



**PROPIEDADES NANOMECÁNICAS DE POLIETILENO
DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR DE GRADO
MÉDICO IRRADIADO CON IONES N**

Proyecto final presentado por: **Josefina Cura**

Para optar al título de: **Ingeniero en Materiales**

Director : **Dra. Patricia M. Frontini**

Co-Director: **Dra. Laura A. Fasce**

Mar del Plata, Octubre 2007



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO 1: POLIETILENO DE USO MEDICO	3
1.1: Estrategias para mejorar la resistencia al desgaste	6
1.2: Técnicas de modificación superficial	7
1.3: Métodos de caracterización de las propiedades mecánicas del UHMWPE biomédico	8
CAPITULO 2: OBJETIVOS	11
CAPITULO 3: MATERIALES	12
CAPITULO 4: FUNDAMENTOS DE LA TECNICA INSTRUMENTADA DE NANOINDENTACION	14
4.1: Descripción de la técnica instrumentada de nanoindentación	14
4.2: Determinación de las propiedades nanomecánicas utilizando el modelo de Oliver y Pharr	15
4.3: Calibración de la geometría de la punta: función del área $A(h_c)$	18
4.4: Aplicación del modelo de Oliver y Pharr a materiales poliméricos	20
4.4.1: Efecto de la viscoelasticidad	20
4.4.2: Efecto de la adhesión	23
4.5: Descripción de la técnica instrumentada de nano-rayado	24
CAPITULO 5: PUESTA A PUNTO DE LA TECNICA DE MEDICION EN UHMWPE BIOMEDICO	26

5.1: Descripción del equipo	
5.2: Exploración de las condiciones de ensayo para la nanoindentación	26
5.2.1: Efecto del acabado superficial	27
5.2.2: Preparación superficial de las muestras utilizando la técnica de pulido	27
5.2.3: Funciones de Carga	29
5.2.4: Conservación de las muestras	32
5.2.5: Determinación de la función de calibración para una punta Berkovich de geometría real	33
5.3: Exploración de las condiciones de ensayo para el nano-rayado	33
5.3.1: Efecto del radio de la punta sobre el registro del perfil	35
5.3.2: Efecto de la carga de barrido	37
5.4: Síntesis de las condiciones experimentales adoptadas para la caracterización del UHMWPE biomédico	38
5.4.1: Condiciones de ensayo para la nanoindentación	39
5.4.2: Condiciones de ensayo para el nanorayado	39
	40
CAPITULO 6: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y EFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL EN UHMWPE BIOMEDICO	41
6.1: Módulo elástico de Young reducido y nanodureza	41
6.2: Coeficiente de fricción aparente	45
CAPITULO 7: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	50

RESUMEN

El polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) se utiliza con éxito en aplicaciones biomédicas como componentes de prótesis de cadera y rodilla desde hace más de 35 años, gracias a su biocompatibilidad y excelente integridad mecánica. La extensión reciente de la aplicación de estos componentes en el caso de pacientes jóvenes requiere una vida en servicio más prolongada, que se ve restringida por propiedades mecánicas superficiales insuficientes. El entrecruzamiento de las cadenas poliméricas constituye una de las maneras de incrementar la resistencia al desgaste del UHMWPE. Esto se logra, por ejemplo, mediante tratamientos térmicos, procesos químicos, radiación gama y radiación con electrones de alta energía, que afectan a todo el material modificando completamente sus propiedades mecánicas. Sin embargo, estos tratamientos disminuyen la resistencia a la fatiga, limitando entonces su aplicación biomédica. En trabajos previos se ha demostrado que la irradiación con iones pesados, específicamente iones Nitrógeno a 33 MeV y fluencias comprendidas entre 5×10^{10} y 1×10^{14} iones/cm², induce un alto grado de entrecruzamiento sólo en las capas exteriores del material [1]. Este tratamiento resulta una alternativa de modificación atractiva porque modificaría las propiedades sólo a nivel cercano a la superficie sin alterar el comportamiento mecánico del seno del material.

La técnica de nanoindentación instrumentada, que se basa en el registro continuo de la carga aplicada y el desplazamiento producido por un indentador mientras penetra en la superficie del material, es una técnica de caracterización mecánica poderosa debido a su habilidad para determinar propiedades mecánicas a escala submicrónica. Actualmente, se utiliza para caracterizar distintas microestructuras en el seno de un material, determinar las propiedades de los constituyentes individuales de un material compuesto o muestra heterogénea y para mapear propiedades a través de la superficie.

La primera parte de este trabajo consistió en la definición de las condiciones de trabajo que resultan adecuadas para determinar las propiedades nanomecánicas y el coeficiente de fricción de UHMWPE biomédico mediante ensayos de nanoindentación instrumentada y nanorayado. La segunda parte, comprendió la caracterización de muestras de UHMWPE que fueron irradiadas con iones N bajo distintas fluencias y su comparación con el comportamiento del UHMWPE sin irradiar.

Los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo utilizando una punta Berkovich y aplicando una función de carga trapezoidal. La determinación del módulo elástico reducido y la nanodureza se realizaron empleando el modelo propuesto por Oliver y Pharr. Por otro lado, los ensayos de nanorayado se hicieron usando una punta cono esférica de 20 μm y se determinó el coeficiente de fricción aparente como parámetro de caracterización del comportamiento tribológico del material.

Las muestras irradiadas presentan un mejor comportamiento respecto a las no irradiadas por presentar valores mayores de módulo elástico y nanodureza y un coeficiente de fricción aparente menor. Estos parámetros sugieren una mejor resistencia al desgaste. Por otra parte, se observó que las propiedades nanomecánicas medidas dependen de la fluencia bajo la que se realizó la irradiación. El UHMWPE irradiado con 1×10^{12} iones/ cm^2 presentó el mejor comportamiento, mostrando un incremento de cuatro veces en la dureza y tres veces en el módulo elástico y, una disminución de una vez y media en el coeficiente de fricción aparente con respecto al UHMWPE sin modificar.

Referencias del Resumen:

[1]F. Del Grosso, "Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera", Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*, Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología"Prof. Jorge A. Sabato", 2006.

CAPITULO 1: POLIETILENO DE USO MEDICO

La artroplastía total de cadera se considera una de las intervenciones quirúrgicas más exitosas y constituye el tratamiento más eficaz para la artrosis de cadera. Inicialmente la cirugía estaba restringida a los pacientes de más de 65 años. Sin embargo, hoy en día es una práctica común en personas de mediana edad, y en pacientes que practican un deporte de alto impacto en las articulaciones. Ciertos factores relacionados con el paciente contribuyen al desgaste del implante independientemente del material que se utilice para este. Una mayor actividad del paciente da lugar a una tasa de desgaste superior. En pacientes jóvenes, se ha demostrado una relación entre la edad del paciente y la magnitud del desgaste, la tasa de revisión, la osteolisis y el aflojamiento aséptico. Por esta razón, y por el envejecimiento progresivo de la población, resultaría fundamental la construcción de una prótesis biomecánicamente solida para tratar de alargar la vida útil de las mismas, ya que actualmente es del orden de los 10 a 15 años.

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) de grado médico es el material más utilizado en copas acetabulares en prótesis para el reemplazo total de cadera desde hace más de 35 años (Figura 1.1).

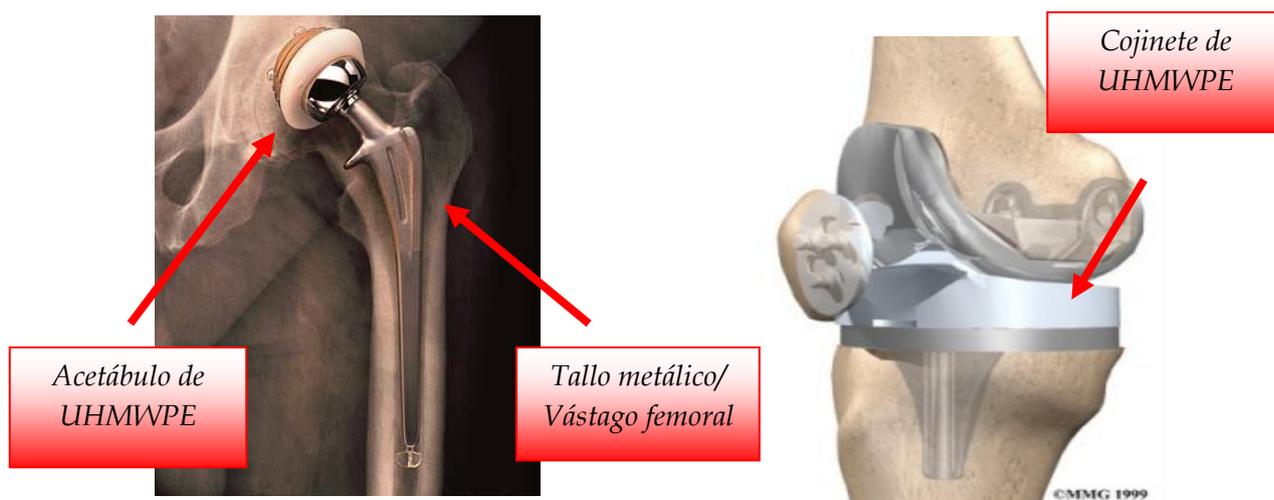


Figura 1.1: Ejemplos de aplicaciones de UHMWPE en prótesis de cadera y rodilla.

El éxito se debe a que además de ser un material biocompatible presenta una integridad mecánica excepcional [1,2]. Estas propiedades mecánicas están íntimamente relacionadas con su estructura química, su peso molecular, su organización cristalina y su historia térmica [1].

El polietileno es una larga cadena polimérica de moléculas de etileno en la cual todos los átomos de carbono se encuentran unidos, manteniendo cada uno de ellos sus dos átomos de hidrógeno. Es un sólido que presenta características viscoelásticas y viscoplásticas en dos fases (figura 1.2) consistente en dominios cristalinos embebidos en una matriz amorfa interconectados por moléculas (“Tie molecules”) que proporcionan una mejor transferencia de tensiones.

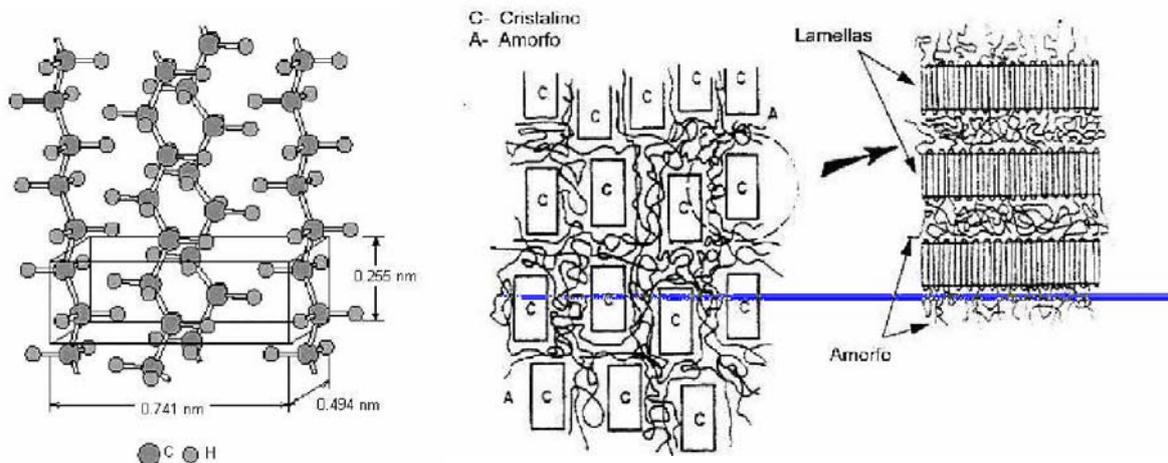


Figura 1.2: Esquemas del arreglo cristalino del polietileno y dominios cristalinos entrelazados con la parte amorfa. El largo de las cadenas, el número de enlaces entre ellas y el ser semicristalino le otorgan buenas propiedades mecánicas.

El UHMWPE que se utiliza actualmente en aplicaciones biomédicas tiene un peso molecular de 3 a 6 millones g/mol, un punto de fusión de 125°C a 145°C y

su estructura de lamellas tienen un tamaño de 10 a 50 nm de espesor y micrones de ancho. Además presenta una cristalinidad moderada comprendida entre un 45 y 50% y una densidad de 0.93-0.945 g/cm³. En general, los polvos de resina comerciales constan de numerosas partículas esféricas de polietileno de peso molecular ultra-alto y fusionadas de un tamaño medio entre 140 y 300 μm.

Esta estructura de grandes longitudes de cadena y alta densidad de entrecruzamientos mecánicos le confieren una alta resistencia a la abrasión, una alta tenacidad y un bajo coeficiente de fricción comparado con otros materiales.

Hay tres mecanismos de daño en el polímero que afectan el uso normal de la prótesis:

- Desgaste: daño, abrasión-adhesión.
- Fatiga: iniciación de fisuras y propagación.
- Delaminación: combinación de desgaste y fatiga.

El mecanismo dominante depende de cada tipo de prótesis y de la conformidad entre sus partes. Las prótesis de cadera tienen un alto grado de conformidad entre el tallo metálico y el acetábulo polimérico. Esto hace que el mecanismo de daño dominante sea el de desgaste [3] mientras que en las prótesis de rodilla el grado de conformidad es muy bajo y por lo tanto los mecanismos que dominan son el de fatiga y delaminación.

Con el transcurso del tiempo se ha observado que la baja resistencia al desgaste de las prótesis de cadera, provoca la penetración de la cabeza femoral en el polietileno acetabular. Además, la generación de daño acumulado por estar expuesto a cargas cíclicas y a fricción con el componente metálico (comúnmente aleaciones Co-Cr), produce partículas de desgaste ("wear debris") que originan inflamaciones en el organismo, aflojamiento de la prótesis y posterior reemplazo de la misma. En la figura 1.3 se muestra una prótesis de rodilla con zonas bien definidas que sufrieron desgaste excesivo.



Figura 1.3: Ejemplo del desgaste excesivo en una prótesis de rodilla. Alrededor de 1 millón de rodillas y caderas son reemplazadas cada año y el 6 % necesita revisión dentro de los 10 años.

Entonces, la limitación de uso en estos componentes biomédicos se debe a propiedades mecánicas superficiales insuficientes para la prestación en servicio.

1.1: Estrategias para mejorar la resistencia al desgaste

La literatura muestra que para mejorar la resistencia al desgaste se puede recurrir al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas [4,5,6]. Los enlaces cruzados se forman cuando los radicales libres, localizados en las regiones amorfas de las moléculas de polietileno, reaccionan para formar un enlace covalente entre moléculas de polietileno adyacentes que inhibe los movimientos intermoleculares. En general, el entrecruzamiento hace que el polímero aumente su dureza y su resistencia al desgaste prolongando la duración del material en las prótesis. Sin embargo la aparición de enlaces cruzados tiene un efecto adverso sobre la resistencia a la fatiga, la tensión de falla y la capacidad de elongación antes de la ruptura. La disminución de estas propiedades es proporcional al grado de entrecruzamiento.

Métodos tradicionales de entrecruzamiento incluyen tratamientos térmicos, de presión o procesos químicos, pero estos afectan a todo material, de manera que modifican las propiedades mecánicas a nivel volumétrico.

Al final de los noventa se encontró que irradiándolo se producía un entrecruzamiento que lograba incrementar la resistencia al desgaste. Actualmente, una de las técnicas convencionales utilizada a nivel comercial incluye la radiación gamma, la cual afecta al material como un todo. Además, induce oxidación en el interior del cuerpo produciendo una reducción en el peso molecular del polímero, de la resistencia a la fatiga, de la resistencia final y de la capacidad de elongación hasta la ruptura (lo hace mas frágil) y de un aumento de su densidad que como consecuencia reduce su volumen. Para minimizar el daño originado por la radiación, surge como una alternativa la irradiación con iones pesados, los cuales inducen cambios en las propiedades mecánicas del material a nivel superficial; ya que penetran solo unos pocos micrones.

Debido a que el UHMWPE posee grandes longitudes de cadena, la incidencia de un solo ion puede inducir el corte de un doble enlace de carbono produciendo dos cadenas largas distintas, lo que llevaría a un mayor cambio en el comportamiento las propiedades físicas, químicas y mecánicas. Esto hizo que en los últimos años se desarrollara la técnica de irradiación con iones pesados con la finalidad de incrementar de manera controlada solamente las características superficiales del material.

1.2: Técnicas de modificación superficial

La aplicación de iones pesados (H, He, C, O, N, Ar y Xe) con el fin de mejorar las propiedades tribológicas del material polimérico, es un campo en actual desarrollo. Los polímeros son en general materiales de gran complejidad, pues poseen zonas cristalinas inmersas en zonas amorfas en las cuales las largas cadenas poliméricas tienen cierta movilidad dependiendo de las fuerzas

aplicadas (hay ciertos fenómenos que evolucionan en el tiempo muy lentamente debido a esos efectos de movilidad).

Los iones pesados depositan una altísima densidad de energía en un rango de unos pocos micrones induciendo cambios físico-químicos muy complejos en la superficie del material irradiado dejando el resto del mismo sin modificar. Estos cambios incluyen por ejemplo: corte de cadenas, unión entre cadenas poliméricas, creación de radicales libres, etc.

Trabajos recientes [7] indican que la modificación físico-química que induce la irradiación depende fuertemente del tipo y número de iones por unidad de superficie (fluencia), por lo que resultaría apropiado determinar estos parámetros críticos tal que optimicen las propiedades superficiales con el fin de mejorar el comportamiento tribológico del UHMWPE de grado médico.

Debido a que la acción de un solo ion puede modificar las propiedades mecánicas de una molécula muy extensa, se pueden lograr los efectos buscados con pocos segundos de irradiación utilizando aceleradores sofisticados y complejos como el TANDAR en tareas o aplicaciones que resultan no muy costosas. Es importante destacar que no existen métodos alternativos a los efectos inducidos por los iones pesados. Finalmente, consideramos que el estudio de la irradiación con este tipo de iones puede realizar aportes importantes para incrementar el rendimiento del UHMWPE aplicado a prótesis de cadera y eventualmente ser transferidos a la sociedad.

1.3: Métodos de caracterización de las propiedades mecánicas del UHMWPE biomédico

El módulo elástico, la dureza, el coeficiente de fricción, la resistencia al desgaste, la tenacidad a la fractura y la vida en fatiga son las propiedades macroscópicas relevantes en la selección de un material para uso biomédico. Para caracterizar este tipo de propiedades a nivel volumétrico (bulk) existen métodos estandarizados.

Sin embargo, para evaluar la efectividad de la modificación superficial resulta necesario recurrir a técnicas de caracterización que permitan obtener las propiedades mecánicas de las capas superficiales que son las que determinaran el comportamiento tribológico del material biomédico.

La técnica de nanoindentación instrumentada y la microscopía de punta aparecen como herramientas pertinentes. Esta es un área emergente que requiere de instrumentos específicos para obtener datos de carga-desplazamiento con alta resolución a escala submicrómica.

El principio general de un ensayo de nanoindentación instrumentada consiste en la indentación de una punta (el indentador) en la superficie de un material con una fuerza P , resultando una profundidad de penetración h del indentador en el material. Durante la indentación, P y h se registran en función del tiempo, y de esta manera se obtiene la relación carga-desplazamiento. Comúnmente, un experimento de nanoindentación consiste en un ciclo de carga y descarga. Si existe deformación plástica, la curva de descarga no coincide con la de carga y la profundidad de penetración final resultará distinta de cero [8]. Se utilizan diferentes geometrías de punta dependiendo del material y del ensayo a realizar.

Referencias del Capítulo 1:

- [1] L. Pruitt, "Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly cross-linked UHMWPE", *Biomaterials*, Vol 26 (2005), p. 905-915.
- [2] S.P. Ho, L. Riester, M. Drews, T. Boland and M. LaBerge, "Nanoindentation properties of compression-molded UHMWPE", *Proc. Instr. Mech. Engrs.* Vol 217 Part H: Engineering in Medicine, (2003), p. 357-366.
- [3] G. Lewis, "Polyethylene wear in total hip and knee arthroplasties", *Journal of Biomedical Materials Research* (1997); 38: 55-75.

- [4] G. Lewis, " Properties of crosslinked UHMWPE", *Biomaterials* 22 (2001) 371.
- [5] S. Ge et al., "Friction and wear behavior of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO₂ ceramics", *WEAR* 255 (2003) 1069.
- [6] A. Valenza et al., "Characterization of UHMWPE modified by ion implantation", *Polymer* 45 (2004) 707.
- [7] F. del Grosso, "Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera", Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*, Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología" Prof. Jorge A. Sabato", 2006.
- [8] C. Klapperich, K. Komvopoulos, L. Pruitt, "Nanomechanical properties of polymers determined from nanoindentation experiments", *J. Of Tribology*, Vol 123 (2001), p. 624-631.

CAPITULO 2: OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivos:

- Poner a punto la técnica experimental de nanoindentación instrumentada con el fin de evaluar las propiedades nanotribológicas de UHMWPE de grado medico: nano-dureza, módulo elástico de Young reducido y coeficiente de fricción.
- Determinar las propiedades nanotribológicas de muestras de UHMWPE de grado médico modificadas superficialmente mediante irradiación con iones pesados utilizando iones N en función de diferentes fluencias, evaluar la incidencia de la fluencia sobre las propiedades mecánicas superficiales.

CAPITULO 3: MATERIALES

El material base utilizado en este trabajo fue un polietileno de ultra alto peso molecular provisto por la empresa Poly Hi Solidur de Alemania, que es una de las más grandes productoras mundiales de este material. La resina se denomina GUR 1050 de calidad médica, con un peso molecular de entre 5.5 y 10 millones g/mol, con una densidad es de 0.93 g/cm³.

La modificación superficial fue realizada en la CNEA de acuerdo al siguiente procedimiento. Las muestras fueron pulidas hasta el acabado de la pasta de diamante de 1 µm de acuerdo al protocolo de pulido del laboratorio Nacional de Oak Ridge [1]. Las muestras se conservaron en vacío hasta el momento de irradiación. La irradiación de las muestras se realizó con 33 MeV de iones nitrógeno a diferentes fluencias según se indica en la tabla 3.1 en el acelerador de iones pesados tipo Tandem de 20 MV (TANDAR, CAC-CNEA), lográndose una penetración del orden de los 40 µm. [2]

Tabla 3.1: Fluencias de las muestras estudiadas

Muestra	S410	S42	S44	S46
fluencia (iones/cm ²)	0	1x10 ¹¹	1x10 ¹²	1x10 ¹³

Referencias del Capítulo 3:

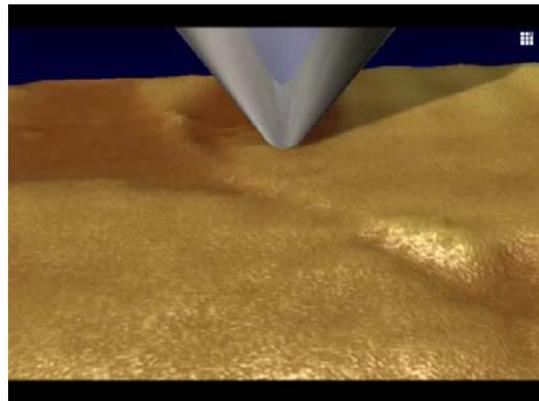
[1] L. Riester, H. Woodard, T. Eberhardt. "Nanoindentation of polyethylene tibial components". Internal Report, Oak Ridge National Laboratory, 2001, USA.

[2] M. F. del Grosso, “Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera”, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sabato”, 2006.

CAPITULO 4: FUNDAMENTOS DE LA TECNICA INSTRUMENTADA DE NANOINDENTACION

4.1: Descripción de la Técnica Instrumentada de Nanoindentación

En un ensayo instrumentado de nanoindentación, una punta rígida de geometría conocida penetra sobre la superficie del material mientras se registra de manera continua la Carga Normal Aplicada P y el Desplazamiento de la punta del indentador h hacia el interior de la superficie de la muestra, según se indica en la figura 4.1. Si existe



deformación plástica, la curva de descarga no coincide con la de carga y la profundidad de penetración final resultará distinta de cero.

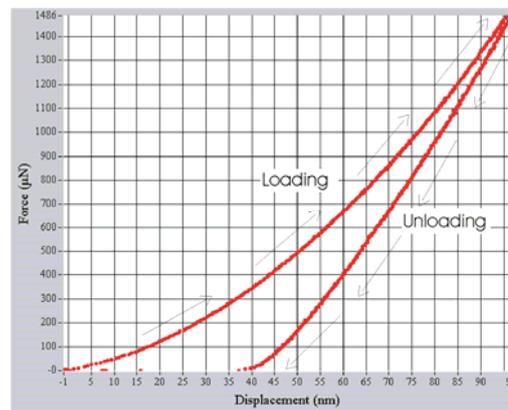


Figura 4.1: Curva típica carga-desplazamiento registrada en un ensayo instrumentado de nanoindentación

Los datos Carga-desplazamiento registrados pueden usarse para determinar propiedades mecánicas tales como módulo elástico y dureza. Estas propiedades se estiman generalmente a partir del modelo de Oliver-Pharr, que constituye la

base de la norma ISO 14577-1:2002 (E) de indentación instrumentada. Bajo ciertas circunstancias, también pueden obtenerse otras propiedades como el exponente de endurecimiento por deformación, la tenacidad a la fractura, y la resistencia al creep [1].

La técnica de nanoindentación instrumentada se usa para caracterizar una gran diversidad de materiales debido a su habilidad para determinar propiedades mecánicas a nivel local (a escala submicrómica). Esta técnica puede usarse para evaluar propiedades en muestras pequeñas, delgadas y heterogéneas. Así, la nanoindentación resulta atractiva para medir propiedades mecánicas de distintas microestructuras en el seno de materiales, caracterizar las propiedades de los constituyentes individuales dentro de un compuesto o muestra heterogénea, o mapear propiedades a través de la superficie. Entre los materiales ensayados, se encuentran las películas delgadas cerámicas o metálicas depositadas en sustratos, las películas piezoeléctricas, los recubrimientos poliméricos, los nanocompuestos de matriz polimérica (como nanotubos), los tejidos mineralizados como huesos y dientes, y los MEMS.

La nanoindentación instrumentada está surgiendo actualmente como una técnica mecánica poderosa en el área de biomateriales [2].

4.2: Determinación de las Propiedades Nanomecánicas utilizando el modelo de Oliver y Pharr

El modelo de Oliver-Pharr [3] fue desarrollado inicialmente para materiales elásticos, isótropos y que además no presentaban adhesión entre el indentador y la muestra.

El modelo propone ajustar la curva de descarga con la ley de la potencia, según la siguiente expresión:

$$P = A(h - h_f)^m \quad (1)$$

donde P es la carga normal aplicada, h es la profundidad de penetración de la punta, h_f es la profundidad final de indentación, y A y m las constantes de ajuste de la ley de la potencia.

Se define, la rigidez de contacto S como la pendiente de la curva de descarga (figura 4.2) evaluada en el punto de carga máxima, según la expresión 2:

$$S = \frac{dP}{dh}(h_{\max}) = mA(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (2)$$

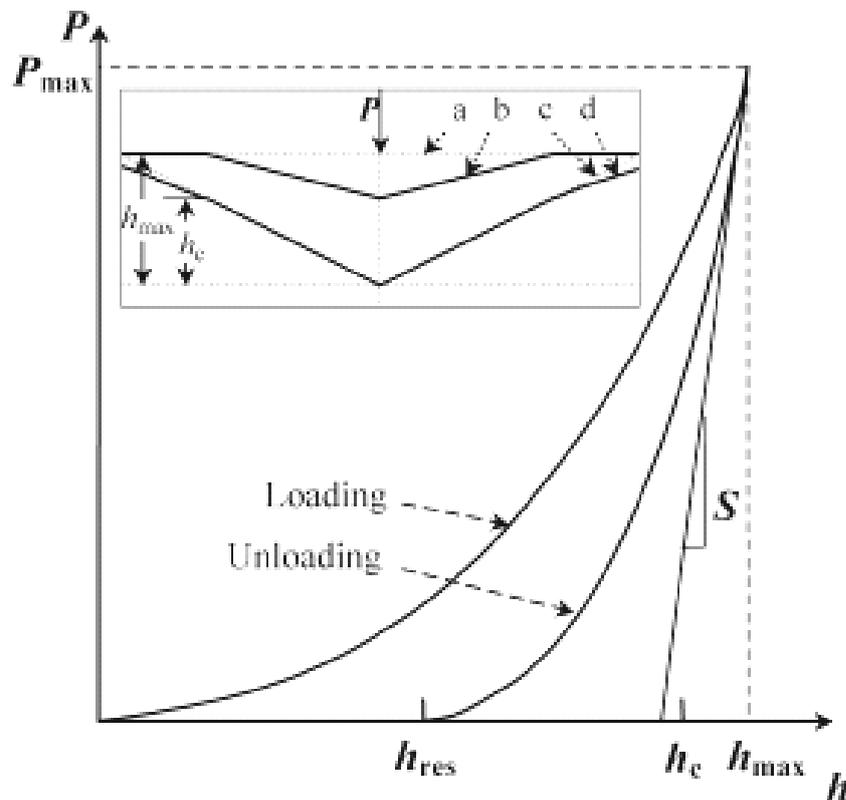


Figura 4.2: Esquema para el análisis de una curva de indentación instrumentada. a) superficie inicial, b) perfil de la superficie luego de retirada la carga, c) indentador, d) perfil de la superficie bajo carga.

Se define la profundidad de contacto h_c como:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

donde h_{\max} es la profundidad máxima de penetración, P_{\max} la carga normal máxima aplicada y el factor ε que depende de la geometría de la punta y vale 0.75 para una del tipo Berkovich.

Finalmente, se determinan las propiedades a nivel local como son el módulo elástico de Young reducido E_r y nano-dureza H_N según las siguientes expresiones:

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c(h_c)}} \frac{dF}{dh} \quad (4)$$

$$H_N = \frac{F_{\max}}{A_c(h_c)} \quad (5)$$

Como la deformación elástica ocurre tanto en las muestras como en el indentador, el módulo reducido se relaciona con el módulo de Young del material a través de:

$$E_r = \left[\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (6)$$

siendo E_i y ν_i el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del indentador, E y ν las propiedades del material en estudio.

Como puede observarse en las ecuaciones 4 y 5, tanto el módulo reducido como la dureza son función del área de contacto A_c . Esta, es además una función de la profundidad de contacto h_c que debe conocerse.

4.3: Calibración de la geometría de la punta: función del área A (h_c)

Para una punta Berkovich de geometría ideal, la relación entre el área de contacto y la profundidad de contacto esta dada por: $A_c=24.5h_c^2$. Debido a los procesos de fabricación de las puntas, estas no presentan una geometría ideal, por lo cual resulta necesario determinar la función del área de la punta $A(h_c)$.

Una de las metodologías utilizadas para calibrar la punta consiste en realizar una serie de indentaciones a diferentes cargas para barrer en un intervalo de desplazamientos utilizando un material patrón de módulo elástico y coeficiente de Poisson conocidos [4]. El material debe ser homogéneo e isótropo y no debe estar sujeto a modificaciones químicas como por ejemplo oxidación. Debido a que la dureza es una cantidad que depende de la estructura real del material y comúnmente esta sujeto a los efectos de tamaño de la indentación, esta propiedad no es adecuada utilizarla para la calibración. Por ello, resulta conveniente utilizar el módulo elástico el cual esta apenas influenciado por efectos nanoscópicos y se supone constante. Se suele utilizar cuarzo como material patrón.

Los valores de A_c como función de h_c se obtienen aplicando de manera inversa la metodología propuesta por Oliver-Pharr. Es decir, manteniendo constante el valor de E del material patrón, y conociendo $h_{m\acute{a}x}$, $P_{m\acute{a}x}$ y S de cada

indentación, se despeja de la expresión (4) el valor de A_c y de la expresión (3) el valor de h_c .

Una vez obtenidos los valores de A_c , generalmente se ajustan a una función polinómica como se muestra en la figura 4.3.

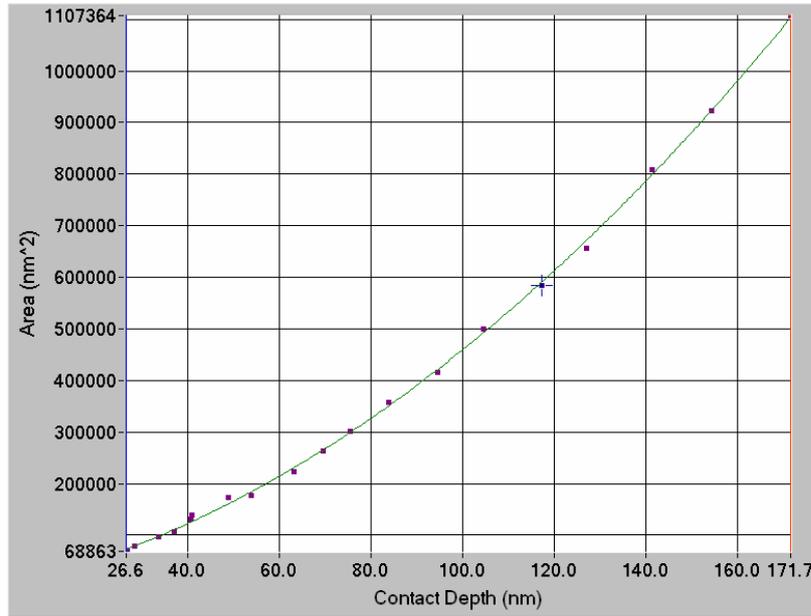


Figura 4.3: Ejemplo de una curva de calibración del área (A_c) para una punta Berkovich real.

De esta manera, se obtiene la siguiente expresión del área A_c en función de la profundidad (h):

$$A_C = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} + \dots$$

donde para una punta Berkovich $C_0 = 24.5$ y $C_1, C_2 \dots C_N$ son los coeficientes de la función que representan la no idealidad de la punta.

4.4: Aplicación del Modelo de Oliver-Pharr a materiales poliméricos

Como se menciona anteriormente, este modelo fue originalmente desarrollado para materiales elásticos, isótropos y sin efectos de adhesión entre la punta del indentador y la muestra. Debido a que los materiales poliméricos tienen comportamiento viscoelástico, durante la indentación se manifiesta el fenómeno de creep. Además, suelen presentarse efectos de adhesión con la punta del indentador. Esto conlleva a errores en la determinación del módulo cuando se utiliza el modelo de Oliver-Pharr. Sin embargo, para validar la metodología del modelo, se propone incorporar algunas modificaciones [2,5].

4.4.1: Efecto de la Viscoelasticidad

Muchos polímeros y biomateriales exhiben un comportamiento dependiente del tiempo. El efecto mayormente observado es el hundimiento de la punta dentro de la muestra cuando la carga se mantiene constante y si la indentación se lleva a cabo bajo una *función de carga triangular* como se indica en la figura 4.4.

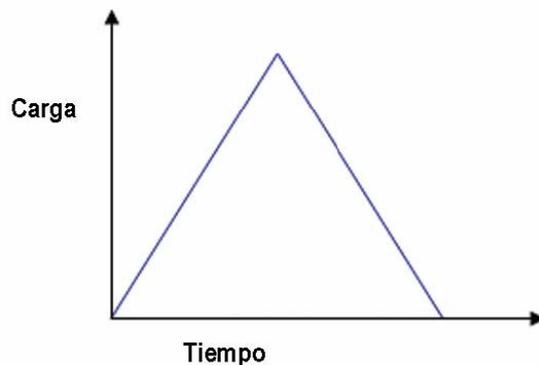


Figura 4.4: Función de Carga Triangular

En los casos donde el comportamiento de creep domina por sobre la respuesta elástica del material, se observa una "nariz" en la curva de descarga durante el ensayo de indentación como se ilustra en la figura 4.5.

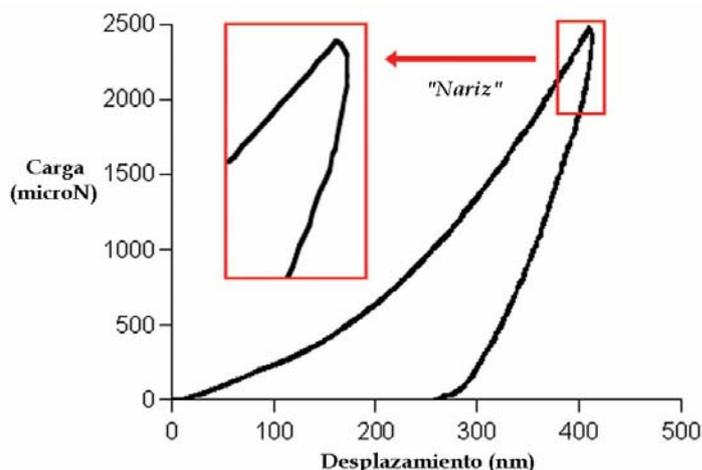


Figura 4.5: "Nariz", efecto de la viscoelasticidad

Briscoe y colaboradores [5] presentaron el fenómeno de la nariz. Se encontró que cuando la carga es seguida de una descarga sin un período de retención de carga en el punto de carga máxima, el desplazamiento se incrementa levemente en la porción inicial de la etapa de descarga debido a que la velocidad creep del material resulta inicialmente más alta que la velocidad de descarga impuesta. Este fenómeno da origen a una pendiente negativa y variable en la región inicial de descarga haciendo imposible el uso del modelo de Oliver -Pharr para determinar el módulo elástico. Con el fin de eliminar este efecto, Briscoe y sus colegas incorporan un período de retención de 10 segundos en el punto de carga máxima para de este modo permitirle al material que alcance el equilibrio antes de que comience la descarga (figura 4.6). Este período de retención se

incorpora en la función de carga para la indentación (figura 4.7) resultando en una *Función de Carga Trapezoidal*.

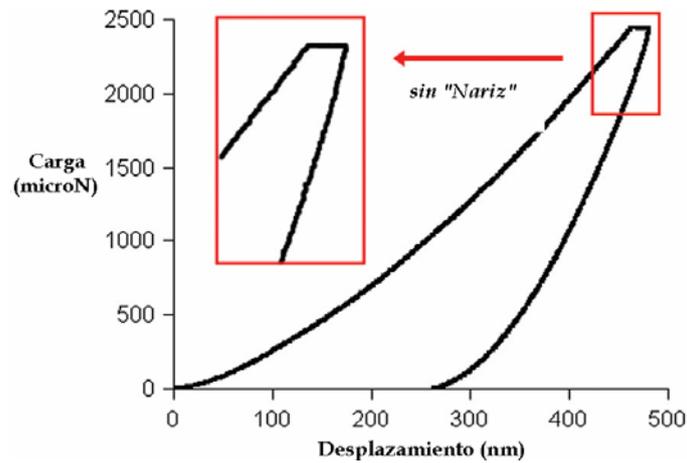


Figura 4.6: Eliminación del efecto de creep por medio de la utilización de funciones de carga trapezoidales.

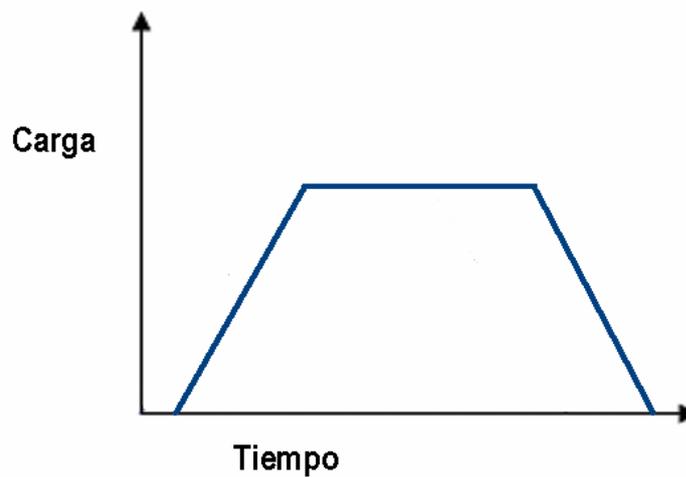


Figura 4.7: Función de Carga Trapezoidal

El tiempo de retención adecuado depende del material en estudio y debe seleccionarse según las velocidades de creep del material y de descarga utilizadas en el ensayo.

Recientemente, la literatura propone además de utilizar la función de carga trapezoidal, aplicar una corrección adicional para el análisis de materiales viscoelásticos. Existen además correcciones numéricas que deben aplicarse a los valores obtenidos se basan en la velocidad de creep justo antes de la descarga y la velocidad inicial de descarga (ambas pueden calcularse a partir de los valores obtenidos de la indentación) [6,7,8]. Se mostró que si la velocidad de descarga es comparable respecto de la velocidad de creep esta corrección debe ser considerada.

Por lo tanto aplicando funciones de carga trapezoidales y velocidades de descarga altas, la metodología se adopta como válida para la caracterización del UHMWPE.

4.4.2: Efecto de la Adhesión

En un ensayo de indentación, la adhesión se manifiesta en la curva de descarga (figura 4.8) como una zona de carga negativa. Estudios sobre polímeros blando muestran que utilizando el modelo de Oliver-Pharr se sobre estima el valor del módulo cuando hay un efecto importante de adhesión entre la punta y la muestra [9,10]. Hay algunos modelos que tienen en cuenta este efecto [11].

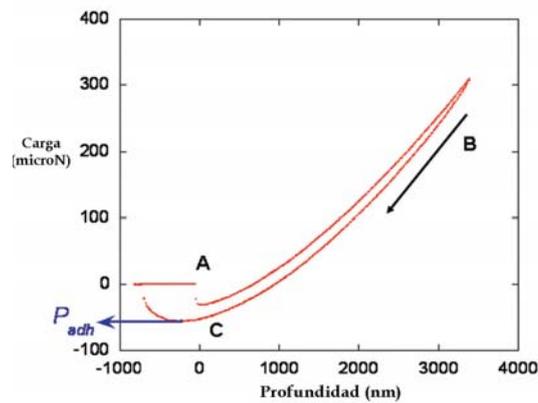


Figura 4.8: Curva típica de indentación cuando se observan efectos de adhesión entre el indentador y la muestra.

4.5: Descripción de la Técnica Instrumentada de Nano-rayado

Los ensayos de nanorayado permiten obtener un coeficiente de fricción aparente, el cual caracteriza el comportamiento tribológico del material. El resultado de un ensayo de nanorayado no es una propiedad real del material, pues este depende de las condiciones de ensayo como son el radio y el material del indentador, así como también de la velocidad de rayado [12].

Este involucra el movimiento lateral de la punta sobre la superficie del material mientras se ejerce una carga normal constante o linealmente variable P y se registra de manera continua la carga lateral F sobre la punta junto con sus desplazamientos normal y lateral.

Finalmente, se determina el coeficiente de fricción aparente como el cociente entre la carga lateral registrada y la carga normal aplicada según se indica a continuación:

$$\mu = F / P \quad (7)$$

Referencias del Capítulo 4

- [1] AC Fischer Cripps, "Critical Review of analysis and interpretation of nanoindentation test data", Surface & Coating Technology, volumen (2005).
- [2] D. Ebenstein, L. Pruitt, "Nanoindentation of biological materials", Nanotoday, Vol 1, N°3, (2006), p. 26-33.
- [3] W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Research, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Vol 7, (1992), p. 1564-1583.
- [4] M. Nowicki, A. Richter, B. Wolf, H. Kaczmarek, "Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV", Polymer (2003) **44**, 6599-6606.
- [5] B. J. Briscoe, L. Fiori and E. Pelillo, "Nano-indentation of polymeric surfaces", J. Phys D: Appl. Phys. 31 (1998), p. 2395-2405.
- [6] Tang, B., and Ngan, A.H.W., J. Mater. Res. (2003) **18**, 1141.
- [7] Ngan, A.H.W., et al., Int. J. Solids. Struct. (2005) **42**, 1831.
- [8] Cheng, Y. T., et al., J. Mater. Res. (2005) **20**, 3061.
- [9] Carrillo, F., et al., J. Mater. Res. (2005) **20**, 2820
- [10] Carrillo, F., et al., J. Mater. Res. (2006) **21**, 535
- [11] S. Gupta, F. Carrillo, Cheng Li, L. Pruitt, C. Puttlitz, "Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation", Materials Letters 61 (2007) 448-451.
- [12] V. Linss et al., "combination of normal and lateral forced-displacement measurements as a new technique for the mechanical characterization of surfaces and coatings", Thin Solid Films 494 (2006) 179-183.

**CAPITULO 5: PUESTA A PUNTO DE LA TECNICA DE MEDICION EN
UHMWPE BIOMEDICO**

5.1: Descripción del Equipo

Los ensayos se llevaron a cabo en un Triboindenter Hysitron (figura 5.1) equipado con módulo de SPM (microscopía de punta) que permite obtener imágenes de la topografía de la superficie como se indica en la figura 5.2.

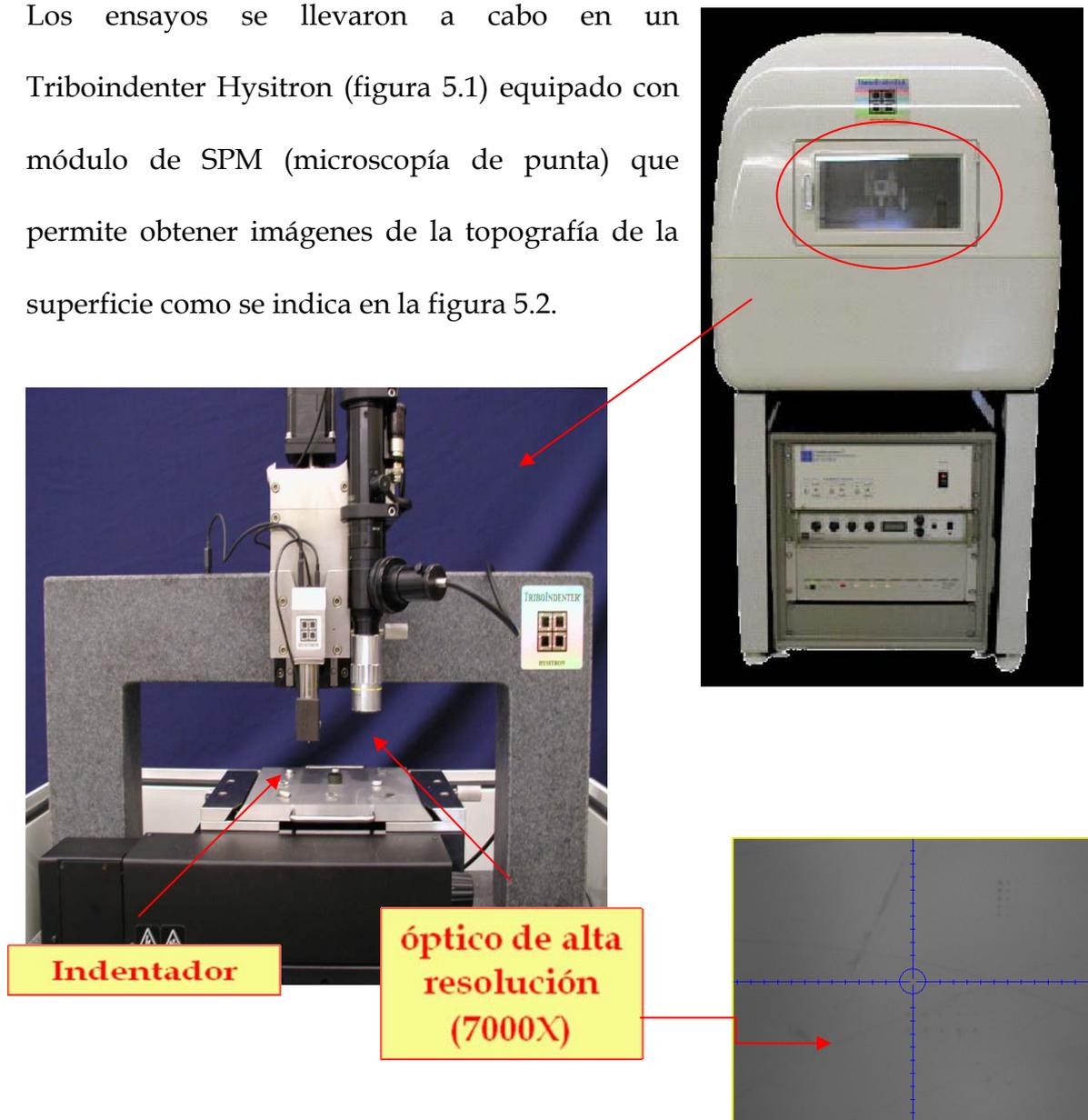


Figura 5.1: Descripción del equipo usado en los ensayos.

La fuerza máxima que puede aplicar el equipo es de 10 mN y el máximo desplazamiento Normal es de 30 μ m. La resolución del instrumento es 100 nN,

0.2 nm y 1nm para la fuerza normal, el desplazamiento vertical y la distancia lateral, respectivamente.

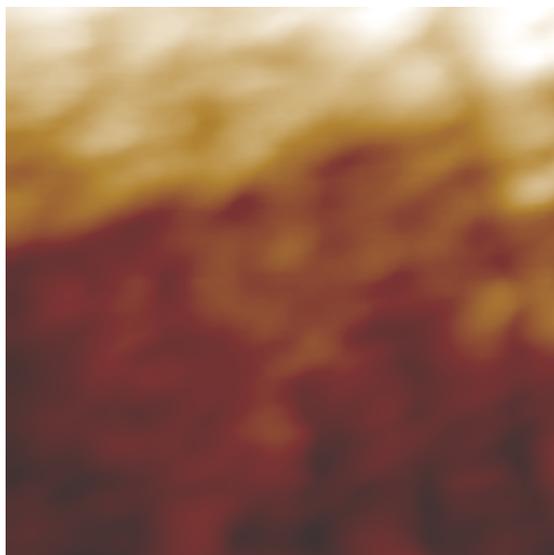


Figura 5.2: Imagen típica de la superficie del UHMWPE obtenida por SPM utilizando una punta Berkovich .

5.2: Exploración de las condiciones de ensayo para la nanoindentación

5.2.1: Efecto del acabado superficial

La determinación de la rugosidad superficial de las muestras resulta de vital importancia para poder fijar las condiciones de ensayo que se utilizaran luego para obtener valores fehacientes de modulo y nanodureza.

Se definen Ra como el promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de la altura superficial medidas desde el plano principal de la imagen y Rq la desviación estándar de la altura superficial (corresponde a los valores de Z).

Como la rugosidad superficial (Ra) depende obviamente del tratamiento superficial dado en la muestra, la literatura recomienda que este valor se mantenga entre un 5 y un 10 % de la profundidad total de penetración.

En una primera instancia; utilizando el módulo de SPM y una punta Berkovich; se intento determinar la rugosidad de las muestras provenientes de la CNEA cuya terminación superficial había sido hecha con una suspensión de tamaño de partícula de 1 μm . Se encontró que la rugosidad era tan elevada que no era posible obtener imágenes. Luego, se realizaron indentaciones sobre esta para explorar el tipo de curvas que se obtenían y se encontró una elevada dispersión en las mismas lo que podía deberse o bien a un efecto de la rugosidad, o bien a una heterogeneidad superficial.

La figura 5.3 indica la dispersión encontrada para una terminación superficial de hasta partículas de 1 μm .

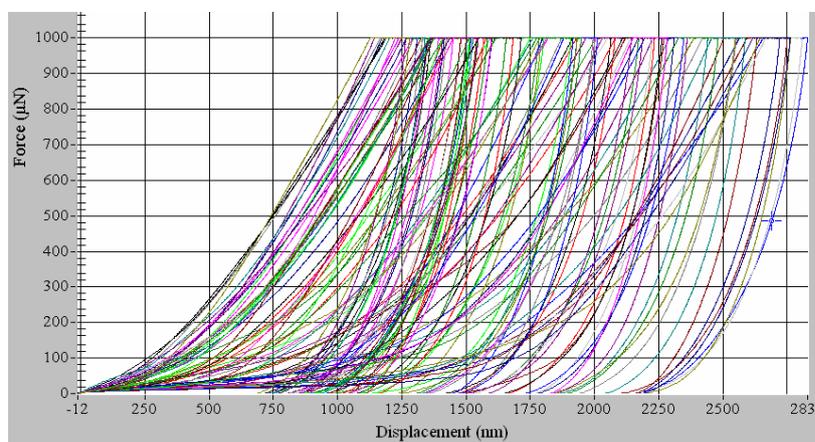


Figura 5.3: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de nanoindentación para UHMWPE pulido hasta suspensión de 1 μm .

Como consecuencia de estos resultados se decidió reducir la rugosidad de las muestras.

5.2.2: Preparación superficial de las muestras utilizando la técnica de pulido.

Con el fin de intentar disminuir la dispersión en las medidas registradas por la nanoindentación, se llevo a cabo el pulido de las muestras utilizando una pulidora de plato giratorio constituida además por un brazo fijo que sostiene al soporte que contiene a la muestra como se indica en la figura 5.4.



Figura 5.4: pulidora de plato giratorio

El soporte se diseño en función del brazo y la geometría del mismo se observa en la figura 5.5. Este debe estar firmemente sostenido y levemente presionando hacia el plato giratorio que contiene a la lija o al paño.



Figura 5.5: Soporte ($60 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$) construido para soportar muestras de ($12 \times 10 \times 13 \text{ mm}^3$)

Las muestras de UHMWPE se ubicaron en el centro del soporte de modo de evitar el desbalance y consecuente cabeceo de la misma.

Para pulir la muestra de UHMWPE que se uso en la puesta a punto, se utilizaron lijas de #400, #600, #1200, #2500 y suspensiones de alúmina de tamaño de partícula de 1, 0.3 y 0.05 micrones sobre un paño de polipropileno como superficie de contacto. Se utilizo un flujo constante de agua sobre las lijas cuya función fue la de eliminar los desechos del material removido y actuar como medio refrigerante. Los tiempos de pulido utilizados fueron del orden de los 2 minutos. Entre el cambio de lijas y suspensiones se enjuago la muestra con agua destilada utilizando un equipo de ultrasonido durante 4 minutos y a una temperatura de baño de 15 °C. Es importante que el pulido se haga en pasos cortos y en unos pocos minutos, seguido de limpieza (con ultrasonido), secado, reexaminación y luego más pulido. El chequeo superficial periódico permite asegurar la calidad de la superficie pulida.

Se realizo un último pulido utilizando únicamente el paño de polipropileno con agua como agente refrigerante.

Posteriormente, las muestras se enjuagaron con detergente para materiales biomédicos (Sparkleen ®) utilizando agua y en un equipo de ultrasonido durante 5 minutos y a una temperatura de baño de 15°C. Luego se enjuago con agua destilada para eliminar el detergente y las impurezas y bajo un procedimiento análogo al anterior. Posteriormente se sumergieron el alcohol etílico para eliminar el agua remanente y luego se secaron en estufa de vacío a temperatura ambiente para eliminar la humedad.

Finalmente, las muestras se conservaron en vacío en una cámara desecadora para evitar cualquier tipo de alteración en las muestras que pudieran enmascarar las mediciones.

Para las muestras irradiadas se utilizó un procedimiento análogo, con la diferencia de que solo se aplicaron las suspensiones de 0.3 y 0.05 micrones ya que las muestras habían sido tratadas hasta suspensiones con partículas de 1 μm y no se deseaba remover material de la superficie.

Luego del proceso de repulido, tomando al menos 6 imágenes en diferentes puntos de la superficie de todas las muestras, utilizando una geometría de punta tipo Berkovich y bajo las condiciones indicadas en la tabla 5.1, se determinaron las rugosidades (tabla 5.2).

Tabla 5.1: Condiciones de ensayo empleadas con éxito en la determinación de las rugosidades

Muestras	S410	S42	S44	S46
ganancia	500	200-500	200-500	250-400
Set point (μN)	2	2	2	1.3
Velocidad de la punta ($\mu\text{m}/\text{seg}$)	25	25	25	25

- **Ganancia:** *parámetro de ajuste de la sensibilidad de la punta a cambios en la topografía de la muestra*
- **Set point:** *fuerza normal que ejerce el indentador sobre la muestra durante el proceso de barrido para la determinación de la topografía.*
- **Velocidad de la punta:** *corresponde al movimiento lateral del indentador sobre la superficie de la muestra durante el proceso de barrido para la determinación de la topografía.*

Tabla 5.2: Valores de Ra y Rq medidos.

Muestras	S410	S42	S44	S46
Ra (nm)	72	55	56	53
Rq (nm)	87	78	80	63

Se realizaron indentaciones a modo de observar el efecto del acabado superficial y se encontró que la dispersión había disminuido notablemente. La figura 5.6 muestra las curvas obtenidas:

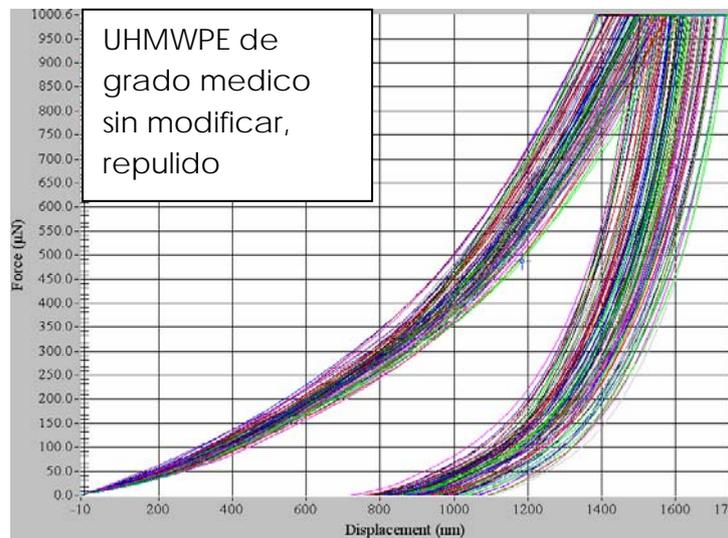


Figura 5.6: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de nanoindentación para UHMWPE pulido hasta suspensión de 0.05 µm.

5.2.3: Funciones de carga

Teniendo en cuenta los valores de rugosidad obtenidos y lo recomendado en la literatura (Ra entre 5 y un 10 % de la profundidad total de penetración), se probaron diferentes funciones de carga con el fin de determinar un valor de carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) tal que cumpliera con el requerimiento arriba mencionado.

Es importante destacar que no se encontraron variaciones en el valor del módulo con la variación de la carga máxima.

Se probaron además distintos valores de tiempo de retención y velocidades de carga-descarga, encontrándose que para 15 segundos y una velocidad de 100 $\mu\text{N/s}$ no se veía el efecto de nariz y que tiempos y velocidades mayores conllevaban a los mismos valores de propiedades.

5.2.4: Conservación de las muestras

Se encontró que las muestras sufrían una variación en las propiedades mecánicas cuando eran ensayadas inmediatamente luego del repulido y una semana después. Este envejecimiento superficial del material se manifestó en un aumento en el módulo y la dureza. Por lo tanto, se consideró apropiado conservar las muestras en vacío y protegerlas contra la radiación UV y luego realizar los ensayos en atmosfera controlada de nitrógeno.

Esta decisión resultó adecuada ya que se repitieron los ensayos en diferentes momentos y las propiedades mecánicas no mostraron variaciones.

5.2.5: Determinación de la función de calibración para una punta Berkovich de geometría real

Como material patrón se utilizó el PMMA, cuyo módulo elástico había sido previamente determinado ($E_r = 4.95 \text{ GPa}$) y es un amorfo que no presenta variación en el módulo con el transcurso del tiempo.

Se realizaron una serie de indentaciones a diferentes cargas con el fin de abarcar el intervalo de profundidades de penetración que luego sería utilizado en las muestras a estudiar, donde h_c estaba comprendida entre los 800 y 1500 nm.

La figura 5.7 muestra las curvas de indentación obtenidas en PMMA en un intervalo de profundidad de penetración comprendido entre los 550nm y los 1200 nm.

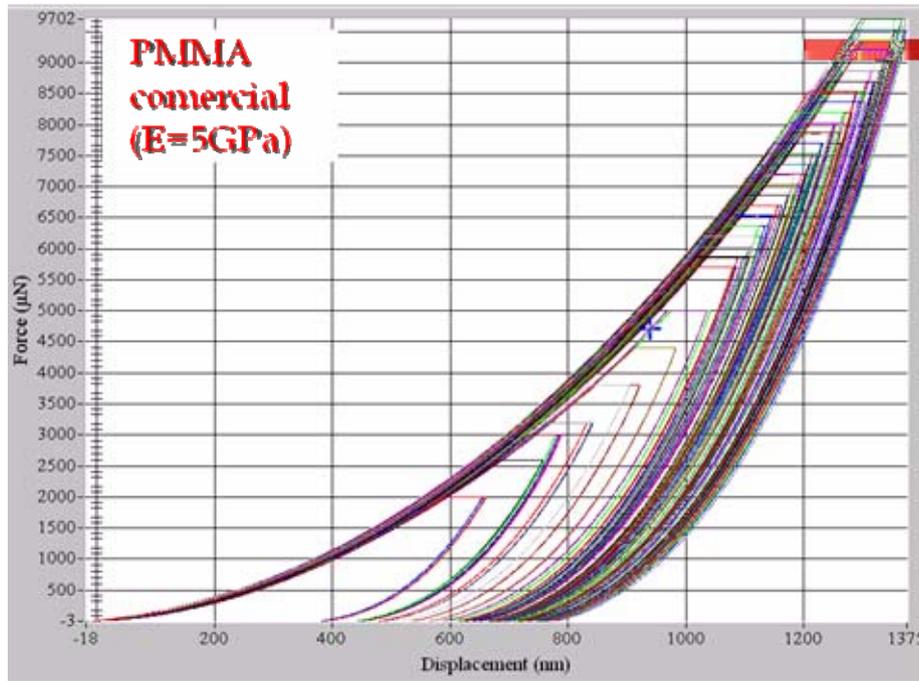


Figura 5.7: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de nanoindentación para PMMA utilizado como material patrón.

Aplicando la metodología inversa propuesta por Oliver-Pharr como se describió en la sección 4.3 se encontró que la curva real de calibración del área tomaba la siguiente forma:

$$A_c = 24.5 \cdot h_c^2 + 5.4142 \cdot 10^4 \cdot h_c - 4.4297 \cdot 10^6 \cdot h_c^{1/2} + 1.5102 \cdot 10^7 \cdot h_c^{1/4}$$

En la figura 5.8 se muestra el apartamiento de la idealidad de la función real del área.

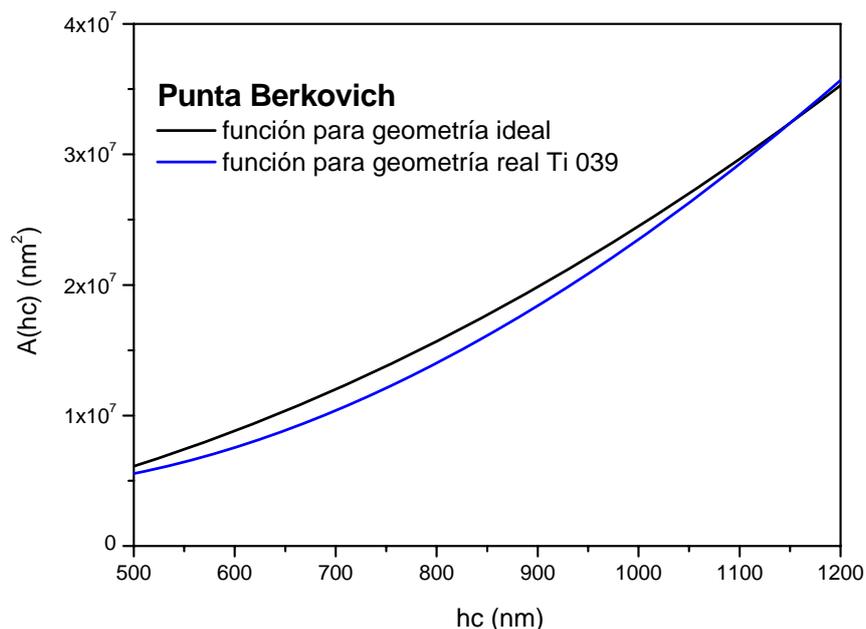


Figura 5.8: Comparación de las funciones A_c de una punta de geometría Berkovich ideal y real

5.3: Exploración de las condiciones de ensayo para el nano-rayado

Como se menciona al inicio del trabajo, uno de los objetivos era realizar ensayos de nanorayado para determinar tanto el coeficiente de fricción aparente como porcentaje de recuperación viscoelástica de cada una de las muestras con el fin de caracterizar la influencia de la modificación superficial en el comportamiento tribológico.

Para ello, se realizaron al menos 10 perfiles de nanorayado en cada una de las muestras utilizando indentadores de geometría conoesféricas de 1 y 20 μm .

Para la determinación de los perfiles, se utilizó una función de carga escalonada (figura 5.9), cuyas cargas normales dependieron del indentador utilizado. Este

tipo de perfiles esta constituido por tres curvas, donde cada una de ellas representa:

- La topografía previa al rayado
- La topografía durante el rayado
- la topografía posterior al rayado

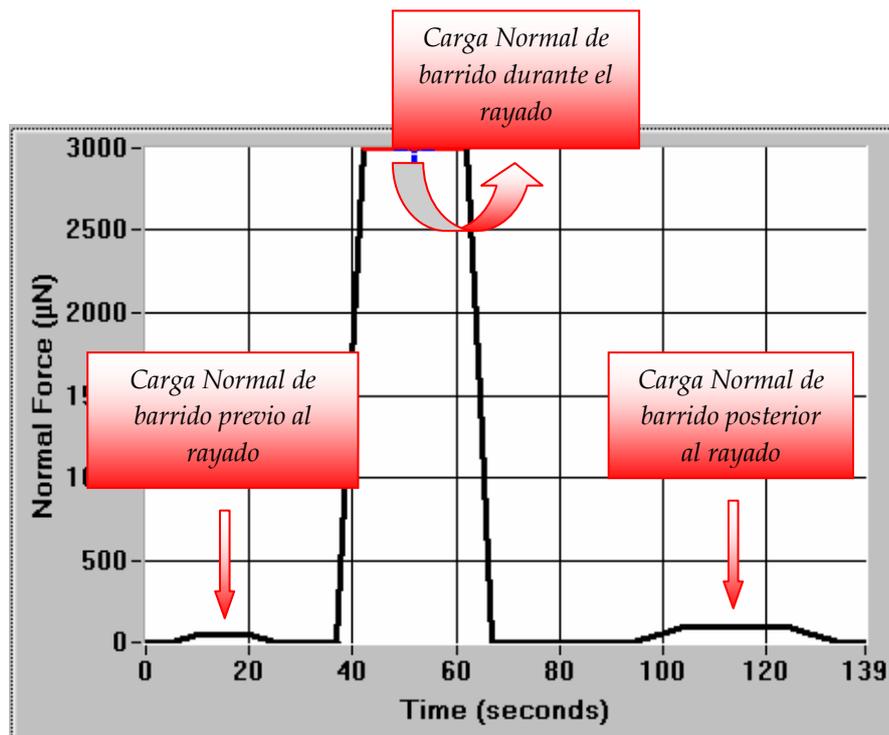


Figura 5.9: Función de carga de un ensayo de nanorrayado para la determinación del perfil para una punta conoesférica, aplicándose una carga de rayado de 3000 μN , y 50 μN para el pre y post rayado.

La figura 5.10 indica el desplazamiento lateral que realiza el indentador durante el proceso de rayado. Los segmentos 3,7 y 11 corresponden a la etapa previa al rayado, al rayado y a la etapa posterior al rayado respectivamente.

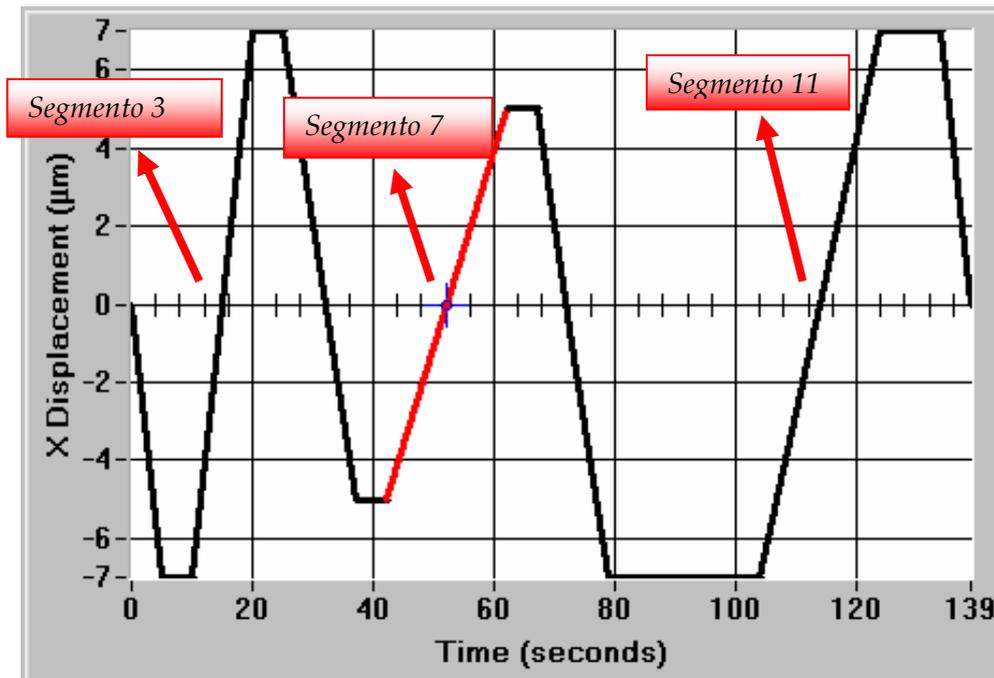


Figura 5.10: desplazamiento lateral de la punta durante el rayado

5.3.1: Efecto del radio de la punta sobre el registro del perfil.

Se realizaron ensayos de rayado en todas las muestras utilizando una punta cono esférica de 1 µm, aplicando cargas de rayado de entre 100 y 400 µN.

En la figura 5.11 se muestran a modo indicativo los tipos de perfiles de rayado obtenidos con su correspondiente registro del coeficiente de fricción.

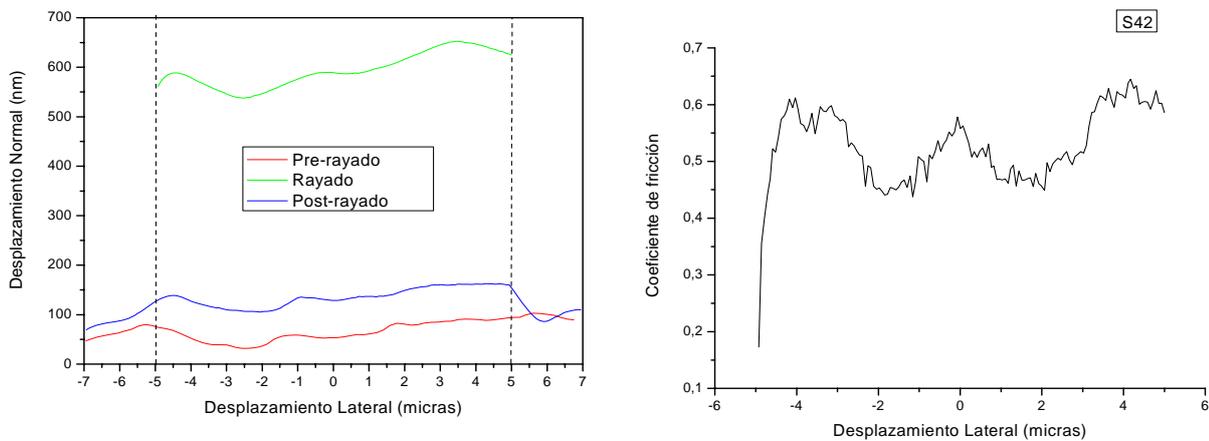


Figura 5.11: Resultados típicos en los ensayos de nanorayado empleando una punta cono esférica de 1 micrón. Perfiles y coeficiente de fricción en una muestra S42.

Se observó una elevada sensibilidad en el registro, lo que originó importantes fluctuaciones en el coeficiente de fricción para cada muestra.

Esto pudo deberse al pequeño radio de la punta en relación al radio de curvatura de las asperezas de la superficie debido al efecto de la rugosidad [1]. La topografía local puede inducir en la punta cambios en las fuerzas de atracción, por lo que la fuerza de fricción sobre la muestra varía como una función de la rugosidad en presencia de mecanismos “*adhesivos*” de fricción debido a la variación en el área de contacto a medida que la punta se desliza a través de la superficie de contacto, afectando de este modo la medición de la fuerza lateral.

Ensayos realizados con el indentador cono esférico de 20 μm , utilizando una función de carga similar a la indicada anteriormente y cargas de barrido mayores no presentaron inconvenientes en la determinación de los perfiles y del coeficiente de fricción aparente.

5.3.2: Efecto de la carga de barrido

Para la punta cono esférica de 1 μm se observó que independientemente de la carga de barrido aplicada, el registro presentaba una sensibilidad elevada, por lo que se decidió no utilizar este indentador para la caracterización de las muestras.

Para la punta cono esférica de 20 μm , se probaron diferentes cargas de rayado en la función de carga escalonada comprendidas entre los 900 y 9000 μN . Se encontró que para bajos niveles de carga de rayado se producía un levantamiento de la punta que resultaba en una pérdida de contacto entre el indentador y la superficie de la muestra. En cambio, para altos niveles de carga se producía una acumulación de material en el frente de la punta que conducía a un levantamiento de la misma y en consecuencia el coeficiente de fricción no alcanzaba a estabilizarse, como se indica en la figura 5.12.

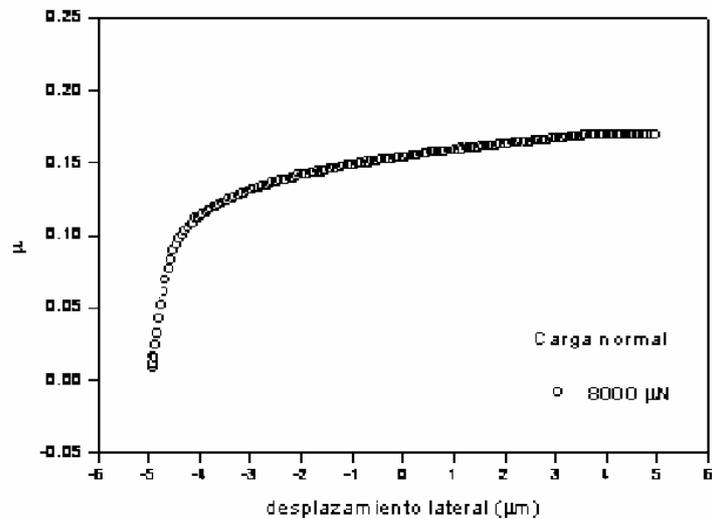


Figura 5.12: Resultados típicos del Coeficiente de fricción en los ensayos de nanorayado empleando una punta conoesférica de 20 micrones y una carga de 8000 μN .

5.4: Síntesis de las condiciones experimentales adoptadas para la caracterización del UHMWPE biomédico

5.4.1: Condiciones de ensayo para la nanoindentación

Se realizaron entre 30 y 36 indentaciones en cada una de las muestras en diferentes posiciones bajo las condiciones que se indican en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Condiciones de ensayo empleadas en los ensayos de nanoindentación.

Carga Normal Máxima Aplicada ($P_{\text{máx}}$)	800 μN
Tiempo de retención	15 segundos
Velocidad carga/descarga	100 μN /seg

Geometría del indentador	Berkovich
Método de ensayo	Control por carga
Número de indentaciones	Entre 30 y 36
Atmósfera controlada	T=23 °C, Flujo de N ₂ a 5 bar

5.4.2: Condiciones de ensayo para el nanorayado

Se realizaron al menos 10 perfiles de rayado bajo las condiciones que se indican en la tabla 5.3

Tabla 5.3: Condiciones de ensayo empleadas en los ensayos de nanorayado.

Geometría del indentador	Punta cono esférica de 20 µm
Carga normal/distancia de barrido previo al rayado	50 µN / 14 µm
Carga normal/distancia de rayado	3000 µN / 10 µm
Carga normal/distancia de barrido posterior al rayado	100 µN / 14 µm
Tiempo de rayado	20 segundo
Tiempo total de 1 ciclo	139 segundos

Referencias del Capítulo 5:

[1] Wong,Sue,Zeng, Li, Mai, “scratch damage of polymers in nanoscale”, Acta Material 52 (2004) 431-443.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y EFECTO DE LA MODIFICACION SUPERFICIAL EN EL UHMWPE BIOMEDICO

6.1: Modulo Elástico de Young Reducido y Nanodureza

La imagen de la Figura 6.1 muestra la impronta dejada en el UHMWPE por la punta Berkovich luego de la indentación.

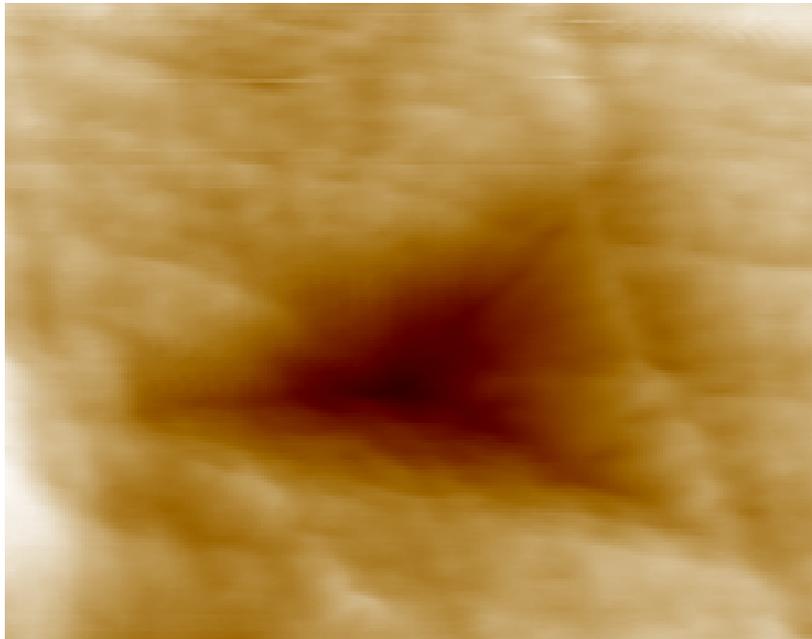


Figura 6.1: Topografía de la impronta dejada en UHMWPE, utilizando punta Berkovich en una muestra pulida con suspensiones de alúmina, para una carga máxima aplicada de 1000 mN. Parámetros de ensayo: set point 1 mN; Integral gain 500; Scan rate 0.5Hz, área 20x20 μm^2 .

Las curvas de carga- desplazamiento correspondientes a cada muestra se muestran en los gráficos de la Figura 6.2.

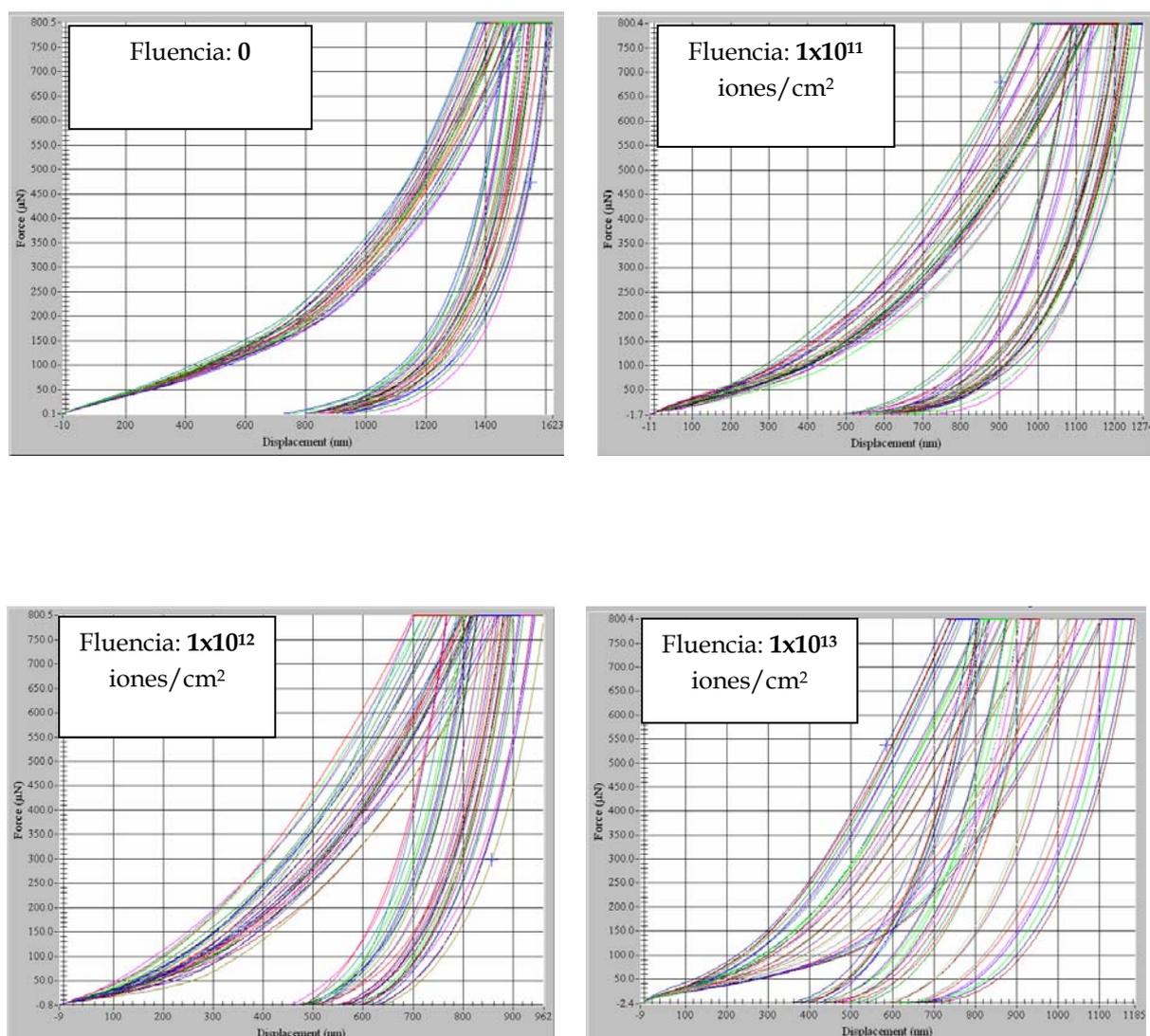


Figura 6.2: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de nanoindentación para la muestra sin modificar y modificadas superficialmente.

Se observa un aumento en la dispersión de las curvas con el aumento del valor de fluencia. Esto puede atribuirse a la heterogeneidad de la irradiación [1] y no a un efecto marcado de rugosidad pues en todos los casos los valores de Ra se mantuvieron del orden del 6 % de la profundidad total de indentación.

Aplicando el modelo de Oliver-Pharr, se calcularon los valores de las propiedades nanomecánicas de las capas sub-superficiales correspondientes a cada uno de los materiales. Los valores se reportan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1: Resultados de la nanoindentación.

<i>Muestra</i>	<i>S410</i>	<i>S42</i>	<i>S44</i>	<i>S46</i>
<i>fluencia</i> (iones/cm ²)	0	1x10 ¹¹	1x10 ¹²	1x10 ¹³
<i>Módulo elástico reducido (E_r)</i> (GPa)	0.47 (± 0.030)	0.69 (± 0.082)	1.51 (± 0.180)	1.06 (± 0.217)
<i>Nano-dureza (H_N)</i> (GPa)	0.015 (± 0.001)	0.031 (± 0.004)	0.061 (± 0.011)	0.061 (± 0.021)
<i>Profundidad de contacto (h_c)</i> (nm)	1424 (± 61)	1056 (± 64)	785 (± 66)	808 (± 133)
<i>E/H</i>	~31	~22	~25	~17

En la Figura 6.3 se muestra la variación del módulo y la dureza con la fluencia empleada en la irradiación. La línea horizontal representa al UHMWPE sin irradiar.

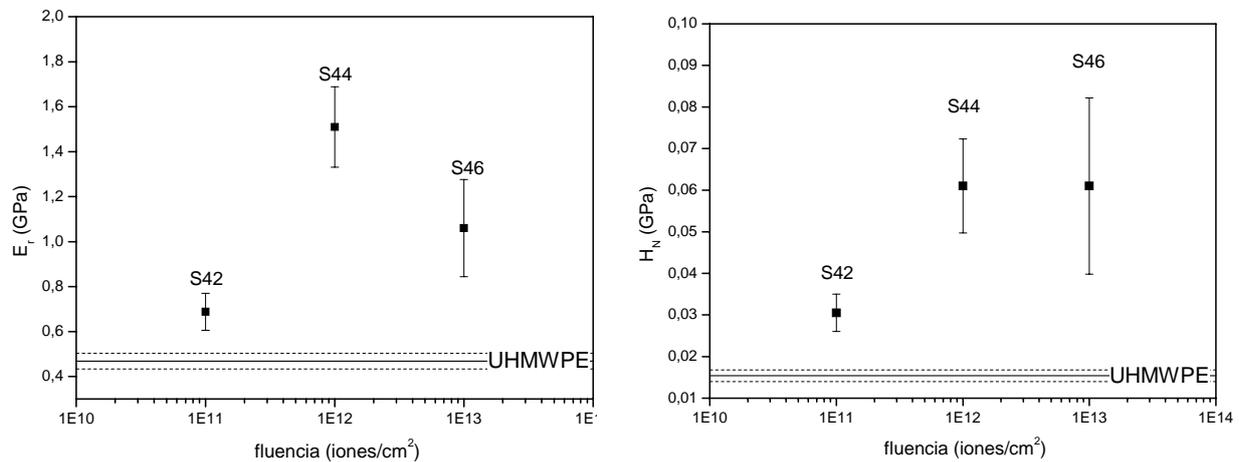


Figura 6.3: Variación del módulo reducido y la dureza con la fluencia.

Se ve claramente que la irradiación induce un aumento importante en el valor del módulo elástico reducido y la nanodureza. Para el primero se observa un máximo a la fluencia de la muestra S44. En cambio, para el segundo se nota un incremento en el valor hasta alcanzar un punto de saturación, hecho que ha sido reportado para otros polímeros irradiados con técnicas similares [2].

En ambas propiedades, la dispersión en los valores medidos aumenta al incrementarse la fluencia usada en la irradiación.

La tendencia en la variación de las propiedades nanomecánicas con la fluencia podría explicarse por el hecho que durante la irradiación, el entrecruzamiento y los cortes de cadenas son fenómenos competitivos. El grado de entrecruzamiento del UHMWPE aumenta con la fluencia provocando un incremento de rigidez en el material debido a que se producen redes con enlaces químicos fuertes, aumenta la rigidez de la estructura del enlace químico

y se proveen puntos de anclaje para las cadenas poliméricas [2]. Esto ocurre hasta que el corte de cadenas prevalece frente al fenómeno de entrecruzamiento a fluencias mayores.

En la tabla 6.1 se reportan los valores de E/H para las muestras estudiadas. Estos valores resultaron inferiores a los que posee el UHMWPE sin irradiar. Esto coincide con lo encontrado en bibliografía, donde los polímeros entrecruzados mediante irradiación exhiben generalmente menores valores de E/H que el correspondiente material base, lo cual limita la deformación plástica y promueve la deformación elástica esperándose resistencia a la abrasión mayor [2].

6.2: Coeficiente de fricción aparente

Los registros típicos obtenidos para cada una de las muestras estudiadas se muestran en la Figura 6.4.

La determinación del coeficiente de fricción aparente para cada muestra ensayada consistió en aproximar a una recta de pendiente nula, la zona aproximadamente constante de la curva de fricción en función del desplazamiento lateral, cuya intersección con el eje de abscisas determinaba el valor buscado. Los valores de las abscisas se promediaron para los diez ensayos, obteniéndose los coeficientes de fricción aparente promedio que se indican en la tabla 6.2.

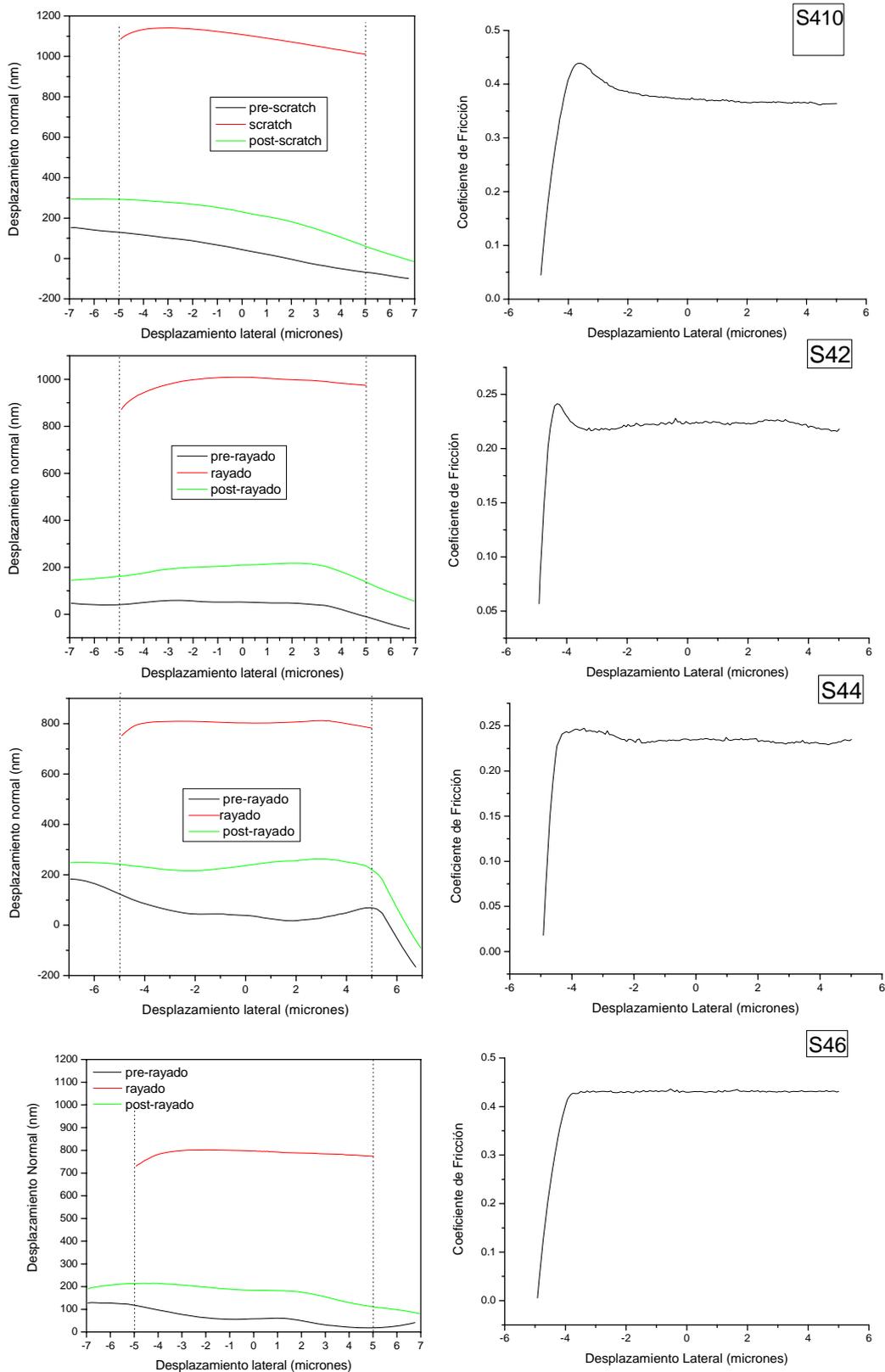


Figura 6.4: Perfiles y coeficiente de fricción en función del desplazamiento lateral para cada una de las muestras. Aquí también sólo se muestra uno de cada perfil a modo representativo.

Tabla 6.2: Coeficiente de fricción.

Muestra	S410	S42	S44	S42
fluencia (iones/cm ²)	Sin irradiar	1x10 ¹¹	1x10 ¹²	1x10 ¹³
Coeficiente de Fricción aparente promedio (v)	0.375 (±0.030)	0.210 (±0.049)	0.244 (±0.042)	0.440 (±0.022)

Los resultados de los ensayos de nanorayado indican que las muestras S42 y S44 son la que presentan menores valores del coeficiente de fricción. Si bien, este último no describe completamente el comportamiento tribológico, se ha reportado que una disminución en este valor lleva a un mejor comportamiento al desgaste [3]. Por ello, podría esperarse que las muestras S42 y S44 posean mejor comportamiento tribológico.

A partir de los perfiles que se muestran en los gráficos 6.5, se determinaron la profundidad de rayado y la recuperación viscoelástica que sufrió cada una de las muestras en el proceso. Para ello, se promediaron los valores de profundidad de penetración previa, profundidad durante el rayado y profundidad después del rayado (residual) para cada una de las muestras. La recuperación viscoelástica se determinó como la diferencia entre la profundidad de rayado y la profundidad residual a los 25 segundos de retirada la carga. El porcentaje de recuperación a este tiempo, se calculó como:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Perfil promedio durante el rayado} - \text{Perfil promedio residual}}{\text{Perfil promedio durante el rayado}} \cdot 100$$

Los resultados que se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Recuperación viscoelástica. Valores más altos indican mayores profundidades de penetración.

Muestra	Profundidad de Rayado promedio (nm)	Profundidad Residual promedio (nm)	Recuperación Viscoelástica A los 25 s (nm)	% Recuperación A los 25 s (nm)
S410	1045	162	883	~85
S42	902	169	733	~81
S44	723	160	563	~78
S46	744	87	657	~88

A igual carga aplicada, la profundidad de penetración durante el rayado disminuye con la irradiación, indicando mayor resistencia al rayado. La muestra S44 presentó la mayor resistencia. Este resultado es consistente con el aumento de módulo elástico observado en los ensayos de nanoindentación y con la afirmación de que mayor rigidez genera mayor resistencia al flujo plástico durante el rayado [4].

Por otra parte, para un período de tiempo de recuperación de 25 segundos, la recuperación viscoelástica fue alta y similar en todos los materiales. Pudo comprobarse que las muestras rayadas no presentaron signos detectables de deformación observables por microscopía electrónica de barrido (SEM) un mes después de realizados los ensayos (Figura 6.3).

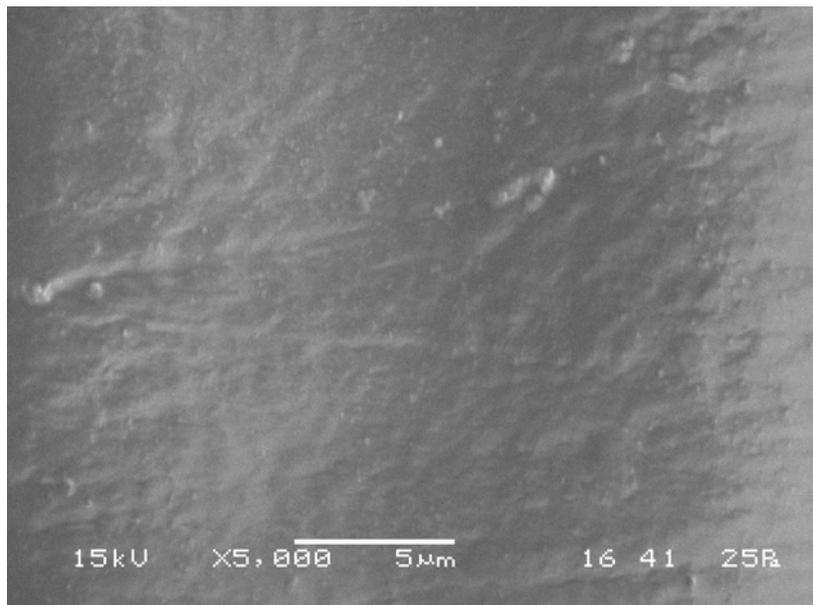


Figura 6.3: Topografía de la superficie de la muestra S44.

Referencias del Capítulo 6:

- [1] F. del Grosso, Efecto de la irradiación iónica en el polietileno de las prótesis articulares de cadera, Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*, Rep. Argentina, Universidad Nacional de General San Martín Comisión Nacional de Energía Atómica Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", 2006.
- [2] H. Dong; T. Bell, "state of the art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties"; *Surface and coatings Technology* 111(1999) 29-40.
- [3] Wong,Sue,Zeng, Li, Mai, "scratch damage of polymers in nanoscale", *Acta Materialia* 52 (2004) 431-443.
- [4] C. Xiang, H.J. Sue, J. Chu, B. Coleman, " Scratch behaviour and Material Property Relationship in Polymers" , *J. Polym-. Sci, Part B: Polymer Physics*, Vol 39, 1-15, (2001).

CAPITULO 7: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La primera etapa del trabajo permitió generar una metodología adecuada para caracterizar nanomecánicamente el polietileno de ultra alto peso molecular grado médico consistente en:

- Preparación de la superficie: pulido de la superficie con lijas de hasta un nivel mínimo de #2500, luego continuar puliendo usando suspensiones de alúmina de tamaño de partícula de hasta $0.05 \mu\text{m}$, enjuagarse usando un equipo de ultrasonido utilizando detergente para materiales biomédicos obteniéndose rugosidades de un nivel menor a 80 nm . Una vez tratadas, las muestras se conservan en vacío y se las protege de la radiación UV.
- Calibración del área real de la punta: para obtener una función de calibración geométrica de la punta adecuada dentro del intervalo de penetración de ensayo utilizado resultó más adecuada la elección de PMMA de módulo elástico conocido como material patrón en lugar del tradicional patrón de cuarzo amorfo.
- Condiciones de ensayo de nanoindentación: se pueden obtener datos de módulo elástico reducido y dureza verdadera si se solicita mecánicamente la muestra con una función de carga trapezoidal cuya carga normal máxima es de $800 \mu\text{N}$ a una velocidad de carga-descarga de $100 \mu\text{N} / \text{s}$ y con un indentador de geometría Berkovich.
- Condiciones de ensayo de nanorayado: se pueden obtener perfiles de la superficie mediante la aplicación de una función de carga consistente en una carga de pre - post - rayado de $50 \mu\text{N}$, y una carga de rayado de $3000 \mu\text{N}$ que permiten determinar un parámetro nanotribológico de caracterización (coeficiente de fricción aparente).

La segunda etapa del trabajo consistió en la determinación de las propiedades nanomecánicas del UHMWPE de grado médico modificado mediante la irradiación con iones pesado arrojando los siguientes resultados:

- El módulo elástico del UHMWPE ($E = 0.40$ GPa) calculado a partir del módulo elástico reducido ($E_r = 0.48 (\pm 0.03)$ GPa) adoptando un valor del coeficiente de Poisson de 0.4 es menor que el valor reportado para el “bulk” de 1 GPa [1]. Otros autores reportaron un resultado similar [2].
- El módulo elástico reducido y la dureza verdadera se incrementaron por efecto de la irradiación. La irradiación con una fluencia de 10^{12} iones/cm² condujo a un producto con valores máximos de ambas propiedades: 1.51 GPa para el módulo, 0.061 GPa para la nanodureza. El coeficiente de fricción aparente de esta muestra resultó también más bajo que el material original (0.244) por lo que se espera una mejora en el comportamiento al desgaste de esta muestra.
- El decaimiento de las propiedades nanomecánicas observadas en los materiales tratados con fluencias mayores se adjudica al predominio del corte de cadenas frente al entrecruzamiento.
- Los valores de los parámetros obtenidos en el caso de los materiales irradiados mostraron un mayor grado de dispersión lo que sugiere que el tratamiento no fue completamente homogéneo ya que todas las muestras presentaban el mismo nivel de rugosidad.

Los resultados que emergen de esta investigación sugieren que el tratamiento con iones pesados puede de ser efectivo como técnica de modificación superficial del UHMWPE para mejorar la resistencia al desgaste de las prótesis. Trabajos futuros apuntarán a la determinar si la irradiación promueve un cambio en las propiedades globales del material tratado y a la evaluación de las propiedades nanotribológicas de muestras irradiadas con iones de diferente naturaleza.

Referencias del Capítulo 7:

[1]L. Pruit, "Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly cross-linked UHMWPE", *Biomaterials*, Vol 26 (2005), p. 905-915,

[2] S.P. Ho, L. Riester, M. Drews, T. Boland and M. LaBerge, "Nanoindentation properties of compression-molded UHMWPE", *Proc. Instr. Mech. Engrs. Vol 217 Part H: Engineering in Medicine*, (2003), p. 357-366.