ti sin Ni, que puedan poseer las mismas propiedades de memoria de forma.

Por otra parte, en el campo biomédico existe también la problemática de la compatibilidad mecánica entre hueso e implante. En este sentido, se buscan aleaciones que puedan tener un módulo más cercano al hueso, para así favorecer la regeneración ósea y evitar procesos de resorción. Debido al menor módulo reportado por la fase β del Titanio, la investigación tiende a desarrollar este tipo de aleaciones, con aleantes como Ta, Nb, Zr, Hf, que son a su vez β -estabilizantes altamente biocompatibles [4-7].

Para la obtención de este tipo de aleaciones, se ha implementado recientemente un método teórico de diseño basado en orbitales moleculares. Una de estas aleaciones es la llamada «Gum Metal», patentada por la Toyota y que presenta un módulo

Correspondencia:

M. Arciniegas.
Centro de Investigación en Ingeniería Biomédica (CREB). Universitat Politècnica de Catalunya. Dep. de Ciencia de Materiales.
Campus Sud, Av. Diagonal 647. 08028 Barcelona.
Telf. 93 405 44 52
E-mail: milena.arciniegas@upc.edu

de 44 GPa, sin embargo su aplicación no está dentro del campo médico [8]. Este método fue desarrollado por el prof. M. Morinaga en la Universidad de Nagoya, Japón y no está desarrollado para la obtención de memoria de forma, sino para la obtención de aleaciones de Ti en una determinada fase teniendo en cuenta los aleantes. Basado en parámetros cuánticos, este método permite diseñar composiciones químicas de aleaciones de forma rápida y coherente. Con miras a una reducción de tiempos y costos de investigación, en el presente trabajo se aplicó el diseño teórico para conseguir efecto memoria de forma [9-12].

En este trabajo se han obtenido aleaciones de base Ti con elementos aleantes como Ta, Nb y Zr con el fin de conseguir aleaciones β -Titanio con propiedades de memoria de forma que puedan sustituir al TiNi en las aplicaciones biomédicas. Al igual que aleaciones de bajo módulo de elasticidad para mejorar el comportamiento biomecánico de las prótesis en contacto con hueso. Las aleaciones fueron caracterizadas microestructuralmente mediante Microscopía Óptica y Difracción de Rayos X. Se han caracterizado las propiedades mecánicas mediante nanoindentación instrumentada y la posible transformación martensítica termoelástica mediante Calorimetría Diferencial de Barrido.

Materiales y métodos

Las composiciones teóricas obtenidas mediante el diseño teórico, en %wt, fueron: Ti-8Zr-19Nb y Ti-2Ta-11Nb. El material de partida fueron barras cilíndricas de Niobio, Tántalo, Zirconio y Titanio Grado 3 (ASTM B265), cortadas y pesadas para obtener las composiciones deseadas en botones de 30 g. El equipo de fundición fue un Horno TITEC 205M de arco eléctrico con un electrodo de tungsteno y en atmósfera controlada de Ar. Cada aleación fue fundida 5 veces con el propósito de obtener una mejor homogenización y evitar problemas de segregación de los elementos más pesados.

Para ensayos de Fluorescencia de Rayos X, Microscopía Óptica y Nanoindentación se prepararon discos de 5 mm de longitud, que fueron pulidos con papel 1200 y Alúmina en suspensión desde 1 a 0.05 μm , haciendo caras paralelas para garantizar los resultados de cada una de las técnicas implementadas. El revelado microestructural se obtuvo con el reactivo Keller: 2 ml HF, 3ml HCl, 5 ml HNO₃ y 190 ml de H₂O.

Los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido se hicieron con un equipo Q1000, de TA Instrument, dotado de una cámara térmica, sometiendo el material a dos ciclos térmicos: un calentamiento a 200°C y un enfriamiento a -90°C a 10°C/min.

Para las medidas de módulo elástico con la técnica de transmisión de onda a temperatura ambiente, se prepararon superficies rectangulares y pulidas de 10 x 15 x 30 mm pulidas. El módulo fue calculado con la siguiente expresión:

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

donde C_t y C_l son las velocidades de onda transversal y longitudinal, respectivamente, ν es el coeficiente de Poisson y ρ la densidad de la aleación.

Resultados y discusión

La fluorescencia de rayos no mostró variación significativa entre las composiciones teóricas establecidas y las obtenidas experimentales; es decir, que las aleaciones de trabajo mostraron en %wt composiciones de: Ti-8Zr-19Nb y Ti-2Ta-11Nb. Se encontró muy poca variación, alrededor del 0.5%at, de la composición química entre el centro, medio y borde de las probetas estudiadas mediante esta técnica. Por tanto, se puede afirmar que las aleaciones se encontraron perfectamente homogenizadas y en las composiciones químicas establecidas teóricamente.

Las aleaciones presentaron granos de β -prior con diámetros entre 300 y 400 μm , tal como se muestra en la Figura 1. Para confirmar la presencia de estas fases, se caracterizó el material por difracción de rayos X, encontrando mayoritariamente fase β , con placas de martensita termoelástica ortorrómbica, tal como se muestra para la aleación Ti-2Ta-11Nb en la Figura 2.

Por otra parte, los ensayos de calorimetría diferencial, obtenidos desde la aleación Ti-8Zr-19Nb, evidenciaron la presencia de un pico exotérmico a 32°C y un pico endotérmico a 65°C, causados por la transformación de fase termoelástica, característica de los materiales con memoria de forma (Ver Figura 3). La transformación en esta aleación fue caracterizada con una temperatura de inicio de transformación, M_s , de 47°C, mientras la aleación Ti-2Ta-11Nb, presentó una M_s de 137°C. Estas temperaturas de transformación pueden ser empleadas en diferentes aplicaciones tecnológicas y son susceptibles de modificación, mediante tratamientos

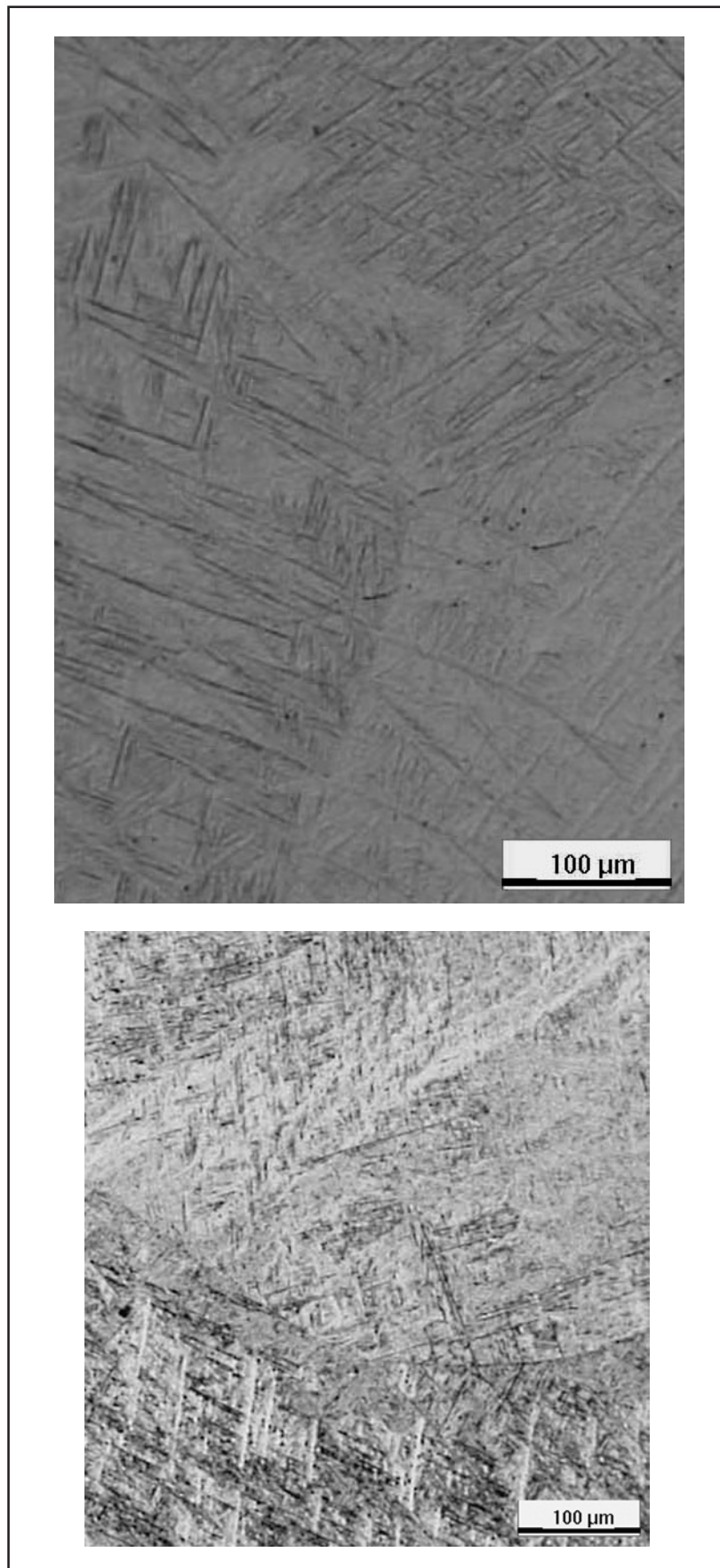


Figura 1. Micrografías de óptico mostrando granos de β -prior junto con placas de martensita ortorrómbica en (a) aleación Ti-8Zr-19Nb y (b) Ti-2Ta-11Nb, después de ser tratadas térmicamente a 1000°C por 1.5h y templadas en agua con hielo

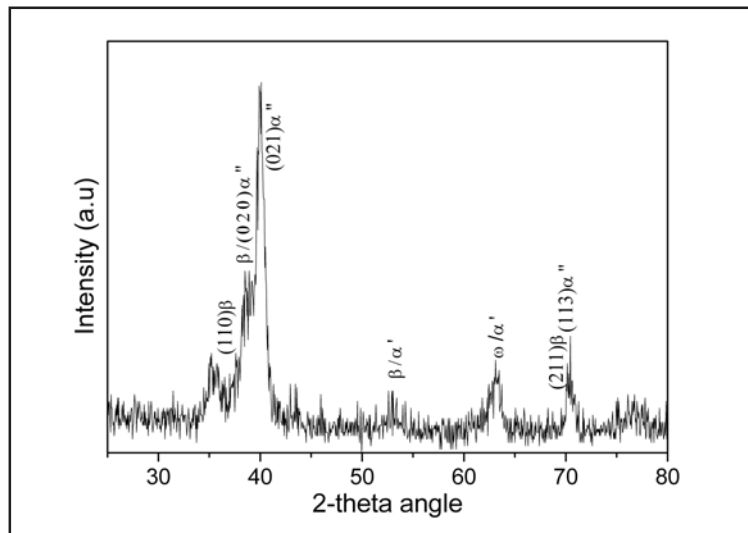


Figura 2. Patrón de difracción obtenido para la aleaciones Ti-2Ta-11Nb, después de ser tratada térmicamente a 1000°C por 1.5h y templadas en agua con hielo

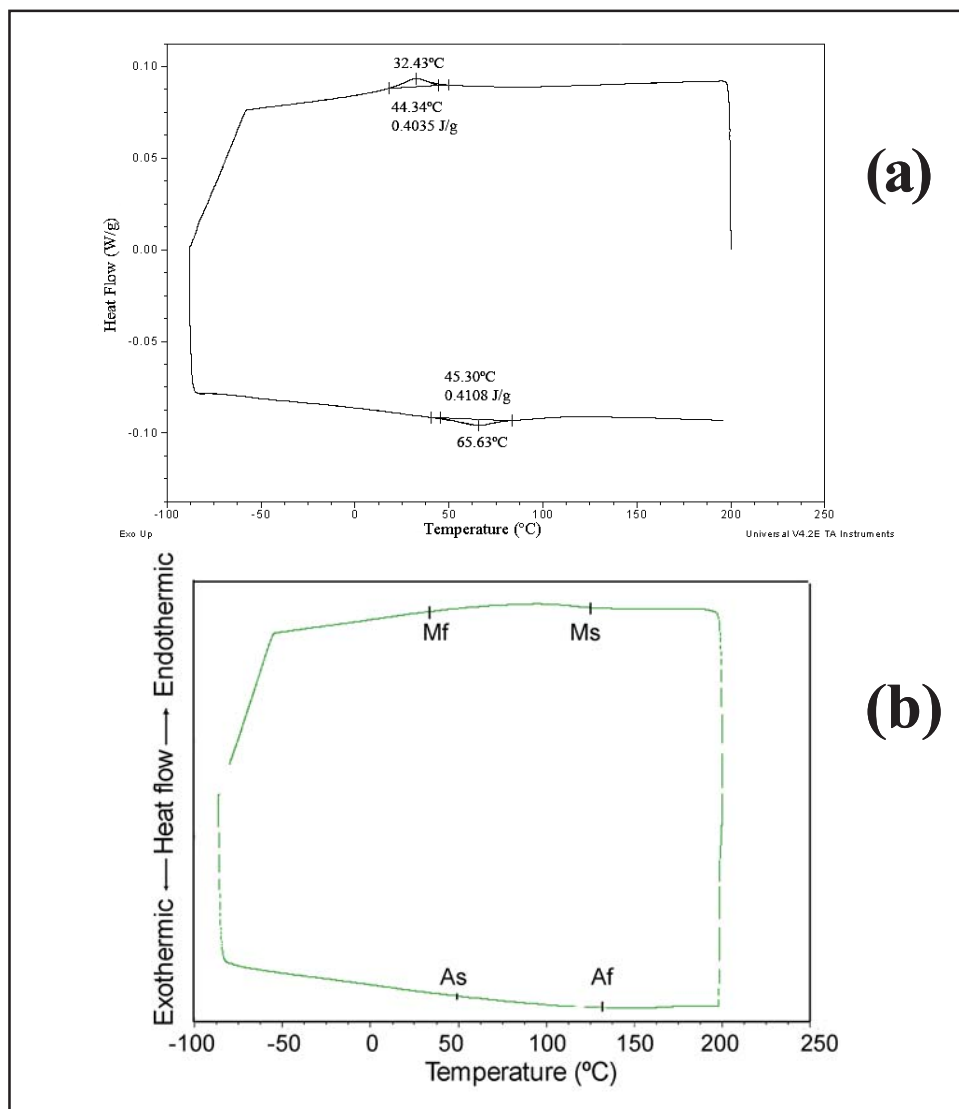


Figura 3. Gráfica de calorimetría diferencial obtenida desde las aleaciones (a) Ti-8Zr-19Nb y (b) Ti-2Ta-11Nb, después de ser tratadas térmicamente a 1000°C por 1.5h y templadas en agua con hielo

termomecánicos, para su uso en el campo biomédico.

Los resultados de ultrasonido mostraron módulos de 74 GPa y 86 GPa, respectivamente. Ambos valores pueden ser considerados bajos, comparados con aleaciones frecuentemente empleadas en implantología. Además, es de particular interés encontrar la combinación de bajo módulo y presencia de memoria de forma en la aleación Ti-8Zr-19Nb, sugiriendo la posibilidad de aplicación de este material en equipos de transferencia de carga, aprovechando también, la alta resistencia al desgaste de las aleaciones con memoria de forma.

Conclusiones

Se estudiaron 2 aleaciones basadas en dos sistemas, Ti-Ta-Nb y Ti-Zr-Nb, en diferentes composiciones químicas y tratadas a 1000°C, por 1.5h y templadas en agua con hielo. Luego de la caracterización mecánica, se encontró que la aleación Ti-8Zr-19Nb presenta el menor módulo elástico dentro de las dos aleaciones reportadas. Este valor reduce a la mitad el módulo elástico de la aleación Ti6Al4V utilizado en prótesis ortopédicas, lo cual mejora de manera importante el comportamiento biomecánico. Ambas aleaciones presentaron efecto memoria de forma, con temperaturas Ms de 47 y 137°C, para Ti-8Zr-19Nb y Ti-2Ta-11Nb, respectivamente.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo técnico suministrado por TA Instrument –Barcelona, para el desarrollo de pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido y del Instituto Almera, en la realización de Difractogramas de Rayos X y al profesor Jordi Lluma, por su gran colaboración en la técnica de ultrasonidos.

Bibliografía

1. **T.W. Duering, A.R. Pelton.** Ti-Ni Shape Memory Alloys. In: R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, editors. Materials Properties Handbook Titanium Alloys, ASM International, 1994. p.1035.
2. **T.W. Duering, K.N. Melton, C.M. Wayman.** Engineering aspects of shape memory alloys. Ed. Butterworth-Heinemann Ltd., 1990.p.3
3. **M. Niinomi.** Sci. Technol. Adv. Mater., 4, 2003, 445-454.
4. **K. Otsuka, X. Ren.** Mater. Sci. Eng. A, 273, 1999, 89-105.
5. **M. Niinomi.** Metall. Mater. Trans. A, 32, 2001, 477-486.
6. **M. Niinomi.** JOM., 51,1999, 32-34.
7. **K. Wang.** Mater. Sci. Eng. A, 213, 1996, 134-137.
8. **Saito T. et.al.** Science, 300, 2003, 464-467.
9. **M. Morinaga, M. Kato, T. Kamimura, M. Fukumoto, I. Harada, K. Kubo.** In: Sixth World Conference on Titanium. Francia, vol. 1, 1988, p. 1601.
10. **M. Morinaga, N. Yukawa.** In: Computer Aided Innovation of New Materials. Japon, 1991, p. 803.
11. **M. Morinaga, M. Yoshinori, Y. Hisoshi.** Mater. Sci. For., 449, 2004, 37-42.
12. **M. Niinomi, D. Kuroda, M. Morinaga, Y. Kato, Y. Toshiaki.** Mater. Sci. Eng. A, 243, 1998, 244-249.