

T.D.  
B/97

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE MEDICINA  
DEPARTAMENTO DE CIRUGIA

TESIS DOCTORAL

**DISMINUCION DE LA FRICCION EN ALAMBRES DE NITI  
MEDIANTE DIFUSION CONTROLADA DE NITROGENO**

TRABAJO QUE PARA OBTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
MEDICINA Y CIRUGIA PRESENTA:



D. FERNANDO BOCCIO VAZQUEZ

R.29.067

1212647

270 / 77

Avda. Dr. Fedriani, s/n  
Teléf. (95) 455 65 86  
Fax. (95) 455 65 84  
41009 - SEVILLA



UNIVERSIDAD  
de SEVILLA

FACULTAD DE ODONTOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ESTOMATOLOGIA

7

171

25 JUN. 1998

*Enrique Solano*



**DON ENRIQUE SOLANO REINA, DOCTOR EN MEDICINA Y PROFESOR TITULAR DE ORTODONCIA.**

**DON JAVIER GIL MUR, DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS Y PROFESOR TITULAR DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES E INGENIERIA METALURGICA DE LA ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES DE LA UNIVERSIDAD DE CATALUÑA.**

**INFORMAN:** Que el presente trabajo titulado "DISMINUCIÓN DE LA FRICCIÓN EN ALAMBRES DE NITI MEDIANTE DIFUSIÓN CONTROLADA DE NITRÓGENO", ha sido realizado por D. Fernando Boccio Vázquez bajo nuestra dirección y que reúne las condiciones precisas para ser presentado como tesis doctoral.

Sevilla, 17 de Junio de 1.998

Fdo.: Enrique Solano Reina

Fdo.: Javier Gil Mur

# **AGRADECIMIENTOS**

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer la participación de todas aquellas personas que directa o indirectamente, me han ayudado para poder elaborar el presente trabajo:

En primer lugar, quiero dar las gracias y dedicar en especial esta Tesis Doctoral a mis padres.

A mis profesores, porque en mi formación como persona y profesional han sido todo un ejemplo para mí. A ellos debo, el haber aprendido que nunca se sabe suficiente, que siempre se puede hacer mejor, o conocer mis límites y disfrutar de esta profesión, hacer de ella mi medio de trabajo y mi hobby, y sobre todo por ser un ejemplo de superación constante, y el estímulo que he tenido siempre detrás para no atrincherarme, no estancarme, y plantearme nuevas metas profesionales.

A mi madre, por respetar siempre mis decisiones, por su ayuda incondicional, porque ha colaborado y participado para que tuviera la mejor formación académica posible, y por su ejemplo para mí. Siempre hay que mirar hacia delante.

A mi esposa, por su apoyo constante a todos los niveles y su fé en mí. Con él, inicié mis primeros pasos como esposo, como padre, y como profesional, y me ha dado alas y el respaldo necesario para poder llevar a cabo siempre mis objetivos. Gracias a su tiempo, a su paciencia, y a su ayuda para llevar a cabo este trabajo, hoy es una realidad.

Al profesor, dr. Enrique Solano, por su gran capacidad de trabajo, que ha servido de aliciente a todos los que de él dependemos en estas actividades académicas. Ejemplo a seguir en las situaciones más difíciles. Gracias por su aprecio personal y por encontrar siempre el minuto que emplear en tus pequeñas preocupaciones dejando de lado sus más que complicadas actividades.

Al profesor, dr. Javier Gil, por su afán y su pasión por el trabajo, por contagiar ilusión y ganas de trabajar, por estar siempre disponible a mis llamadas, y sobre todo, gracias por su paciencia al intentar tantas veces como fuera necesario, que yo entendiera y me sumergiera en el mundo de los materiales y de la metalurgia, tan desconocidos para mi en un principio.

También deseo agradecer a todas aquellas personas, amigos, compañeros de profesión y de estudios, etc, que de una u otra forma me han prestado su ayuda y amistad.

**A MIS PADRES.**

**A DIANA.**

**A MIS HIJAS.**

## **INDICE**

<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>2 FUNDAMENTOS</b>	<b>5</b>
<b>2.1 LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA</b>	<b>5</b>
2.1.1 Introducción	5
2.1.2 La transformación martensítica	7
2.1.2.1 La transformación en estado sólido	7
2.1.2.2 Justificación cristalográfica	8
2.1.2.2.1 Las dos etapas de la transformación	8
2.1.2.2.2 El demarcado	12
2.1.2.2.3 Estructuras típicas de martensitas en las amf	13
2.1.3 Propiedades de las AMF	18
2.1.3.1 El efecto memoria de forma (EMF)	18
2.1.3.2 La superelasticidad (SE)	22
2.1.3.2.1 La martensita inducida por tensión (MIT)	22
2.1.3.2.2 El efecto superelástico	23
2.1.3.3 La doble memoria de forma	28
2.1.3.4 El efecto goma	30
2.1.3.5 La alta capacidad de amortiguación	31
2.1.4 Caracterización de las AMF	31
2.1.4.1 Caracterización macroscópica	31
2.1.4.1.1 Medidas de resistencia eléctrica	32
2.1.4.1.2 Dilatometrías	33
2.1.4.1.3 Calorimetrías	33
2.1.4.1.4 Emisión acústica	34
2.1.4.1.5 Medidas de las constantes elásticas	35
2.1.4.1.6 Cinefotometría	35
2.1.4.1.7 Ensayos tensión-deformación	35
2.1.4.2 Caracterización microscópica	36
2.1.5 Principales aplicaciones	36
2.1.5.1 Restitución libre	36
2.1.5.2 Restitución forzada	37
2.1.5.3 Actuadores	38
2.1.5.4 Aplicaciones superelásticas	40
<b>2.2 LA ALEACION NiTi SUPERELASTICA EN SU APLICACION COMO ARCO ORTODONCICO</b>	<b>41</b>
2.2.1 Bases biológicas para el uso del NiTi SE	41
2.2.2 Las ventajas en aplicaciones clínicas	45
2.2.3 Una nueva estrategia en la terapia ortodóncica	47
2.2.4 Arcos vestibulares y muelles	49
2.2.5 Biocompatibilidad	50
2.2.6 La doble memoria de forma	53
2.2.7 Caracterización de los arcos de NiTi SE	54
<b>2.3 FRICCIÓN Y DESGASTE</b>	<b>58</b>
2.3.1 Introducción	58
2.3.2 La fricción	59
2.3.3 Tipos de desgaste	62
2.3.4 Prevención del desgaste	63
<b>3 MATERIAL Y METODO EXPERIMENTAL</b>	<b>66</b>
3.1 MATERIAL OBJETO DE LOS EXPERIMENTOS	66
3.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	67
3.3 METODO EXPERIMENTAL	70
3.3.1 Nitruraciones	70
3.3.2 Determinación de las temperaturas de transformación y magnitudes Termodinámicas	73

3.3.3 Ensayos de tracción	75
3.3.4 Microscopía óptica	76
3.3.5 Microscopía electrónica de barrido	77
3.3.6 Microanálisis de energía dispersiva de rayos x	78
3.3.7 Mediciones de nanodureza	79
3.3.8 Determinación del coeficiente de fricción	79
3.3.9 Liberación de iones al medio salivar	83
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>86</b>
<b>4.1 TEMPERATURAS Y MAGITUDES TERMODINAMICAS DE LA TRANSFORMACION</b>	<b>86</b>
4.1.1 Material en estado de recepción	86
4.1.2 Muestras sometidas a nitruración y temple en agua	87
4.1.3 Muestras sometidas a nitruración y enfriamiento en horno	90
<b>4.2 ENSAYOS DE TRACCION Y PARAMETROS CARACTERISTICOS</b>	<b>94</b>
4.2.1 Material en estado de recepción	95
4.2.2 Muestras sometidas a nitruración y temple en agua	97
4.2.3 Muestras sometidas a nitruración y enfriamiento en horno	100
<b>4.3 OBSERVACION AL MICROSCOPIO OPTICO Y ELECTRONICO DE BARRIDO</b>	<b>108</b>
<b>4.4 MICROANALISIS QUIMICO CUALITATIVO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X</b>	<b>112</b>
<b>4.5 NANODUREZAS</b>	<b>114</b>
4.5.1 Material en estado de recepción	114
4.5.2 Muestras sometidas a nitruración y temple en agua	114
4.5.3 Muestras sometidas a nitruración y enfriamiento en horno	116
<b>4.6 COEFICIENTES DE FRICCION CONTRA TI-6AL-4V</b>	<b>117</b>
4.6.1 Material en estado de recepción	118
4.6.2 Muestras sometidas a nitruración y enfriamiento en horno	119
<b>4.7 COEFICIENTES DE FRICCION CONTRA ACERO INOXIDABLE AISI 316</b>	<b>123</b>
4.7.1 Material en estado de recepción	123
4.7.2 Muestras sometidas a nitruración y enfriamiento en horno	124
<b>5 EL TRATAMIENTO OPTIMO</b>	<b>129</b>
<b>5.1 CRITERIOS Y ELECCION</b>	<b>129</b>
<b>5.2 DEGRADACION DE LA ALEACION SOMETIDA A TRATAMIENTO OPTIMO</b>	<b>134</b>
<b>6 CONCLUSIONES</b>	<b>135</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA</b>	<b>139</b>

## **.I. INTRODUCCION**

## 1 INTRODUCCION

El desarrollo de nuevas aleaciones ha contribuido de manera muy significativa a la evolución de los tratamientos odontológicos. Los materiales tradicionalmente empleados como el Au, acero inoxidable o Co-Cr-Ni han dado paso a una nueva generación de aleaciones con unas excelentes características de tenacidad y de recuperación frente a grandes alargamientos. Estas nuevas aleaciones metálicas tales como aleaciones de Ti-B (Ti-Mo) o el Ni-Ti martensítico trabajado en frío ofrecen grandes ventajas en la mecanoterapia ortodóncica. Sin embargo, el material que ofrece unas propiedades más adecuadas es el Ni-Ti superelástico, precisamente porque su superelasticidad transformacional (en la que se induce una transformación martensítica al cargar y la retransformación al descargar) le permite aplicar unas tensiones moderadas al periodonto, sobrellevando, sin embargo, deformaciones relativamente grandes. Es pues un material con una recuperación (springback) excelente y con una muy baja rigidez. Esto es de vital importancia en ortodoncia ya que las fuerzas de baja intensidad de manera continua son las que han demostrado una mayor efectividad y un menor periodo de tratamiento en la corrección de maloclusiones dentales.

Sin embargo, los arcos ortodóncicos de Ni-Ti comercializados actualmente presentan unas malas propiedades de deslizamiento respecto a su anclaje con el diente (el bracket). Este inconveniente malbarata las excelentes propiedades de estas aleaciones, a las que hay que sumar su biocompatibilidad. La elevada fricción con el bracket puede hacer inútiles los esfuerzos de un determinado arco e incluso provocar movimientos dentarios no deseados.

Por otro lado, cabe destacar que la adición controlada de Cu al Ni-Ti aumenta la estabilidad de las temperaturas de transformación frente pequeñas variaciones de composición química y reduce la histéresis térmica (pequeños inconvenientes ambos de las aleaciones Ni-Ti superelásticas en su uso en ortodoncia), proporcionando un sistema de fuerzas más adecuado al tratamiento ortodóncico y mejorando la formabilidad y las propiedades de deslizamiento. No obstante, la mejora en las propiedades tribológicas de estas aleaciones es muy insuficiente y tampoco llega a mínimos deseables desde el

punto de vista del contacto arco-bracket (aunque gracias a las otras ventajas el uso de los arcos de Ni-Ti-Cu se ha generalizado últimamente). Baste como prueba de la importancia de este problema en el tratamiento ortodóncico el hecho que ya existan soluciones al problema enfocadas desde el otro punto de vista, el bracket, del que se emplean construcciones llamadas superdeslizantes, aunque con un costo muy elevado.

El objetivo del presente estudio es optimizar las propiedades superficiales del Ni-Ti superelástico mediante nitruración gaseosa manteniendo al mismo tiempo, o procurando no mermar demasiado las propiedades claves que hacen de estas aleaciones una aplicación tan importante en el tratamiento ortodóncico. Dichas propiedades son la superelasticidad transformacional y el rango de temperaturas a la que opera, controlado por las temperaturas de transformación martensítica termoelástica.

Frente a muchas alternativas de procesos de optimización superficial se ha confiado en un tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa, principalmente por su sencillez y economía (sobre todo frente a la alternativa de los brackets superdeslizantes) combinados con una nada desdeñable funcionalidad probada ya en otras aleaciones de uso médico, en las que se mejoró considerablemente las propiedades deslizantes y el desgaste. En la literatura existen antecedentes de otros tratamientos superficiales del Ni-Ti. Los más interesantes en la aplicación ortodóncica son los de implantación de iones nitruro y el shot peening que han demostrado mantener intactas las propiedades de memoria de forma. Sin embargo, el proceso de implantación iónica produce heterogeneidades en el espesor del recubrimiento, debido a la geometría de los alambres. El shot peening (proceso de bombardeo de partículas duras sobre el alambre) produce aumentos de dureza insuficientes para la mejora significativa del deslizamiento del alambre sobre el bracket. Además, de producir una rugosidad elevada que perjudicará su comportamiento frente al desgaste.

## **.II FUNDAMENTOS**

## **2 FUNDAMENTOS**

### **2.1 LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA**

#### **2.1.1 INTRODUCCION**

Hace más de 50 años desde las primeras observaciones del efecto llamado memoria de forma (EMF). Sin embargo, no se llegó a implementar ninguna aplicación hasta los años setenta. De hecho, las aplicaciones prácticas que aprovechan este efecto han evolucionado mucho más lentamente que los conocimientos sobre el mismo, es decir, los científicos siempre han ido muy por delante de los ingenieros en este campo. La causa de este retraso se debe a la creencia que considera este efecto y su aprovechamiento tecnológicamente muy problemáticos.

Esta mala reputación puede considerarse injusta si se tiene en cuenta que la tecnología y la mentalidad de ingeniería y diseño son completamente nuevas. El término aleaciones con memoria de forma (AMF) se refiere al conjunto de aleaciones metálicas que presentan el efecto comentado y son precisamente los inusuales parámetros característicos de las AMF los que hacen de ellas unos materiales todavía desconocidos para la mayoría de ingenieros y los que crean la desconfianza de aquellos que no las conocen a fondo. Dichos parámetros y magnitudes características son por ejemplo la razón tensión-temperatura, la tensión de recuperación,  $M_s$ , etc. En sustitución de los tradicionales límite elástico, módulo elástico o ductilidad. Además, como desventaja añadida que incrementa el desconocimiento generalizado de los técnicos, la mayoría de aplicaciones de las AMF no suelen ser consecuencia de una

evolución, sino de naturaleza nueva y revolucionaria. Es difícil hoy en día pensar en grandes industrias cambiando inmediatamente sus diseños para adaptarlos a las AMF.

Sin embargo, la evolución en estos últimos años ha sido espectacular: el volumen de negocios asociado a las AMF en 1990 fue de 30 millones de dólares U.S.A. y se tiene constancia que esta cifra se incrementa un mínimo de un 25% cada año. La diversidad de los productos basados en AMF también es espectacular: alambres de uso médico, interruptores eléctricos, monturas de gafas, dispositivos de control, uniones de tuberías o conectores electrónicos son las implementaciones prácticas más usuales del EMF.

Con este documento se pretende exponer un resumen de los conceptos relativos a las AMF necesarios para la comprensión del conjunto del estudio. Necesariamente se deberán introducir algunos conceptos científicos, pero la idea general se expondrá desde el punto de vista de la ingeniería.

El EMF se refiere a la propiedad de ciertos materiales de “recordar” una forma después de haber sido severamente deformados. Si estos materiales se deforman a bajas temperaturas (el material está en su fase martensítica), permanecen deformados hasta que se les lleva a una cierta temperatura más elevada en la que espontáneamente vuelven a la forma original.

Una vez descrito someramente el EMF, en los capítulos siguientes trataremos más a fondo sus principales causas (la transformación martensítica) y consecuencias (propiedades, caracterización y principales aplicaciones).

## 2.1.2 LA TRANSFORMACION MARTENSITICA

### 2.1.2.1 La transformación en estado sólido

Con este capítulo pretendemos introducirnos a la comprensión de un fenómeno cuya definición es objeto todavía de discusiones por parte de los expertos. Se trata de una muy particular transformación en estado sólido basada en cambios en la estructura cristalográfica sin que se produzca difusión. De hecho, las transformaciones en estado sólido sólo pueden ser de dos tipos, basadas en una difusión o en un desplazamiento.

En las transformaciones difusionales la nueva fase se forma únicamente por un movimiento aleatorio de los átomos a través de relativamente largas distancias. Se requiere una difusión a relativa larga distancia ya que la composición química de la nueva fase es distinta a la anterior, la fase matriz de la que ha sido formada. Como es necesaria una migración atómica, la evolución de este tipo de transformaciones depende del tiempo y de la temperatura.

Sin embargo, en las transformaciones basadas en un desplazamiento no se requiere un movimiento tan relativamente grande, sino que los átomos se redistribuyen conjuntamente en una nueva red cristalina más estable. No se cambia la composición química de la matriz, y como no se da una migración de átomos, la evolución es en la mayor parte de los casos independiente del tiempo, con el movimiento de la interfase entre ambas fases solamente limitado por la velocidad del sonido. Consecuentemente, las transformaciones basadas en un desplazamiento dependen solamente de la temperatura. Las transformaciones martensíticas son normalmente de este tipo y no difusionales, y se forman enfriando desde la fase estable a más altas temperaturas, la llamada fase austenita.

Ya hemos comentado que una precisa definición de lo que es la martensita nunca ha sido globalmente aceptada. De hecho, los términos martensita y austenita fueron inicialmente acuñados para referirse a determinadas fases del acero. Aunque algunos autores discrepan en ello, se ha generalizado el uso de estas denominaciones para referirse al tipo de transformación y no al material en concreto. Las transformaciones martensíticas son transformaciones de primer orden, lo que significa que se libera

calor cuando se forma la martensita. Tienen asociada una histéresis y se da un rango de temperaturas para las que la austenita y la martensita coexisten. Resumiendo sus principales características, podríamos decir que la martensita se forma al enfriar desde altas temperaturas; la cantidad transformada es proporcional al descenso de temperatura e independiente del tiempo transcurrido. Su composición química y el orden atómico serán inherentes a la fase de la que proviene: la austenita.

### 2.1.2.2 Justificación cristalográfica

#### *2.1.2.2.1 Las dos etapas de la transformación*

Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación desde austenita hasta martensita se suele dividir en dos partes. A pesar de que describir a fondo estos procesos es cristalográficamente bastante complejo, expondremos un modelo bidimensional que nos servirá para acercarnos a la comprensión cualitativa del fenómeno.

La primera etapa consiste en el conjunto de movimientos necesarios de los átomos para originar la nueva estructura a partir de la antigua. En la Fig. 2.1.a podemos ver un esquema de la estructura austenítica y cómo las capas de átomos evolucionan una a una (Fig. 2.1.b y 2.1.c) hasta llegar a la disposición mostrada en la Fig. 2.1.d. Dicha evolución se da según un proceso de desplazamiento atómico de cizalladura. Es importante destacar que para cada capa que se deforma en la intercara, el movimiento asociado de un átomo es muy pequeño (tal y como se puede apreciar en la Fig. 2.1.c). En los materiales reales, estos movimientos de cizalladura que sufre la red se complementan con el movimiento por vacantes.

La segunda etapa no es más que un proceso de acomodación. La estructura de la que se parte es de una forma distinta a la austenita que la rodea, y muchas veces el proceso también ha implicado un cambio de volumen (compárense las Fig 2.1.a) y 2.1.d). El cambio de forma y volumen es por ejemplo característico de la martensita en los aceros, mientras que en algunas AMF como el Ni-Ti el único cambio

significativo es el de forma. Visto el exceso de forma de la nueva fase martensítica, es lógico pensar que ésta deberá alterarse para acomodarse en el conjunto.

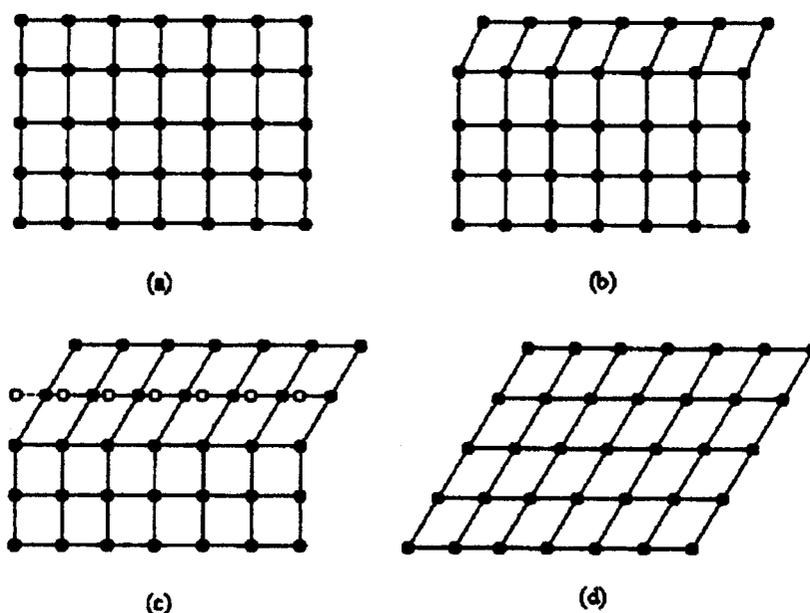


Figura 2.1: Representación esquemática y bidimensional de la primera etapa de una transformación martensítica desde una estructura completamente austenítica (a) hasta una estructura martensítica en (d) pasando por (b) y (c) en los que avanza la intercara de la transformación. Nótese en (c) el pequeño desplazamiento de cada átomo por capa transformada.

El proceso de acomodación de la martensita ocurre según dos mecanismos: por deslizamiento (Fig. 2.2.a) o por maclado (Fig. 2.2.b). En ambos casos, cada celda o paralelogramo posee la nueva estructura martensítica, pero el exceso de forma es estructuralmente austenítico. El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo típico de acomodación en muchas martensitas. El maclado, en cambio, es incapaz de acomodar cambios de volumen en caso de que fuera necesario. Sin embargo, y como factor clave para la comprensión de las AMF, las martensitas con proceso de acomodación por maclado pueden acomodar cambios de forma de manera reversible. De hecho, para que se pueda observar el EMF, la acomodación



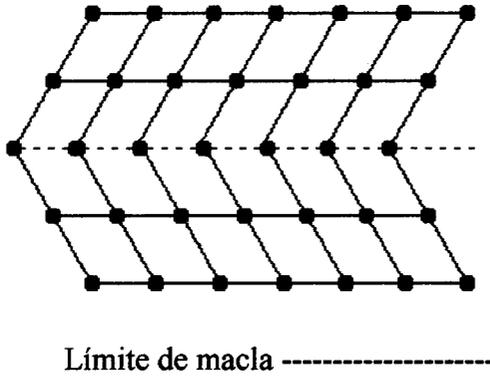


Figura 2.3: Esquema de un límite de macla. Un átomo situado sobre el mismo tiene una visión especular a derecha e izquierda. Los átomos en el límite de macla mantienen enlaces similares a los otros átomos fuera del límite y tienen el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que los límites de macla sean unas intercaras de baja energía y gran movilidad.

Una propiedad decisiva de los límites de macla es la baja energía que tienen asociada, así como su movilidad. Comparando los límites en las estructuras mostradas en las Fig. 2.2.a y 2.2.b puede comprenderse que la acomodación por deslizamiento implica la rotura de enlaces atómicos, mientras que los enlaces no se rompen en la martensita acomodada por maclado. Este hecho puede apreciarse aún con más claridad en el esquema de la Fig. 2.4.

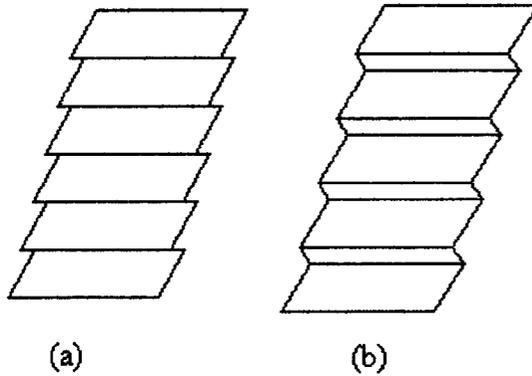


Figura 2.4: Representación esquemática de las acomodaciones por deslizamiento (a) y maclado (b). En el primer caso puede esperarse la rotura de enlaces y por lo tanto el proceso será irreversible, mientras que en la acomodación por maclado no se rompen los enlaces; la movilidad de éstos permite que la transformación sea reversible.

#### 2.1.2.2.2 El demaclado

Es importante mencionar que los límites de macla también se moverán si se les aplica tensión. Nos remitimos a las Fig. 2.2.b y 2.4.b para comprender el fenómeno. De hecho, los límites de macla producirán una nueva forma que será la que más se acomoda a la tensión aplicada. La Fig. 2.5 ilustra dicho comportamiento. Cuando los límites de macla se desplazan no hacen otra cosa que convertir una orientación o variante de macla en otra. La nueva variante será la que esté más favorablemente orientada a la tensión. En algunos casos, puede obtenerse una única variedad de martensita llevando la AMF a una determinada tensión. Este proceso de condensación de distintos tipos de variantes de macla en una única variante favorecida recibe el nombre de demaclado.

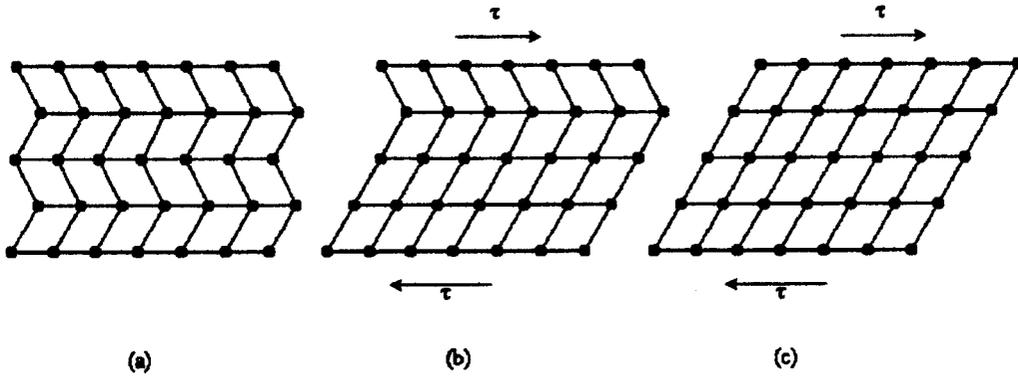


Figura 2.5: Los límites de macla pueden moverse bajo la aplicación de una tensión constante. Dicha movilidad causa un desequilibrio en el proceso de acomodación por maclado normal y, por lo tanto, se da un cambio neto de forma. Se parte de una estructura acomodada por maclado (a) para llegar a una variante de martensita (c) cuya orientación está favorecida por la tensión aplicada. El proceso de (a) a (c) es un demaclado.

Hasta ahora hemos considerado cada macla como una placa de martensita individual. No obstante, ha podido ser constatado que los límites entre placas de martensita también se comportan como límites de macla. Consecuentemente, cada placa de martensita puede verse como un límite de macla desde la óptica de sus vecinas. Es por este motivo que el término límite de macla es usado para denominar también los límites entre placas de martensita, así como la frontera entre maclas propiamente dichas resultado de la acomodación del deslizamiento por cizalladura.

### 2.1.2.2.3 Estructuras típicas de martensitas en las AMF

En la justificación cristalográfica expuesta hasta ahora no se ha distinguido un átomo de cualquier otro. Llegados a este punto se hace necesario considerar que los átomos de las AMF, que como su nombre indica son aleaciones, son de naturaleza distinta y por consiguiente ocuparán lugares singulares en la red. En los aceros los átomos están desordenados, lo que significa que los diferentes elementos ocupan lugares aleatoriamente distribuidos en la red. En la AMF Ni-Ti, sin embargo, los átomos están

ordenados, de manera que aquellos de Ni y aquellos de Ti se encuentran en lugares concretos (véase la Fig. 2.6).

Ya se ha visto que la martensita es una transformación que conserva la composición química y orden atómico de su matriz, la fase austenita. Se dice que la martensita es químicamente inherente a su matriz. Además de ello, durante la transformación martensítica, la martensita toma la misma ordenación cristalográfica que la austenita. Este fenómeno es llamado ordenación inherente.

Las redes de Bravais mostradas en las Fig. 2.6.a y 2.6.b tienen una simetría centrada en el cuerpo. La Fig. 2.6.a es una estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC, mientras que la Fig. 2.6.b no es estrictamente una BCC, sino una B2, también llamada estructura CsCl. Las AMF presentan normalmente estructuras B2 y no tan frecuentemente BCC. Algunas AMF se ordenan en una red aún más compleja llamada  $DO_3$  (Fig. 2.6.c), también basada en una simetría centrada en el cuerpo. En la Fig. 2.6 puede observarse que la evolución desde BCC a  $DO_3$  pasando por la B2 responde a la necesidad de los diferentes átomos de permanecer separados los unos de los otros.

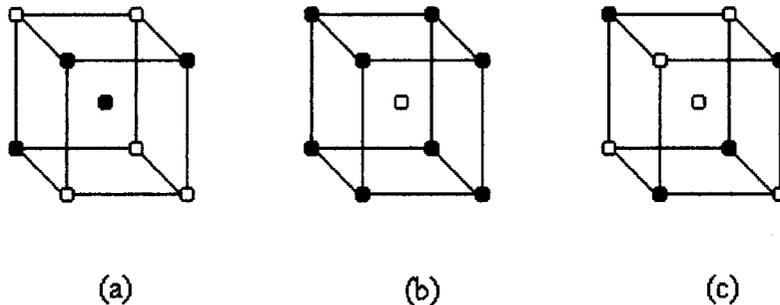


Figura 2.6: Estructuras típicas de las AMF. La red (a) es una BCC, donde distintos átomos se distribuyen aleatoriamente. En (b) se muestra la estructura B2, característica de la AMF Ni-Ti, donde los átomos se sitúan en determinados lugares para separarse lo máximo posible. En (c) se ilustra una estructura aún más ordenada, la  $DO_3$ , característica de la AMF Cu-Al-Ni.

### 2.1.2.3 Consecuencias macroscópicas en las AMF

Casi todas las propiedades físicas de la austenita y la martensita son distintas, por lo que no es difícil detectar cambios en alguna magnitud significativa cuando se cruza el punto de transformación. En el capítulo cuarto trataremos más a fondo la caracterización de las AMF, pero llegados a este punto ya podemos anunciar que los cambios de propiedades permiten hacer un seguimiento del proceso de transformación. Este hecho queda ilustrado en la Fig. 2.7 en la que se introducen los importantes conceptos de  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  y  $A_F$ , las temperaturas características de la transformación.

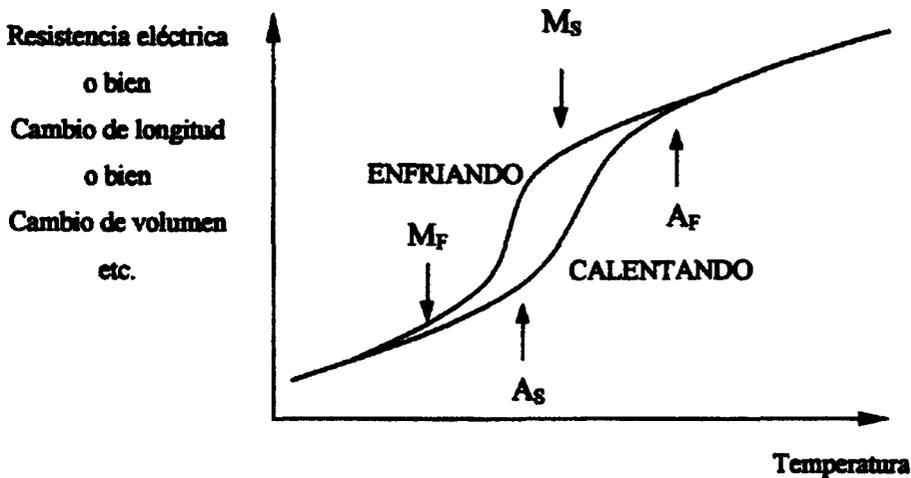


Figura 2.7: Gráfico esquemático de la variación de propiedades físicas en función de la temperatura en una AMF.

Las mencionadas temperaturas  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  y  $A_F$  se refieren al inicio y fin de la formación de martensita y austenita respectivamente. Dicho de otro modo, la temperatura  $M_S$  es aquella temperatura a la que empieza a ser más estable la martensita que la austenita en el proceso de enfriamiento desde una matriz completamente austenítica. Si seguimos enfriando nos encontraremos con una coexistencia de ambas fases y tras llegar a temperaturas por debajo de  $M_F$  toda la fase presente será martensita. Lo mismo podría decirse con la formación de austenita desde la martensita, refiriéndonos a  $A_S$  y  $A_F$  en un proceso de calentamiento. Sin embargo, este último proceso de reversibilidad de la transformación martensítica es exclusivo de algunos materiales, entre ellos las AMF. Pensemos en el conocido caso

de los aceros, en los que la martensita no puede ser llevada de nuevo al campo austenítico. El fenómeno de transformación de la martensita en austenita se explica gracias a la acomodación por maclado, ya que ésta permite la reversibilidad en la acomodación del exceso de forma. Esta propiedad se conoce como termoelasticidad y podemos ver un esquema de ello en la Fig. 2.8. Es importante destacar la presencia de una histéresis en la transformación, es decir una diferencia en las temperaturas de transformación al enfriar y calentar tal como puede constatarse en las Fig. 2.7 y 2.8. La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero valores de 20 a 40 °C son típicos de las AMF. La histéresis transformacional puede explicarse microscópicamente como una pérdida de calor debida a la fricción asociada al movimiento de los límites de macla.

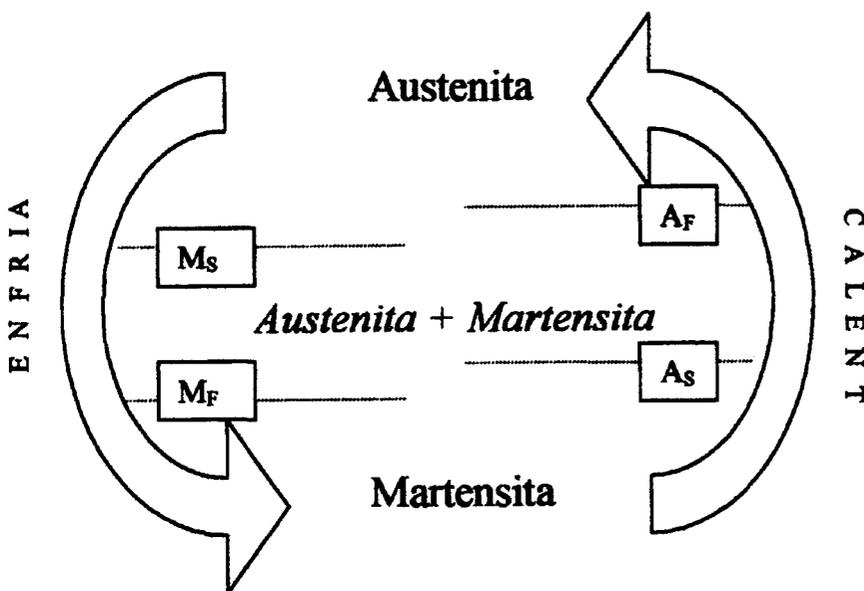


Figura 2.8: Esquema del comportamiento termoelástico. Existencia de fases en función de la temperatura

Una propiedad física que se ve alterada significativamente en el curso de la transformación martensítica es el límite elástico. La estructura martensítica se puede deformar por el movimiento de los límites de macla, que son muy móviles, lo que hace que el límite elástico sea en la martensita ostentosamente más bajo que en la austenita (de hecho la austenita se deforma por la generación y movimiento de

dislocaciones). Solamente una cierta cantidad de deformación martensítica puede ser acomodada por este movimiento de maclas y, una vez se excede esta cantidad, el material se deformará de nuevo elásticamente. A partir de ahí podrá eventualmente llegar a una nueva zona plástica, en la que los procesos dominantes serán irreversibles (movimiento de dislocaciones). El inusual comportamiento tensil se ejemplifica en la Fig. 2.9. Las zonas plásticas se relacionan con la histéresis térmica, controlada por las tensiones de fricción entre límites de macla.

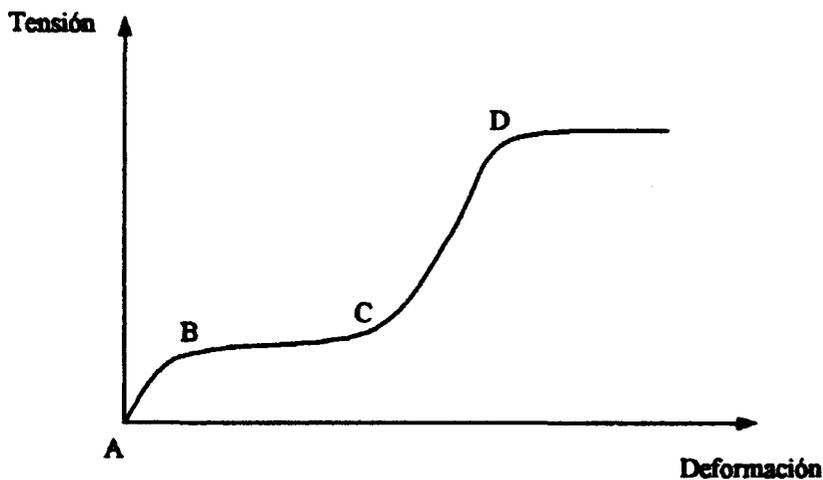


Figura 2.9: Diagrama tensión-deformación característico de una martensita acomodada por maclado. El material muestra dos regiones elásticas y dos regiones plásticas. Desde A hasta D se da un comportamiento reversible basado en la movilidad de la martensita maclada (en B empieza el demaclado y en C, donde toda la martensita está demaclinada, comienza la deformación elástica de dicha martensita demaclinada). A partir de D el comportamiento es irreversible ya que se basa en la generación y movimiento de dislocaciones.

### 2.1.3. PROPIEDADES DE LAS AMF

#### 2.1.3.1 El efecto memoria de forma (EMF)

Aunque no haya sido implícitamente mencionado, es fácil deducir de los ejemplos hasta ahora expuestos que la martensita es generalmente una fase de menor simetría que la austenita. Consecuentemente habrá distintas maneras de llegar a martensita desde austenita. En sentido contrario, sin embargo, la austenita sólo puede ser restituida de un modo. Esta reversibilidad es característica de las aleaciones termoelásticas y es posible gracias a la movilidad de la martensita acomodada por maclado. A continuación describiremos el origen del EMF basándonos siempre en modelos bidimensionales de la red.

Las celdas cuadradas de la red pueden sufrir deformaciones de cizalladura en dos sentidos para que se produzcan dos diferentes variantes de geometría rómbica (tal y como muestra la Fig. 2.2.b). A pesar de ello, no hay más que una única variante de estructura austenítica (Fig. 2.1), con lo cual las dos variantes de geometría rómbica deberán volver a una misma estructura cuadrada. Este simple concepto geométrico es la base sobre la que se fundamenta el EMF.

Enfriando desde austenita (Fig. 3.1.a) se forman las distintas variantes de martensita autoacomodada (por maclado, naturalmente, Fig. 3.1.b). Si se aplica una deformación, los límites de macla migran, resultando en una distribución sesgada de diferentes variantes de martensita (predomina la clase de martensita que hace que las tensiones aplicadas provoquen máximas deformaciones, o sea máxima relajación), o en un caso extremo en una única variante como la mostrada en la Fig. 3.1.c. En este punto la martensita (o el conjunto de sus variantes) puede volver a la única estructura austenítica mostrada en la Fig. 3.1.a mediante un proceso de calentamiento. Se hace evidente que con el retorno a la austenita se retorna también a la forma original.

La acomodación de forma debida al movimiento de los límites de macla sólo puede ser entendida gracias a la menor simetría de la estructura martensítica, y cuando la

austenita (de mayor simetría) es restituida, la deformación de las maclas debe desaparecer.

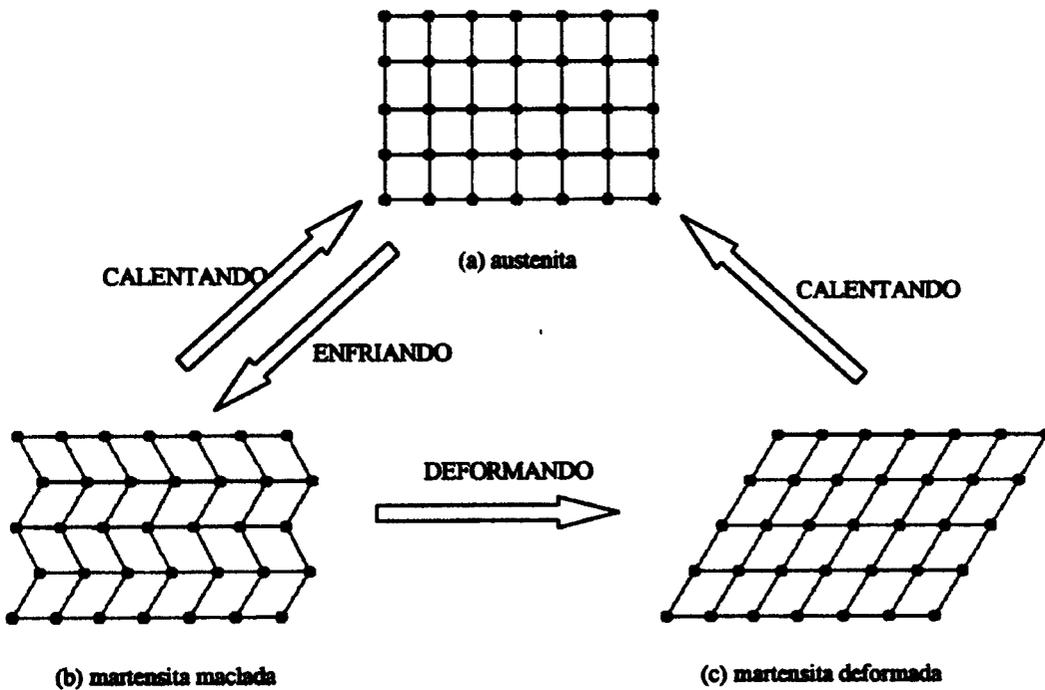


Figura 3.1: Visión cristalográfica del EMF en un modelo bidimensional. La austenita (a) es enfriada para formar martensita maclada (b) sin que haya cambio de forma. Ésta es deformada (c) gracias al movimiento de los límites de macla, los cuales permiten con su reversibilidad que tanto desde (b) como desde (c) pueda volverse a la estructura y forma originales de la austenita (a) en un proceso de calentamiento.

El EMF puede ser también referido a las curvas de enfriamiento y calentamiento de la Fig. 2.7. Desde un punto de vista totalmente macroscópico, la Fig. 3.2 representa un esquema de la evolución de un espécimen de AMF y los cambios de forma que experimenta en función de la temperatura que le sobreviene. No habrá cambio de forma en una AMF enfriada desde por encima de  $A_F$  hasta por debajo de  $M_F$ . Cuando la misma AMF es deformada a temperaturas por debajo de  $M_F$  mantiene sustancialmente la deformación hasta que es calentada. Decimos sustancialmente porque en realidad las variantes o variante martensíticas sufren al descargar una pequeña deformación elástica tendiendo a restituir la deformación anteriormente aplicada. La restitución completa de forma empieza a la temperatura de  $A_S$  y se completa una vez cruzada ascendentemente  $A_F$ . En el punto de inflexión entre  $A_S$  y

$A_F$  (ver Fig. 2.7) aproximadamente el 50% de la forma se ha restituido. Una vez se ha recobrado la forma en  $A_F$ , no habrá ya ningún cambio de forma si se enfría por debajo de  $M_F$ . De hecho, para volver a reactivar el ciclo del EMF debería deformarse de nuevo la fase martensítica; es decir, el EMF tal como hasta aquí lo hemos enunciado es un fenómeno que ocurre solamente una vez, por lo que se le suele llamar memoria de forma simple en contraste con la doble memoria de forma que se expondrá más adelante. Las máximas deformaciones de restitución características de las AMF son del orden del 7%, aunque algunas muestran recuperaciones de hasta un 10%.

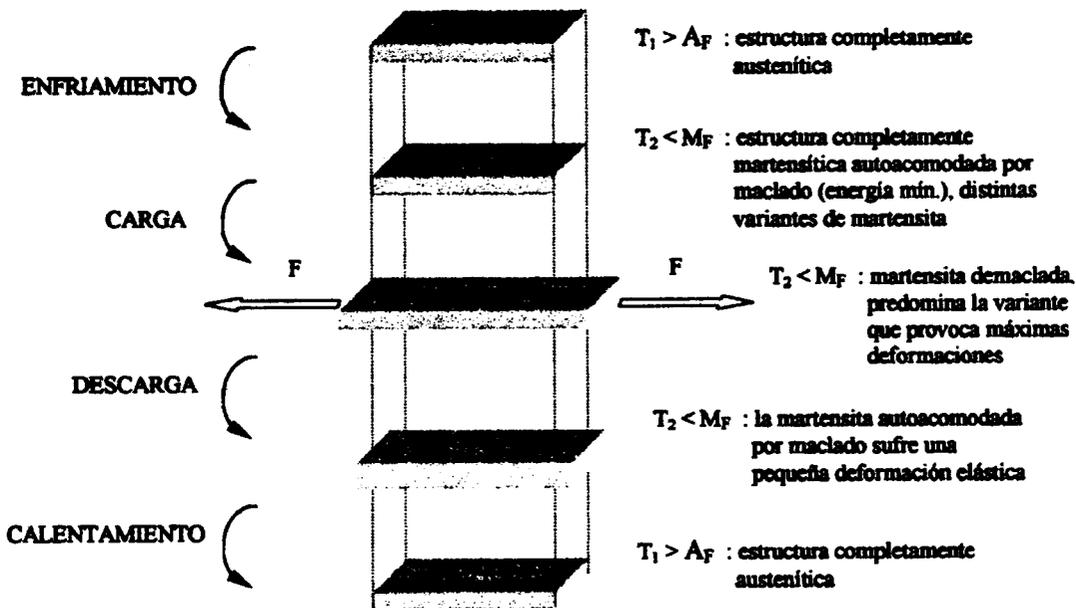


Figura 3.2: Representación esquemática de la evolución de la forma de un espécimen de AMF sometido a las distintas temperaturas de transformación  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  y  $A_F$ , y deformado por debajo de  $M_F$ . Se resume en cada estado la fase presente.

La Tabla 3.1 muestra las AMF más estudiadas. Es un hecho incontestable que la lista de AMF completas no está todavía cerrada y no es menos patente el desconocimiento generalizado de las mismas. De todas las aleaciones presentadas a continuación sólo los sistemas basados en los Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni y Ni-Ti son importantes desde el punto de vista industrial y técnico-comercial. Cuando nos hemos referido a estas últimas tres aleaciones hemos hablado expresamente de sistemas, ya que existe una

gran variedad de aleantes introducidos en pequeñísimas cantidades para optimizar ciertas propiedades. En la Tabla 3.1 se muestra asimismo la estructura cristalográfica que presenta la austenita de la AMF en cuestión. Es destacable el hecho de que la mayoría de ellas presentan una fase matriz ordenada. A modo de recordatorio de lo comentado en este apartado, cabe mencionar otros dos requerimientos para que se observe el EMF: la transformación martensítica no debe implicar un cambio de volumen significativo, y la martensita debe acomodarse por maclado, no por deslizamiento.

ALEACIÓN	ESTRUCTURA DE LA AUSTENITA
Au Cd	B2
Cu Zn	B2
In Tl	FCC
Ni Ti	B2
Cu Zn Al	B2 o bien D0 <sub>3</sub>
Ti Nb	BCC (desordenada)
Au Cu Zn	
Cu Zn Sn	B2
Cu Zn Si	B2
Cu Al Ni	D0 <sub>3</sub>
Ag Cd	
Cu Sn	B2
Cu Zn Ga	B2
Ni Al	B2
Fe Pt	Ll <sub>2</sub>
U Nb	BCC (desordenada)
Ti Pd Ni	B2
Fe Mn Si	FCC

Tabla 3.1: Relación de los sistemas más conocidos que presentan el EMF. En los casos en que es conocida, se muestra la estructura de la austenita.

### 2.1.3.2 La superelasticidad (SE)

Todo aquello comentado en el apartado anterior referente al EMF y a las AMF implica tanto procesos térmicos como mecánicos: la martensita se ha formado enfriando, es deformada por debajo de  $M_F$  y es calentada por encima de  $A_F$  para que sea restituida la forma; es decir, la memoria de forma ha sido causada por el calentamiento. En este apartado trataremos una importante propiedad de las AMF que se observa sin que tenga que darse un cambio de temperatura: la superelasticidad. Para entender dicho fenómeno necesitamos previamente introducir el concepto de martensita inducida por tensión (MIT).

#### *2.1.3.2.1 La martensita inducida por tensión (MIT)*

La formación de martensita es un proceso termoelástico, lo que significa que un incremento en el descenso de la temperatura entre  $M_S$  y  $M_F$  implica el paulatino crecimiento de las placas de martensita existentes y la nucleación de nuevas. En el sentido contrario, cuando la temperatura asciende, las nuevas placas nucleadas desaparecen y las ya existentes decrecen paulatinamente. La termoelasticidad conlleva una equivalencia entre temperatura y tensión, ya que un incremento de una u otra magnitud provoca la estabilización de martensita. La martensita es también cristalográficamente reversible, lo que significa que la transformación de la red enfriando es exactamente contraria que la que se ha dado calentando: las placas experimentan una marcha atrás en los desplazamientos cortantes a medida que desaparecen. Bajo tensión nula, la martensita se empieza a formar cuando se enfría por debajo de la temperatura  $M_S$ . Sin embargo, en la misma AMF la martensita puede formarse por encima de  $M_S$  si una tensión le es aplicada. Dicha martensita se denomina martensita inducida por tensión (MIT) y es muy destacable el hecho que se forme en un proceso únicamente mecánico. Desde el punto de vista de la temperatura, el proceso es isotérmico.

A diferencia de la martensita lograda en un enfriamiento por de bajo de  $M_F$  (constituida por diversas variantes de martensita), la MIT será la resultante de un proceso de condensación de distintos tipos de variantes de macla en una única

variante favorecida. Como los límites de macla se mueven si se les aplica tensión, producirán una nueva forma que será la que más se acomoda a la tensión aplicada. De hecho, cuando los límites de macla se desplazan no hacen otra cosa que convertir una orientación o variante de macla en otra. La nueva variante favorecida será aquella que produzca una máxima deformación, o sea una máxima relajación, en la dirección de la tensión aplicada; será la que esté más favorablemente orientada a la tensión aplicada. Es un fenómeno análogo al demaclado, pero con la salvedad que lo comentado en el apartado 2.2.2 se da a partir de la deformación de martensita previamente conseguida a partir de enfriar por debajo de  $M_F$  y no a partir directamente de austenita, como en el caso de la MIT.

#### 2.1.3.2.2 El efecto superelástico

En la Fig. 3.3 puede verse el comportamiento de una AMF en función de los dos parámetros macroscópicos que controlan la superelasticidad (SE): la tensión y la deformación. El proceso es isotérmico y una hipotética temperatura a la que se realiza el ensayo mecánico queda anotada. Podríamos decir que lo que se observa en la Fig. 3.3 son isotermas del campo mecánico ( $\sigma, \epsilon$ ).

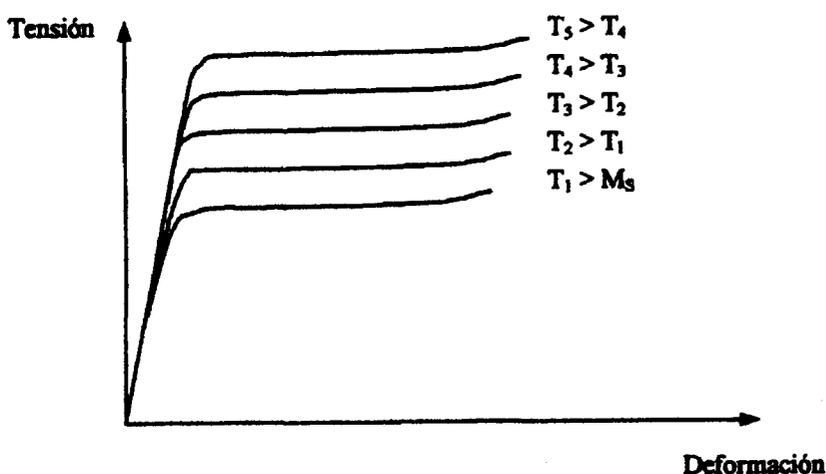


Figura 3.3: Diagrama tensión-deformación característico de una AMF cargada por encima de la temperatura de  $M_S$ . Cuanto más cercana a  $M_S$  es la temperatura, la tensión requerida para inducir martensita es menor.

Inicialmente, bajo tensión nula, toda la fase presente es austenita, ya que estamos por encima de  $M_S$ ; a medida que cargamos, la austenita se deforma elásticamente hasta que se llega a una tensión en la que la fase más estable es la martensita. Dicha tensión es la tensión de martensita inducida ( $\sigma_{MIT}$ ). En el inicio de las mesetas empieza la formación de MIT y en su fin comienza la deformación elástica de dicha MIT. A partir de ahí el comportamiento sería irreversible en la mayoría de los casos ya que se basaría en la generación y movimiento de dislocaciones. La tensión requerida para la producción de MIT por encima de  $M_S$  ( $\sigma_{MIT}$ ) incrementa con la temperatura, tal y como puede verse en la Fig. 3.3. Este incremento ha sido estudiado con detalle y se ha encontrado una relación termodinámica cuyas predicciones ajustan más que aceptablemente los resultados. La  $\sigma_{MIT}$  se incrementa linealmente con la temperatura por encima de  $M_S$ , y se ha constatado que la extrapolación a tensión nula es precisamente  $M_S$ . La expresión lineal que rige el fenómeno obedece a la ecuación de Clausius-Clapeyron, escrita usualmente como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Ecuación 3.1: Relación de Clausius-Clapeyron, donde P es la presión, T la temperatura,  $\Delta H$  el calor latente de la transformación y  $\Delta V$  el cambio de volumen de la transformación.

La Ecuación 3.1 es la expresión clásica de Clausius-Clapeyron usada en termodinámica y química. Sin embargo, a fin de poder relacionarla con los parámetros de trabajo usuales en metalurgia, se puede transformar y escribirla como:

$$\frac{d\sigma}{dM_S} = \frac{-\Delta H}{T \cdot \epsilon_0}$$

Ecuación 3.2: Relación de Clausius-Clapeyron en función de magnitudes adaptadas a la metalurgia. Como en la Ecuación 3.1, T es la temperatura y  $\Delta H$  el calor latente de la transformación. Por lo que respecta a  $\sigma$  y  $\epsilon_0$  son respectivamente la tensión aplicada y la deformación transformacional a lo largo de la dirección de la tensión aplicada.  $M_S$  representa aquí la temperatura a la que se induce MIT para la tensión aplicada.

La Fig. 3.4 ilustra la dependencia ( $\sigma_{MIT}$ , temperatura) que siguen las AMF al formar MIT.

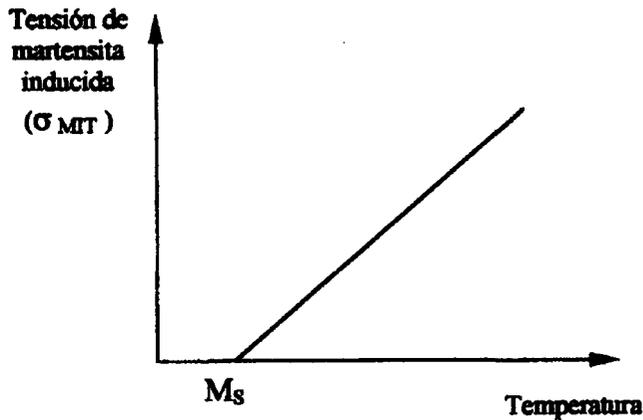


Figura 3.4: Gráfico ( $\sigma_{MIT}$ , Temperatura) en una AMF confirmando las predicciones de la ecuación lineal de Clausius-Clapeyron.

La dificultad para inducir martensita continúa incrementándose linealmente con la temperatura hasta un cierto límite. Dicho límite es la temperatura  $M_D$ , por encima de la cual la tensión necesaria para inducir martensita es mayor que la necesaria para mover las dislocaciones. Dicho de otro modo,  $M_D$  es la temperatura a partir de la cual es más estable el comportamiento plástico que la inducción de martensita por tensión. Consecuentemente el rango de temperaturas en los que puede encontrarse MIT va desde  $M_S$  hasta  $M_D$ , que dicho sea de paso es la temperatura máxima a la que puede encontrarse martensita. Una discusión más a fondo del importante papel en vistas a los objetivos del proyecto de las temperaturas que definen el rango de existencia de la SE será expuesta en el anexo dedicado específicamente a la SE en el Ni-Ti.

En muchas AMF la concordancia de la dependencia tensión-temperatura para formar MIT con la ecuación de Clausius-Clapeyron es sorprendentemente exacta. De hecho, la ecuación funciona igualmente bien para el caso no isotérmico. Llegados a este punto, y una vez introducida la MIT, es importante apuntar que se puede igualmente aplicar una carga constante y medir  $M_S$ . La misma relación expresada en las distintas formas de las Ecuación 3.1 y 3.2 es válida y se encuentra una pendiente ( $d\sigma/dM_S$ )

idéntica a la del caso isotérmico. Es más, las cuatro temperaturas características de la transformación ( $M_F$ ,  $A_S$  y  $A_F$  además de  $M_S$ ) son afectadas por la tensión de la misma manera, definiéndose un importantísimo parámetro en las AMF: la relación tensión-temperatura ( $d\sigma/dT$ ). La Fig. 3.5 muestra este análogo comportamiento al caso isotérmico:

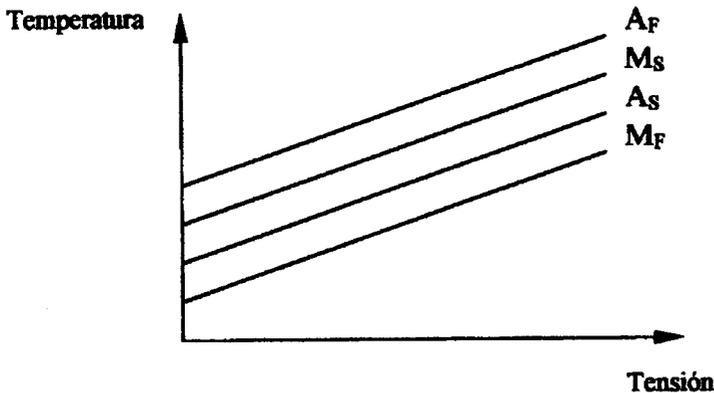


Figura 3.5: En un experimento inverso al de las Fig. 3.3 y 3.4 donde el proceso era isotérmico, en el gráfico presente se muestra el ciclado térmico a distintas tensiones para las temperaturas características de la transformación, obteniéndose una relación tensión-temperatura igual al caso isotérmico y, además, idéntico para las cuatro temperaturas  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  y  $A_F$ .

En el rango de temperaturas comentado ocurre la superelasticidad (SE). Esta consiste en el comportamiento que recoge la Fig. 3.6. Cuando se carga, se llega a una cierta tensión ( $\sigma_{MIT}$ ) en la que se produce MIT. Si no se sobrepasa el límite donde la martensita llegaría a deformarse elásticamente, al descargar se llega a otra tensión donde la martensita ya no es la fase estable, sino que se da la transformación inversa hasta austenita. Queda pues patente, como factor clave para la comprensión de la SE, el comportamiento reversible basado en la movilidad de la martensita. Es destacable también el hecho que la transformación inversa se produce a un nivel de tensión menor que el de la directa. Esto se debe a la presencia de la histéresis transformacional ya comentada, asociada a las pérdidas de calor por rozamiento entre límites de macla (recordemos que cuando nos referimos a éstos también incluimos el concepto límites entre placas de martensita).

En algunas AMF no son extrañas reposiciones totales al descargar después de haber llegado a alargamientos en la carga del orden del 10%. La SE puede ser vista, por lo tanto, como un efecto memoria de forma mecánico en contraste con el comentado en el apartado anterior, de cariz térmico.

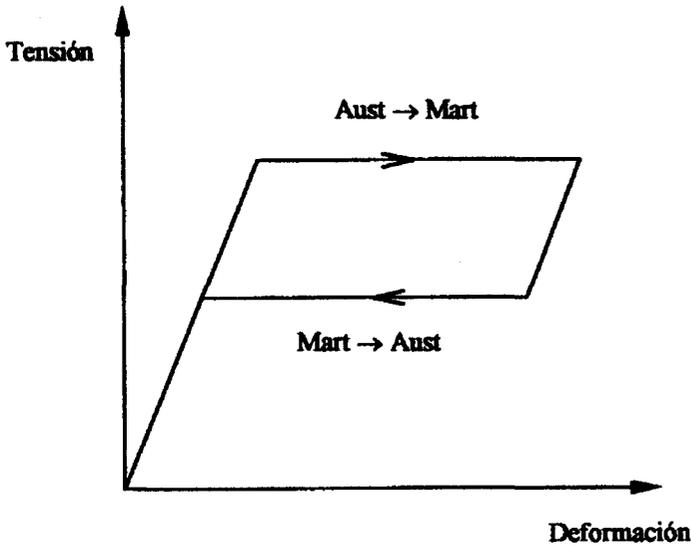


Figura 3.6: Diagrama tensión-deformación (carga y descarga) característico de una AMF en los rangos de temperatura en los que se puede esperar SE ideal. La meseta superior corresponde a la formación de MIT, mientras que en la meseta inferior la MIT deviene inestable y se transforma en la matriz de la que proviene.

En cuanto a la tensión de transformación inversa, puede decirse que sigue la misma dependencia con la temperatura que la  $\sigma_{MIT}$  (ver Fig. 3.7), mostrando asimismo la constancia de la relación  $d\sigma/dT$ . La extrapolación a tensión nula de la recta que sigue la ecuación de Clausius-Clapeyron es la temperatura de  $A_S$ .

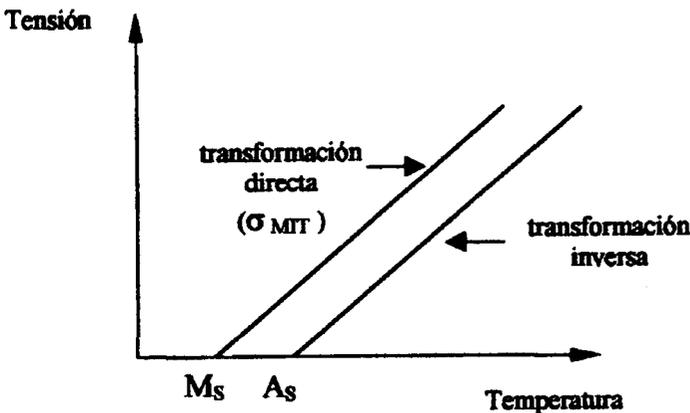


Figura 3.7: Dependencias de las tensiones de transformación inducida directa e inversa en función de la temperatura.

### 2.1.3.3 La doble memoria de forma

En el EMF simple visto hasta ahora, el material deformado a temperaturas por debajo de  $M_F$  experimentaba la restitución de la forma después de ser llevado por encima de  $A_F$ . Sin embargo, en el efecto de doble memoria de forma, no hay necesidad de deformar el material por debajo de  $M_F$  para que éste llegue a recobrar una forma nueva por encima de  $A_F$ . Podríamos decir que el material “recuerda” dos formas: aquella “fría” por debajo de  $M_F$  y aquella “caliente” por encima de  $A_F$ . Este comportamiento queda ilustrado en la Fig. 3.8 donde se comparan el EMF simple y la doble memoria de forma aplicado al caso de un muelle fabricado en AMF.

Para conseguir la doble memoria de forma a partir de una AMF que a priori sólo presenta la memoria en una dirección, hay que aplicar un tratamiento termomecánico especial. Hay diversas vías de conseguirlo, los llamados tratamientos de educación o entrenamiento del material. Los detalles de dichos tratamientos son de una gran complejidad y tendrían que ser objeto de una extensa explicación. Como los fines del presente proyecto no necesitan de una profunda comprensión de los mismos, mencionamos solamente la metodología general y las principales características.

La educación de las AMF en vistas al aprovechamiento y aplicación del efecto de doble memoria de forma consiste en enfriar desde por encima de  $A_F$  hasta por debajo de  $M_F$  al mismo tiempo que se aplica la tensión; posteriormente se descarga y se calienta por encima de  $A_F$ . El ciclo se repite bastantes veces (de 10 a 1000) en función del grado de educación requerido. Los diversos métodos de entrenamiento tienen algo en común: dejan una especie de huella en la austenita que es un fiel reflejo de las variantes existentes en la fase martensita anterior. Así, cuando el material vuelve a martensita, se restablecen siempre las mismas variantes. Esta huella ha sido explicada por el mantenimiento de dislocaciones (y quizás otros defectos) en el cambio en la estructura cristalográfica. También se han constatado, apareciendo como especialmente útiles, pequeñas cantidades de martensita estabilizada. Éstas no se retransforman si no es a temperaturas muy superiores a  $A_F$ , por lo que la restitución de forma sólo se da a partir de la acomodación de aquellas variantes que macroscópicamente permiten que la forma “fría” sea memorizada.

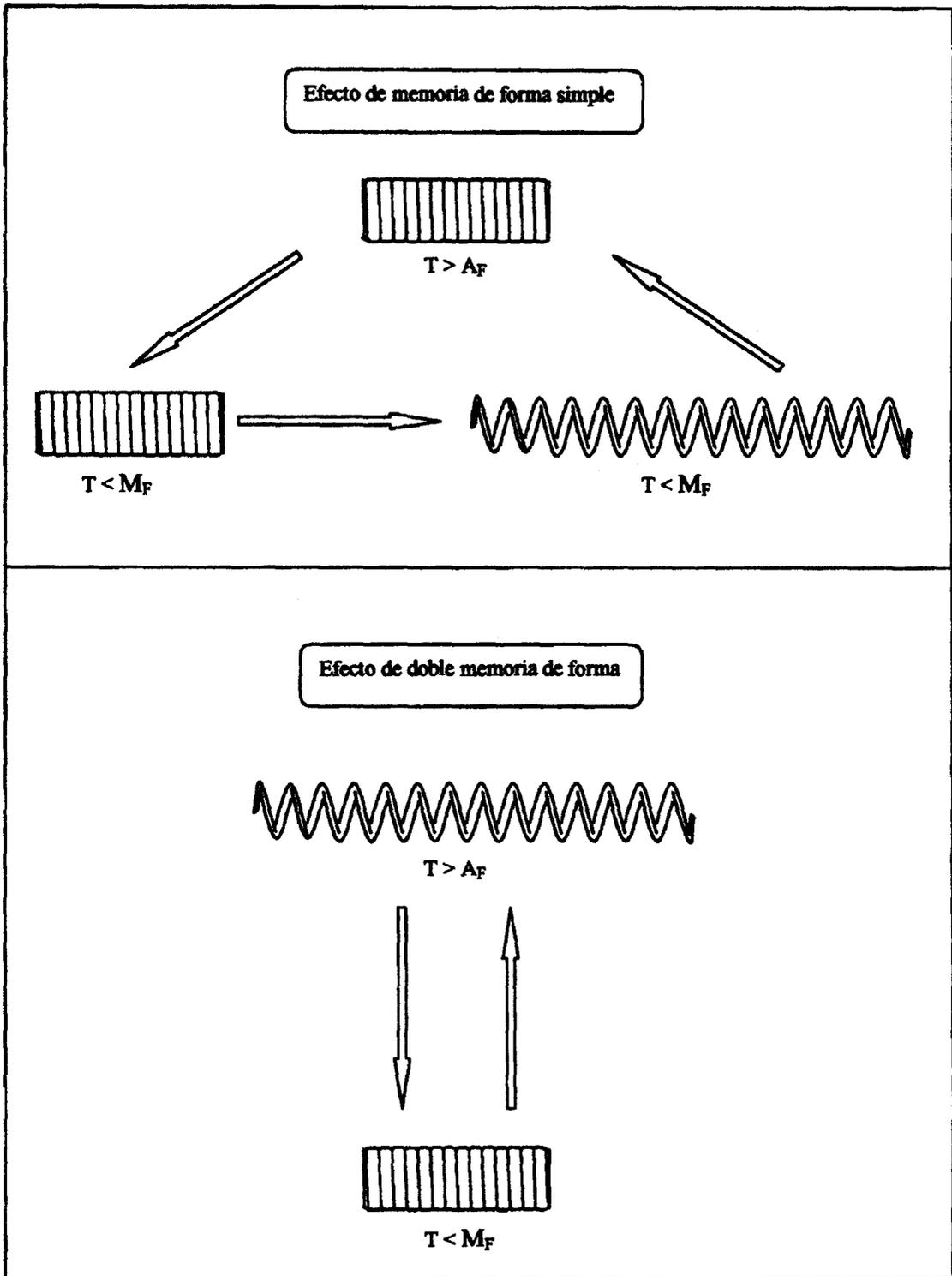


Figura 3.8: Comparación del EMF simple con el efecto de doble memoria de forma, poniendo como ejemplo el caso de un muelle.

Todos los tratamientos termomecánicos de educación de AMF introducen microtensiones en el material que tienden a sesgar la nucleación y crecimiento de la martensita, causando la formación preferente de unas variantes determinadas. En términos cristalográficos, y en referencia a la Fig. 3.1 , las microtensiones introducidas causan la formación preferente de la estructura 3.1.c en vez de la 3.1.b. Por lo tanto, la martensita presente en la forma “fría” en una doble memoria de forma se comportará análogamente a la MIT, martensita inducida por tensión, comentada en 3.2.1.

#### 2.1.3.4 El efecto goma

Este nombre se refiere a un comportamiento que se da a temperaturas claramente inferiores a  $M_F$ . Muestras de material completamente martensítico pueden ser cargadas hasta alcanzar grandes deformaciones y después ser descargadas recobrando completamente la forma inicial. Las consecuencias macroscópicas son similares a lo que ocurre con la SE, pero aquí no es una cuestión de cambio de fase, ya que a lo largo de todo el proceso, el cual se lleva a cabo por debajo de  $M_F$ , la fase presente es martensita.

Parece ser que es una cuestión de pseudoelasticidad por reorientación, la cual aparece debido a la naturaleza reversible de los procesos de crecimiento de algunas variantes a expensas de otras; por ejemplo, por desplazamiento de los planos de macla, que en el caso de la AMF Cu-Zn-Al son particularmente reversibles.

De hecho, en la carga, está favorecido el crecimiento de aquellas variantes que mejor relajan la distribución de tensiones internas causada por la carga externa. Al descargar, el proceso se invierte y se produce reducción en las variantes desarrolladas hasta que se llega a la estructura inicial autoacomodada. Este comportamiento es especialmente sensible al historial termomecánico de la muestra.

### 2.1.3.5 La alta capacidad de amortiguación

Aunque la razón última para comprender los fenómenos de memoria de forma y SE radica en la reversibilidad de la transformación y en su naturaleza termoelástica, el hecho que exista una histéresis, como ha sido ya comentado, denota un mecanismo de disipación de energía.

Asociado con esta disipación se da en general en las martensitas no férricas una alta capacidad de amortiguación, que es particularmente importante en las AMF basadas en el Cu. Esta capacidad de absorber energía es mayor en la fase martensítica, especialmente en la región justo bajo la temperatura  $M_s$ . La posibilidad de aplicaciones amortiguadoras (absorbedoras de energía) queda abierta y aunque conocida, es la propiedad de las AMF menos explotada.

## **2.1.4. CARACTERIZACION DE LAS AMF**

### 2.1.4.1 Caracterización macroscópica

Cuando hablamos de caracterización macroscópica de las AMF, nos referimos a la determinación de los parámetros más importantes, las cuatro temperaturas características de la transformación:  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ . También interesará conocer la relación tensión-temperatura ( $d\sigma/dT$ ), y en el caso de aleaciones superelásticas, la tensión de transformación directa e inversa, además de la tensión residual o permanente en la descarga. Aunque son muchos los cambios medibles que acompañan a la transformación asociada al EMF, expondremos solamente las medidas de aquellas magnitudes más importantes en vista a la caracterización de las AMF. Estos cambios en las magnitudes obedecen en general a un gráfico en función de la temperatura como el de la Fig. 4.1, en el que se observa la histéresis típica de estas aleaciones.

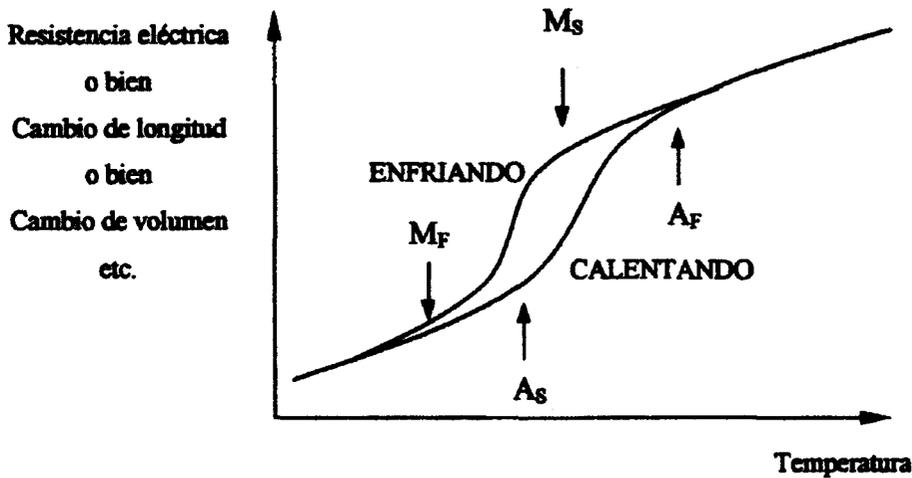


Figura 4.1: Gráfico esquemático de la variación de propiedades físicas en función de la temperatura en una AMF.

Para las determinaciones de tensiones de transformación inducida y tensión residual, el campo de trabajo será el puramente mecánico, tensión-deformación (isotérmico).

Omitimos el comentario de magnitudes macroscópicas tales como rugosidad, dureza, fricción interna, propiedades magnéticas, fuerza electromotriz, conductividad térmica u otras que, a pesar de cambiar con la transformación, no son definitivas en la caracterización, o su análisis resulta mucho más costoso e inhabitual que los expuestos a continuación.

#### 2.1.4.1.1 Medidas de resistencia eléctrica

Es el método más frecuente a la hora de caracterizar las temperaturas de la transformación. La resistencia eléctrica se incrementa significativamente (alrededor de un 20% en los sistemas AMF Cu-Zn-Al) en la transformación directa y disminuye en la misma cantidad en la transformación inversa.

#### 2.1.4.1.2 Dilatometrías

La transformación va acompañada por un cambio de volumen (aproximadamente un 0,1%) que puede ser detectado, por ejemplo en un diagrama longitud-temperatura.

#### 2.1.4.1.3 Calorimetrías

Es el método más empleado junto con las medidas de resistencia eléctrica. Nos fijaremos especialmente en él ya que es el mecanismo de determinación de las temperaturas de transformación que se ha usado en el presente proyecto.

La transformación directa desde austenita a martensita es exotérmica y la inversa endotérmica. De los termogramas calorimétricos pueden ser obtenidas las temperaturas de transformación, la entalpía y la entropía involucradas, el ciclo de histéresis y si el sistema es lo suficientemente sensible, una evaluación de la dinámica de la transformación.

Se emplea el método conocido como DSC (Differential Scanning Calorimetry), que como su nombre indica, se basa en dar la respuesta del sistema (termograma) de acuerdo con una comparación diferencial. Se consigue el termograma gracias a la fuerza electromotriz de Seebeck asociada con la diferencia de temperaturas entre la muestra de estudio y una muestra patrón de referencia. La muestra de referencia es totalmente inerte en el rango de temperaturas de trabajo, en el que las dos muestras son calentadas y enfriadas de manera controlada.

Finalmente se gráfica el flujo de calor en función de la temperatura, con lo que se obtiene un gráfico similar a la Fig. 4.2.

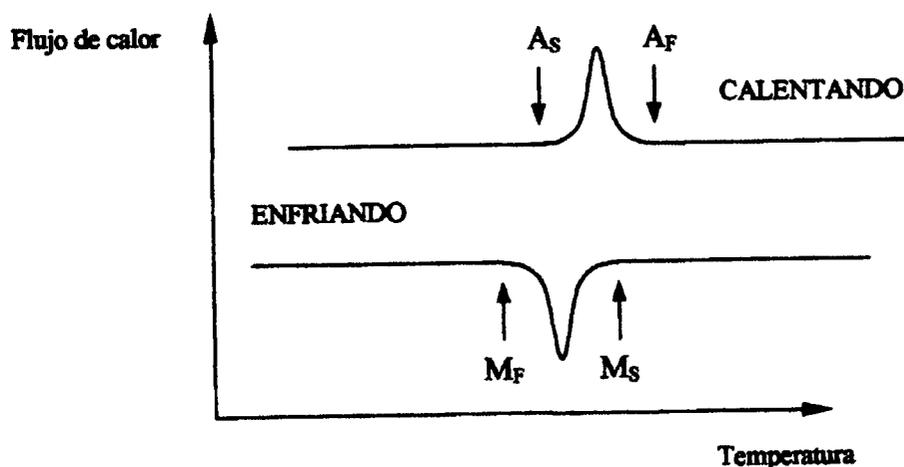


Figura 4.2: Resultado de un análisis DSC, análogo a los empleados en el presente proyecto en la determinación de las cuatro temperaturas características de la transformación.

Los picos de flujo de calor representan el punto álgido de la transformación en un sentido u otro, por lo que el inicio y fin de los mismos significan el inicio y fin respectivamente de una fase u otra, en función de si estamos calentando o enfriando.

#### 2.1.4.1.4 Emisión acústica

Tanto la transformación directa austenita-martensita como la inversa martensita-austenita generan una fuerte lectura de emisión acústica de características ultrasónicas. La detección, medición y análisis de esta emisión acústica es compleja. Distintos resultados pueden ser obtenidos dependiendo del tipo de medición efectuado. Es muy sensible a la cinética de la transformación y es deseable que sea una técnica complementaria a otras. Concretamente, la combinación de la emisión acústica con la calorimetría DSC ofrece resultados muy satisfactorios.

Estudios simultáneos de la emisión acústica y otras magnitudes han podido constatar que las lecturas no están estrictamente relacionadas con la transformación en sí misma. De hecho la emisión acústica depende de factores como la acomodación de distintas variantes o la progresión discontinua de la intercara entre fases.

#### *2.1.4.1.5 Medidas de las constantes elásticas*

Son mediciones de la velocidad del sonido en las diferentes direcciones cristalográficas. En la cercanía de la transformación puede ser observado un descenso en las constantes relacionadas con los modos acústicos. Su implementación experimental e interpretación suele ser compleja.

#### *2.1.4.1.6 Cinefotometría*

La transformación causa un relieve en la superficie. Si la muestra es iluminada en las mismas condiciones a lo largo de la transformación, la aparición de este relieve causa variaciones en la intensidad de luz reflejada por la superficie.

#### *2.1.4.1.7 Ensayos tensión-deformación*

Como ya hemos comentado, estos ensayos se hacen imprescindibles para determinar las tensiones de transformación directa e inversa, así como la deformación residual, para una temperatura dada. En caso que el ensayo se realice fuera del rango de existencia de la MIT y por lo tanto de la SE, puede ser útil para determinar las temperaturas de transformación si se hace un grupo de ensayos barriendo distintas temperaturas. En función del comportamiento obtenido podrá dilucidarse qué fase es la estable a cada temperatura del ensayo. Por ejemplo, por debajo de  $A_F$  sabemos que el material se deformará plásticamente y que por encima de  $A_F$  la deformación plástica prácticamente desaparecerá (consecuencia directa del EMF). También podremos esperar SE en algunas AMF por encima de  $A_F$ , pero solamente hasta  $M_D$ , a partir de la cual la tensión por la cual la austenita se deforma plásticamente será menor que la  $\sigma_{MIT}$ , con lo que no se inducirá MIT sino que el mecanismo dominante e irreversible de deformación serán las dislocaciones.

Los ensayos tensión-deformación serán, junto con las calorimetrías DSC, parte muy importante del método experimental del presente proyecto, en el que las temperaturas

de transformación y el rango de temperaturas del comportamiento superelástico de una aleación concreta de Ni-Ti serán parámetros decisivos.

#### 2.1.4.2 Caracterización microscópica

Las técnicas usadas en Cristalografía tales como rayos X, difracción de electrones, difracción de neutrones, etc., son perfectamente válidas para el estudio y caracterización cristalográfica de las AMF.

La caracterización metalográfica también se lleva a cabo con los métodos usuales. Resultan esenciales análisis de microscopía óptica, tomando en este caso ciertas precauciones en la preparación de muestras para la observación por este método, ya que el pulido de ciertas AMF puede llegar a inducir martensita allí donde no la había. La microscopía electrónica (TEM y SEM) suele ser también requerida para una correcta aproximación metalográfica a las AMF.

### **2.1.5. PRINCIPALES APLICACIONES**

Finalmente, exponemos una división de las principales aplicaciones de las AMF atendiendo a un criterio de uso industrial y no tanto a las distintas propiedades explicadas en el capítulo tercero. Dentro de cada uno de estos grupos de implementaciones prácticas nombramos las más usuales y aquellas que se espera sean desarrolladas en un futuro no muy lejano.

#### 2.1.5.1 Restitución libre

Incluye aplicaciones en las cuales la única función del elemento con el EMF es causar movimiento o deformación. Por ejemplo, un alambre enfriado hasta su estado martensítico, flexionado resultando una nueva forma y posteriormente calentado para recobrar su forma original.

No existen demasiadas aplicaciones prácticas que obedezcan a la restitución libre. Desde luego, no es el grupo de más importancia industrial. Un ejemplo son las monturas de determinadas gafas, fabricadas en AMF, que pueden recobrar la forma inicial sumergiéndolas en agua caliente, caso que hayan sido accidentalmente deformadas. Hay otro tipo de monturas de gafas que restituyen su forma, pero aprovechando la SE además de la restitución libre, tal como veremos en el último grupo de aplicaciones.

#### 2.1.5.2 Restitución forzada

Incluye aplicaciones en las cuales se impide el cambio de forma al elemento con memoria, lo que genera una tensión. Un ejemplo ideal sería la restitución de un anillo sobre una barra rígida. En este caso seguramente hay alguna parte de restitución libre antes del contacto, pero la función primaria del elemento con memoria es generar una tensión.

Los usos más importantes de este grupo de aplicaciones de las AMF son las juntas y acoplamientos de todo tipo. El motivo de dichas implementaciones prácticas es obvio. La aplicación más importante es sin duda el acoplamiento de tubos y tuberías. Las ventajas que presentan las AMF en este campo son múltiples. Como ejemplo, sirva el dato que el primer uso fuera de laboratorio sirvió para acoplar las tuberías del sistema hidráulico del avión de combate Grumman F-14. Esta innovación permitía un ahorro de espacio y una compacticidad impensables con los métodos tradicionales, así como una gran facilidad de instalación. Más recientemente, y aprovechando las ventajas comentadas, se ha introducido con éxito este tipo de acoplamientos en el mundo industrial y la marina, además de generalizarse en el que fue su campo pionero, la aviación, donde las tuberías y acoplamientos de aleaciones basadas en el Ti representan un ahorro nada desdeñable de masa.

Asimismo, existe una gran variedad de anillos fijadores para usos de todo tipo (ingeniería mecánica, aplicaciones piezoeléctricas, dispositivos militares, sellos herméticos, tecnología espacial, etc.) que no describiremos detalladamente aquí por su gran número. Su principal ventaja respecto a otros sistemas sujetadores o

acopladores como la soldadura está en la considerablemente menor temperatura que debe aplicarse para formalizar la unión, lo que en muchas aplicaciones puede ser de gran utilidad. No hay que olvidar la gran ventaja que puede llegar a representar la reversibilidad del acoplamiento, así como la gran resistencia a la corrosión en el caso del Ni-Ti. También es destacable el pequeño tamaño y peso, la rapidez y facilidad de instalación, así como la gran fiabilidad y resistencia a condiciones de trabajo y ambientes severos.

Otro grupo importante de aplicaciones dentro de la restitución forzada lo forman los conectores eléctricos y electrónicos, de los que existe una enorme variedad, que aprovechan sus peculiares y excelentes propiedades mecánicas con unas no menos buenas propiedades eléctricas.

#### 2.1.5.3 Actuadores

Son también llamadas aplicaciones productoras de trabajo, ya que todas tienen en común la generación de un movimiento contra una tensión. El caso ideal sería un alambre o muelle que eleva una determinada masa cuando es calentado. En función de la masa, de las características mecánicas del elemento en cuestión y del tipo de EMF (simple o doble), el muelle o alambre hará que la masa baje al enfriar. Sin embargo, en general el elemento AMF actuador trabaja contra un muelle que le hace retornar a una determinada posición.

Los actuadores se suelen dividir en dos tipos: térmicos y eléctricos. Estos últimos son activados a través de corriente continua y se sitúan en el marco de la competencia con servomotores, solenoides o controladores hidráulicos y neumáticos. Respecto a los elementos a los que sustituyen, podemos decir que son más simples en el diseño, silenciosos, compactos y en general no tan caros. Los actuadores térmicos se controlan por cambios en la temperatura ambiente y normalmente compiten con los bimetales termostáticos. A las ventajas comentadas que incorporan los actuadores eléctricos hay que sumar la capacidad de suministrar un gran movimiento brusco y repentino, con lo que la superioridad frente a los bimetales es notable.

Existe aún un tercer tipo de actuador, de escaso interés comercial, ya que su costo inicial es muy elevado y la fatiga hace que su vida no sea viable más allá de los 1000 ciclos, además de tener un rendimiento muy bajo (alrededor del 3%). Nos estamos refiriendo a los llamados motores de calor, que transforman la energía térmica en mecánica aprovechando propiedades del EMF. La teoría no prevé demasiado futuro a estos dispositivos, pero sucesivos avances en la ciencia y tecnología de las AMF podrían hacer de estos motores una realidad.

Además de los muelles actuadores comentados anteriormente (que se basan en la doble memoria de forma o trabajan contra otro resorte y de los que se puede hacer un uso distinto al termostático) hay que englobar en el grupo de actuadores un variado conjunto de dispositivos, que se han generalizado en la automoción, construcción, valvulería, tecnología espacial y militar, detección de incendios, acondicionamiento del aire, fusibles mecánicos y eléctricos, control, robótica o biomedicina. Por su extensión, no expondremos un comentario detallado de las aplicaciones concretas dentro de cada campo.

Como muestra de la previsible evolución de las AMF, podemos comparar un automóvil actual, en el que no hay más allá de un par de dispositivos basados en el EMF, y un automóvil en el próximo futuro, donde los mismos fabricantes prevén introducir actuadores térmicos y eléctricos en todos sus sistemas básicos (hasta un número de aplicaciones superior a veinte, que reducirán el costo e incrementarán las prestaciones).

#### 2.1.5.4 Aplicaciones superelásticas

Son aplicaciones que tienen a la SE como propiedad responsable de su funcionalidad. Son aplicaciones de naturaleza isotérmica e implican el almacenamiento de energía potencial. Aunque muchos sistemas AMF pueden comportarse como resortes superelásticos de grandes prestaciones, el principal inconveniente de este grupo de utilidades es el estrecho rango de temperaturas en el que puede ser observada la SE.

Los usos más importantes de este grupo de aplicaciones de las AMF se encuentran en el campo de la biomedicina. La mayoría de las aplicaciones superelásticas comparten su funcionalidad con aplicaciones de restitución o actuadoras (sirva como ejemplo las monturas de gafas superelásticas, que además de restituir por sí mismas pequeñas deformaciones, pueden recobrar su forma original al calentarlas). Las aplicaciones biomédicas no son una excepción. Existe una gran variedad de ellas y las expectativas futuras anuncian un enorme incremento de las mismas. De hecho, las innovaciones en este campo son continuas. La biocompatibilidad del Ni-Ti, sus propiedades superelásticas, y las grandes posibilidades que ofrece el EMF en un sistema eminentemente térmico como es el cuerpo humano, hace idónea la aplicación de esta AMF. Otros sistemas AMF no biocompatibles pueden ser no obstante usados en aplicaciones biomédicas tales como dispositivos ortopédicos, aprovechando bien la SE, la restitución o la producción de trabajo, incluso una combinación de éstos.

Las aplicaciones biomédicas más importantes son las placas para osteosíntesis (implantadas en fracturas de huesos), los clavos y grapas usados en traumatología, los separadores vertebrales, implantes de todo tipo, agujas tipo Mammalok, alambres guía de distintos usos médicos, instrumental artroscópico, o material odontológico y de ortodoncia, como los alambres correctores objeto del presente proyecto, cuyo característica esencial es la SE.

## **2.2 LA ALEACIÓN NI-TI SUPERELÁSTICA EN SU APLICACIÓN COMO ARCO ORTODÓNCICO**

### **2.2.1 BASES BIOLÓGICAS PARA EL USO DEL NI-TI SE**

El movimiento dentario durante la terapia ortodóncica es conseguido como resultado de los procesos de remodelación del hueso propagados gracias a la aplicación de fuerzas a los dientes. Tales fuerzas son creadas deformando elásticamente un arco ortodóncico y permitiendo que la energía almacenada sea liberada a los dientes a lo largo de un periodo de tiempo.

A nivel subclínico estas fuerzas son trasladadas como campos de tensión en el periodonto. Este estímulo mecánico activa los mediadores químicos responsables de la remodelación ósea mediante una compleja cadena de sucesos. Las tensiones a tracción tienden a favorecer la aposición del hueso, mientras que las tensiones a compresión fomentan la reabsorción. Está generalmente aceptado que el óptimo movimiento dentario se consigue mediante una aplicación de fuerzas continuas y de baja magnitud. Estas fuerzas minimizan la destrucción del tejido y también mantienen una relativamente constante tensión en el periodonto durante el movimiento dentario. Los dos factores son importantes para una efectiva corrección. Las fuerzas de elevada magnitud, en cambio, fomentan la hialinización del ligamento periodontal y pueden llegar a causar la destrucción irreversible de tejidos, tal como se da en la reabsorción radicular (desaparición de masa ósea en la raíz del diente). Además, si estas fuerzas se disipan rápidamente se crean campos fluctuantes de tensión sobre el ligamento periodontal que muchas veces causan destrucción de tejido y conllevan un movimiento dentario incontrolado. Como consecuencia de estos efectos perniciosos, la corrección ortodóncica se retrasa (42-43)

Ha sido apuntado por los ortodoncistas que usan arcos de Ni-Ti SE que el movimiento dentario se consigue con una mayor efectividad y con una mayor rapidez que con otras aleaciones ortodónicas. Este hecho es especialmente destacable en las situaciones en las que se requiere una larga deflexión de un arco tales como las que se dan en la etapa preliminar de alineación de los brackets. Este fenómeno puede ser fácilmente explicado comparando las características de deflexión bajo carga de un arco de Ni-Ti SE con otros materiales ortodónicos, Fig. 2.1. Los arcos ortodónicos de acero inoxidable producen grandes fuerzas para pequeñas deflexiones: un arco de 0.41mm de diámetro produce alrededor de 750g de fuerza ante un desplazamiento de 3mm en un test de flexión entre tres puntos. Clínicamente, esta fuerza es de una magnitud demasiado elevada, y puede causar destrucciones tisulares irreversibles. Además, estas fuerzas se disipan linealmente y de manera demasiado rápida, con lo que se originan tensiones fluctuantes en el ligamento periodontal. Las secuelas biológicas suelen ser una hialinización y resorción radicular, y a nivel clínico un retraso en la corrección ortodónica

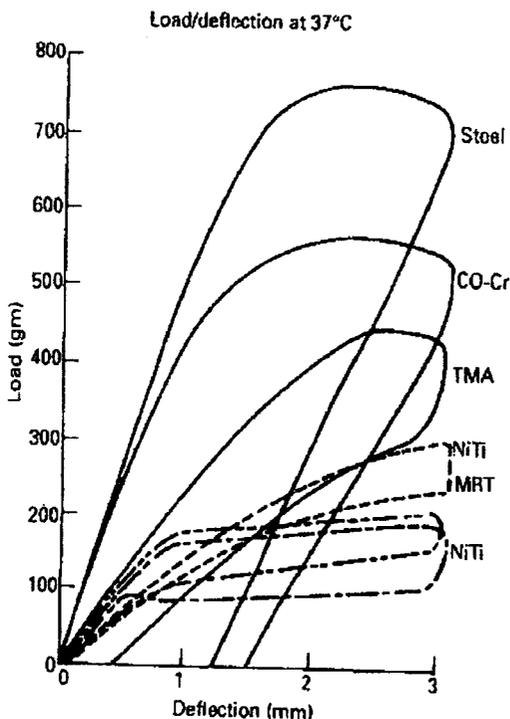


Figura 2.2: Diagrama de carga/deflexión para varias de las aleaciones ortodónicas más empleadas actualmente (diámetro de alambre de 0,16", en un ensayo a flexión de tres puntos efectuado a la temperatura corporal de 37°C); acero, Co-Cr (Elgiloy), TMA (Ti-Mo), Ni-Ti MRT (Ni-Ti martensítico trabajado en frío), y el Ni-Ti (Ni-Ti SE). Es destacable el hecho de que

todas las aleaciones excepto el Ni-Ti SE tienen relativamente elevadas características de deflexión.

En comparación con las otras aleaciones, el Ni-Ti SE genera valores más bajos de fuerza para unas mismas condiciones de carga. El Ni-Ti SE también muestra una curva de descarga con tres fases distintas en función de la estructura cristalina presente, fenómeno consecuencia de la superelasticidad transformacional. Las pendientes iniciales de carga y descarga están definidas por el módulo de elasticidad de la fase austenita y martensita respectivamente (44-47). En la transición entre estas dos pendientes las fuerzas producidas por estas aleaciones se mantienen sensiblemente constantes a lo largo de un gran rango de activación del alambre. Esta característica no la presenta ningún otro tipo de aleación usada en ortodoncia. Es precisamente esta especial facultad de aplicar fuerzas constantes durante un relativamente grande rango de activación la que hace que el tratamiento con arcos de Ni-Ti SE responda biológicamente de manera tan favorable.

Los cambios transitorios de carga producida por el Ni-Ti SE como consecuencia de cambios en la temperatura de la boca han sido objeto de discusión por los investigadores, y se ha hecho la hipótesis de que aceleran el movimiento dentario. Tales cambios de temperatura pueden ser inducidos en la ingestión de comida caliente o fría. Sin embargo, un cambio en el patrón de carga experimentado por los dientes como resultado de una variación de temperatura es considerado como favorecedor de la circulación sanguínea en áreas en las que se han dado hemostasias debidas a la estrangulación de los capilares. En consecuencia, los elementos celulares implicados en los procesos de reparación durante el movimiento dentario son abastecidos con los nutrientes esenciales que mantienen su vitalidad y funcionamiento normal. Estos sucesos favorecen una óptima respuesta biológica.

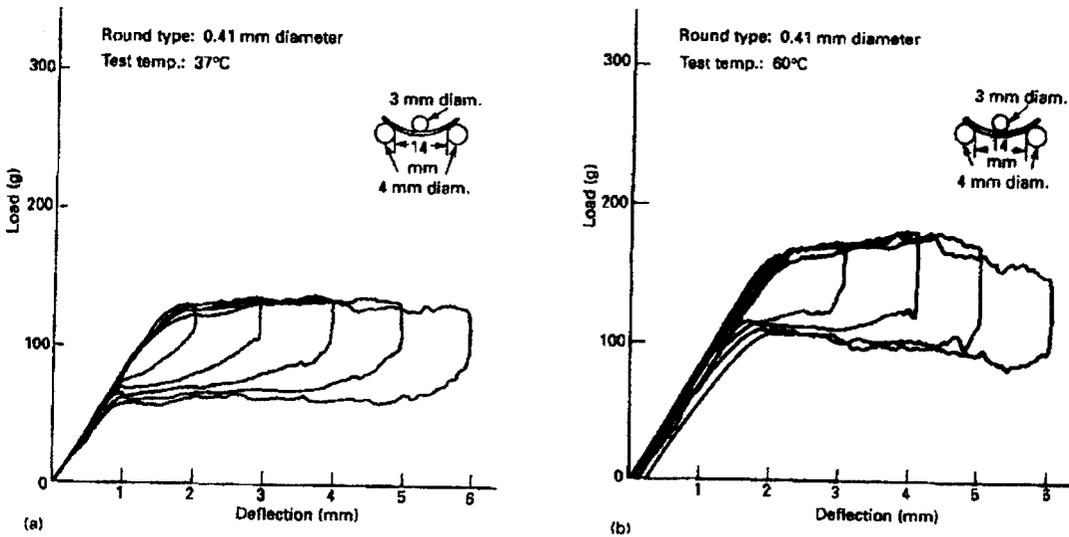


Figura 2.2: La temperatura de deformación afecta a las tensiones generadas por el Ni-Ti SE. A la izquierda, ensayo a 37°C, a la derecha ensayo a 60°C. A más alta la temperatura de deformación, más elevadas las tensiones de martensita inducida (se sabe incluso la correlación exacta, véase en el anexo dedicado a las aleaciones con memoria de forma).

- Osea, por un lado las fluctuaciones térmicas afectan a las cargas (se hacen más elevadas y por lo tanto menos favorables a temperaturas superiores a 37°C y por debajo de las óptimas a temperaturas inferiores a 37°C ), pero por el otro lado fortalecen a los osteoblastos y osteoclastos en el proceso de remodelado del hueso del que están encargados (aposición y resorción respectivamente). Una desventaja a nivel clínico de estas tensiones inducidas térmicamente es que no pueden ser fácilmente medidas o controladas por el ortodoncista en el medio bucal. No obstante, el fenómeno descrito es de naturaleza transitoria en la boca (el interior de la cual tiende a recuperar rápidamente los 37°C de temperatura corporal) y parece ser que en ningún caso se ha observado que haya afectado adversamente al movimiento dentario.

## 2.2.2. LAS VENTAJAS EN APLICACIONES CLÍNICAS

El Ni-Ti SE ha sido empleado principalmente en su uso como arco ortodóncico. Las dos ventajas que se aprovechan son la superelasticidad comentada anteriormente, que le permite aplicar tensiones constantes a los dientes, y la capacidad de restituirse completamente después de haber sufrido deformaciones de hasta un 6 u 8%. Esta última propiedad permite al ortodoncista activar ampliamente el arco sin correr el riesgo de deformarlo permanentemente, lo que comporta un incremento en el rango de trabajo. También es importante destacar que el intervalo óptimo de fuerzas transmitidas a los dientes se incrementa considerablemente como consecuencia de la tensión constante aplicada a lo largo de un mayor rango de trabajo del arco superelástico, Fig. 3.1.

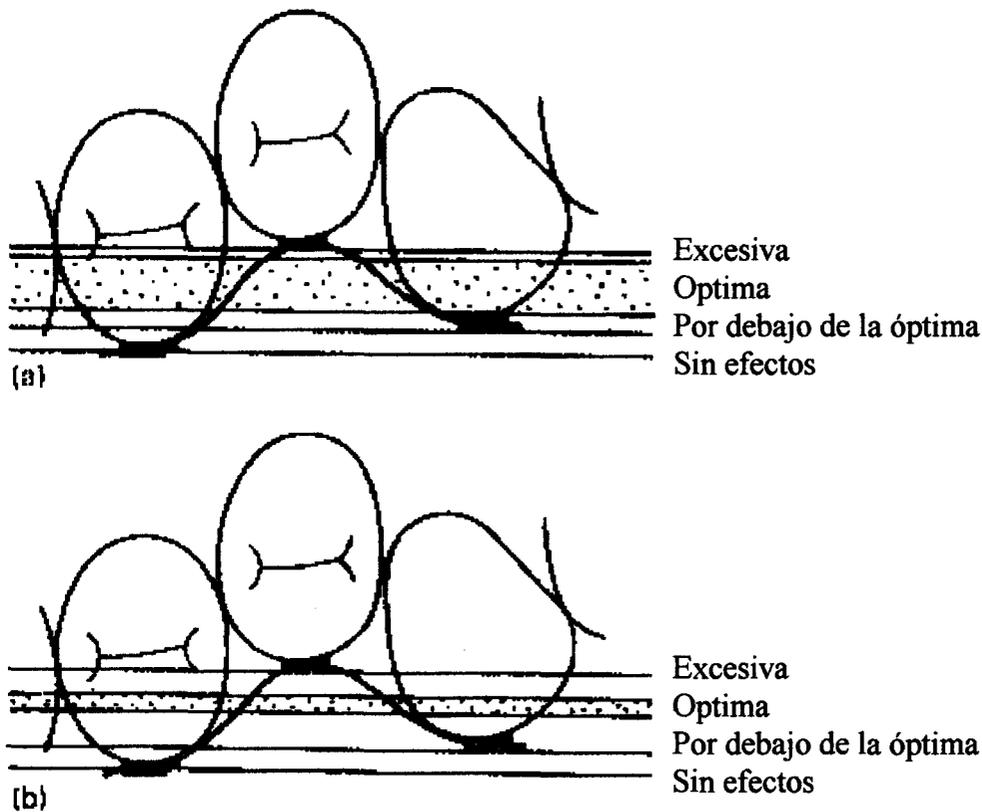


Figura 3.1: Diagrama esquemático mostrando distintas zonas de deformación aplicable y el tipo de fuerzas que se generarían en el arco. El rango de fuerzas óptimas ofrecido por el Ni-Ti SE es mayor que aquel de las aleaciones convencionales. En este caso se ha comparado: (a) Ni-Ti SE, (b) Acero inoxidable.

Esto puede explicar porque es posible conseguir la etapa de alineación preliminar de los brackets en la terapia ortodóncica con un solo arco de Ni-Ti SE.

Si se emplean aleaciones convencionales durante esta fase inicial del tratamiento, en cambio, el ortodoncista se ve obligado a usar una serie de arcos para conseguir los resultados deseados. Los arcos no superelásticos se deforman permanentemente para una relativamente pequeña cantidad de deformación. Este factor impone una severa limitación en el rango de trabajo de tales aleaciones. Por lo tanto, el ortodoncista no tiene más remedio que activar el alambre solamente una pequeña distancia, lo que limita la cantidad de movimiento dentario conseguido entre visitas sucesivas del paciente (aumenta el llamado tiempo de sillón, con lo que el tratamiento se encarece) o aumenta la longitud de alambre entre dos brackets elaborando “asas” que tienen el inconveniente de la complejidad de su construcción y del incómodo uso por parte del paciente (48-50).

Una propiedad del arco ortodóncico de Ni-Ti SE de importancia clínica es que sus características de deflexión en la carga pueden ser controladas por el ortodoncista para adaptarse a las necesidades del tratamiento. Por ejemplo, durante la fase final del tratamiento ortodóncico, es apropiado sacar provecho de la elasticidad lineal que presenta la fase austenita (con tensiones por debajo de la tensión de martensita inducida). Por otro lado, en situaciones clínicas que requieran una gran cantidad de movimiento dentario será mejor utilizar la característica de superelasticidad. Ambas situaciones de carga pueden obtenerse controlando el alargamiento o la tensión aplicadas en la activación del arco.

Otra desventaja de los arcos tradicionales es que un pequeño error en la activación puede influenciar considerablemente la tensión aplicada. Esto se debe a sus elevadas características de deflexión en la carga. Los alambres de Ni-Ti SE, en cambio, pueden ser activados en un gran intervalo sin que cambie significativamente la magnitud de las tensiones transmitidas a los dientes. Dicho en otras palabras, en muchos casos con el uso de esta aleación los errores de activación no afectan negativamente al tratamiento.

Otro aspecto en el que el arco de Ni-Ti SE aventaja a las aleaciones tradicionales es la sencillez de la configuración del aparato de ortodoncia. Con el resto de aleaciones se suelen requerir complejos diseños (basados en la técnica de las asas) para bajar sus características de deflexión y, por lo tanto, hacer que para un determinado alargamiento la tensión aplicada sea menor. Con el Ni-Ti SE todo esto no hace falta, gracias a la meseta en el diagrama  $\sigma/\epsilon$  que se produce cuando la austenita se transforma a martensita inducida. Esta ausencia de las asas mejora de forma importante la comodidad de los pacientes, que no sufren la acción de los deasjustes de las asas.

En resumen, el uso de Ni-Ti SE reduce considerablemente el tiempo de sillón (ya no se requieren tantos ajustes periódicos) y consecuentemente el coste del tratamiento, así como incrementa su calidad y eficiencia. Además, las ventajas biológicas y mecánicas que presenta esta aleación hacen de ella muy superior a cualquier otra competidora tradicional. En los últimos años se ha seguido investigando en la línea de arcos ortodóncicos vestibulares superelásticos, especialmente con la aparición en el mercado del Ni-Ti-Cu SE, que mejora ciertos aspectos del Ni-Ti SE, tales como un aumento en la estabilidad de las temperaturas de transformación frente pequeñas variaciones de composición química y una reducción de la histéresis térmica. La aleación más novedosa en el uso de la terapia ortodóncica, también superelástica, es el Ti-Nb, menos estudiada pero muy prometedora.

### **2.2.3 UNA NUEVA ESTRATEGIA EN LA TERAPIA ORTODÓNCICA**

Desde hace algunos años, y solamente gracias a las propiedades de aleaciones como el Ni-Ti SE, se viene aplicando una nueva estrategia clínica en ortodoncia. Se trata de aplicar las fuerzas del tratamiento ortodóncico, que a medida que éste avanza deben variar, por la mediación de arcos de sección constante.

Tradicionalmente, la magnitud de las fuerzas ortodóncicas se controlaba variando la sección del arco empleado. Un pequeño cambio en la sección del alambre afecta de manera significativa a su rigidez; las secciones pequeñas se emplean para generar

ligeras fuerzas, mientras que las grandes se emplean para generar las fuerzas más severas (50-52).

El desarrollo de nuevas aleaciones con la posibilidad de variar el módulo de elasticidad ha facilitado la aplicación de arcos de sección constante, preferiblemente rectangular, para mantener el control del torque durante el tratamiento ortodóncico. Durante las distintas etapas del tratamiento, se irán introduciendo alambres con la misma sección, de manera que aquello que variará será el material, que en cada caso poseerá el apropiado módulo de elasticidad para alcanzar los deseables niveles de fuerza. Un bajo módulo se usará para situaciones que requieran bajas y continuas fuerzas, mientras que un material de elevado módulo se empleará en situaciones que requieran fuerzas mayores.

Las tensiones generadas por el Ni-Ti SE pueden ser fácilmente influenciadas de manera controlada por la variación en la composición química y/o por su historial termomecánico, especialmente con tratamientos térmicos. Esta característica permite al clínico controlar la magnitud de las fuerzas aplicadas a los dientes con el uso de una única aleación. En esencia, la práctica de esta filosofía de tratamiento requiere que distintas series de arcos de secciones similares con distintas composiciones en Ni y/o tratamientos térmicos, sea empleada para generar los niveles de fuerza deseados a lo largo de todas las fases de la terapia ortodóncica. Como ejemplo de lo que puede hacerse para variar las tensiones generadas por el Ni-Ti SE, véase la Fig. 4.1. Esta estrategia permite al ortodoncista sacar las máximas ventajas de las propiedades superelásticas del Ni-Ti durante todas las fases del tratamiento. Como ventaja añadida, el ortodoncista no está obligado a conocer y trabajar con distintos materiales, sino que se familiariza y conoce más a fondo una sola aleación.

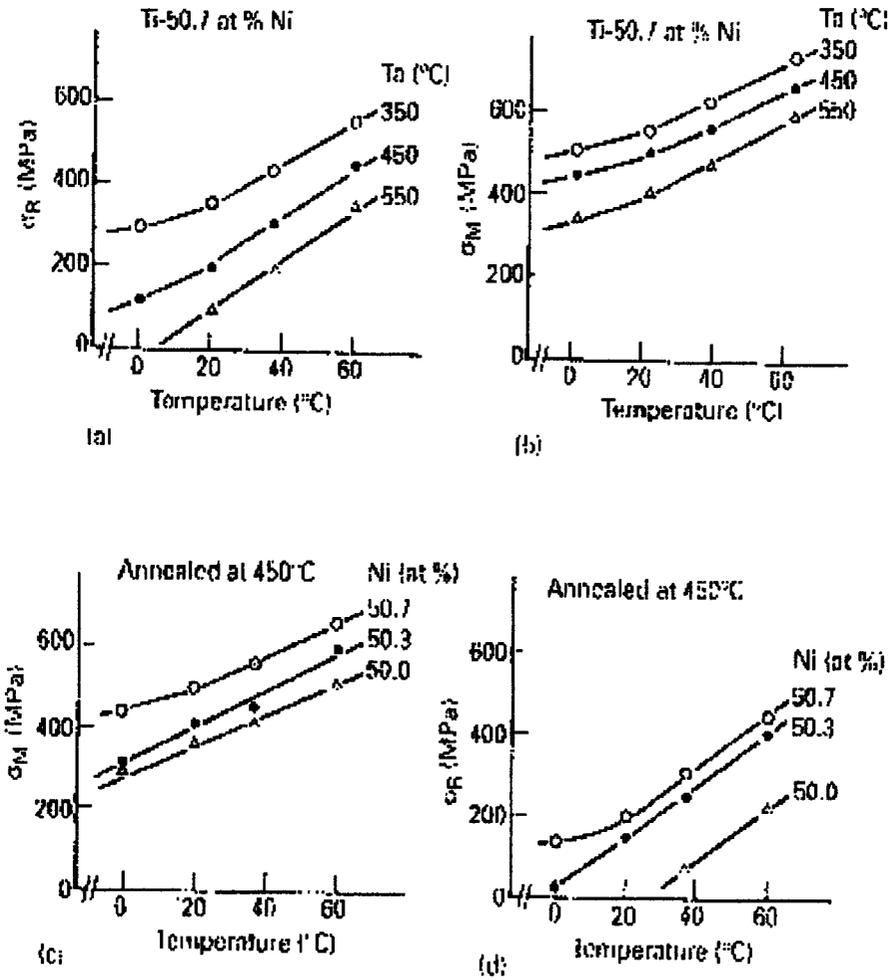


Figura 4.1: Las tensiones generadas por el Ni-Ti SE pueden ser afectadas por tratamiento térmico (véase (a) y (b) con diferentes temperaturas de tratamiento,  $T_a$ ) y composición química (véase (c) y (d), ambos recocidos a 450°C). En las figuras,  $\sigma_m$  es la tensión necesaria para inducir martensita y  $\sigma_r$  la de la inducción de la retransformación.

## 2.2.4 ARCOS VESTIBULARES Y MUELLES

A favor del uso del Ni-Ti SE en ortodoncia tenemos por un lado las propiedades mecánicas y las ventajas clínicas que de ellas se derivan (ver capítulos precedentes), y por el otro, la biocompatibilidad que se comentará más adelante. Como consecuencia, se opta por arcos vestibulares y linguales (el uso de estos últimos se ha generalizado más recientemente) fabricados de este material. Pero el desarrollo del Ni-Ti SE y su introducción en la ortodoncia no solamente concierne a los arcos; de hecho, los

muelles fabricados en Ni-Ti SE están ocupando un lugar privilegiado frente a sus competidores fabricados en otros materiales.

Desde los principios de la ortodoncia los muelles se han venido usando en su terapia para abrir o cerrar espacios. Hasta hace algunos años, se han venido fabricando de acero inoxidable y de aleaciones Cr-Co-Ni. Recientemente se han introducido los fabricados con Ni-Ti SE, los cuales aprovechan las grandes ventajas que ofrece la superelasticidad. Sus características mecánicas le hacen muy superior al acero inoxidable o a las aleaciones Cr-Co-Ni, tal como puede verse en la Fig. 5.1. Del mismo modo, la experiencia clínica demuestra una mayor eficiencia de los muelles de Ni-Ti SE en el movimiento dentario (53-56).

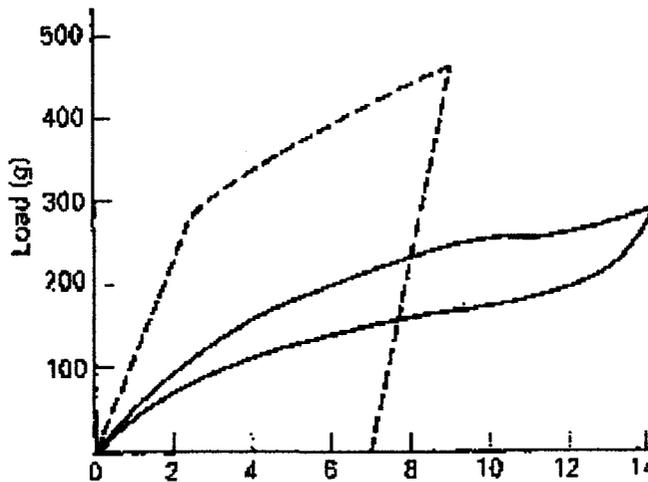


Figura 5.1: Características de deflexión de muelles de acero inoxidable y de Ni-Ti SE. Nótese que el muelle de acero inoxidable genera fuerzas demasiado altas y muestra una elevada deformación residual; en comparación, el muelle de Ni-Ti SE produce fuerzas relativamente constantes de baja magnitud y no presenta deformación residual.

### 2.2.5 BIOCMPATIBILIDAD

La Biocompatibilidad se podría interpretar como la aceptabilidad biológica y es el estudio de la interacción de los Biomateriales con los tejidos susceptibles de estar en contacto con ellos.

La aceptabilidad biológica podrá ser examinada en varios niveles de interacción:

1. La interacción entre el material y los tejidos.
2. la reacción resultante de la degradación del material
3. Factores mecánicos (elasticidad, tenacidad, etc...)

La interacción puede realizarse tanto del implante hacia el tejido como a la inversa. Cualquier riesgo biológico que pueda ser consecuencia de la utilización de biomateriales, depende de una serie de factores incluyendo el uso, frecuencia, duración de la exposición, cantidad o identidad de sustancias migradas al cuerpo humano así como la actividad biológica de dicha sustancia.

La utilización de nuevos materiales en clínica humana necesita de una evaluación preclínica indispensable, que incluye diferentes niveles:

- a) Caracterización físico-química, por la que se realizará el estudio de las características mecánicas, estáticas y dinámicas, del material a estudio, así como de su composición química.
- b) Evaluación biológica, que comprenderá el llamado, estudio de la biocompatibilidad.

Es importante conseguir que los materiales no se deterioren. Papel primordial en este deterioro, lo tiene la reacción tejido-biomaterial. Esta reacción es compleja, larga e impredecible. Esta respuesta frente a los biomateriales, no es muy diferente a lo que ocurre cuando se producen insultos a un tejido, como pudiera ser un traumatismo o una infección, la respuesta será diferente, según el tejido “agredido” (tejidos duros, tejido conectivo, sangre... etc)

La inmediata reacción ante cualquier lesión, es la inflamación. El tiempo de transición entre la inflamación y la reparación depende de la severidad de la lesión o injuria. La secuencia de eventos que ocurren ante cualquier agresión, será de

inflamación aguda, inflamación crónica y reparación, teniendo en cuenta que existe una relación entre ellos (56-60).

Las aleaciones de Ni-Ti en su estado martensítico trabajado en frío fueron introducidas en el campo de la ortodoncia alrededor de la mitad de los setenta. La aleación binaria de Ni-Ti SE no difiere significativamente en composición de esta aleación. En toda la literatura existente desde entonces hasta ahora no hay ni un solo referente a reacciones hipersensibles de un paciente frente al uso del Ni-Ti en el medio bucal.

Es más, diversos estudios *in vitro* e incluso *in vivo*, han demostrado que el Ni-Ti es tan biocompatible como los materiales tradicionalmente empleados en ortodoncia. Se han dado estudios basados en la implantación subcutánea más allá de nueve semanas en ratas sin que se hayan detectado diferencias en la respuesta inflamatoria comparado con acero inoxidable implantado durante el mismo período de tiempo. No se encuentra en la literatura ninguna contraindicación en el uso de arcos de Ni-Ti SE en pacientes sensibles al Ni. Sin embargo, no hay que excluir la necesidad de elaborar un completo historial médico del paciente por parte del ortodoncista y alertarlo de que una aleación que contiene Ni está siendo usada en su tratamiento (61-64).

## 2.2.6 LA DOBLE MEMORIA DE FORMA

Los arcos de ortodoncia de Ni-Ti SE presentan la propiedad de la doble memoria de forma, véase Fig. 6.1. Esto es el resultado directo del proceso de fabricación del arco; éste experimenta un ciclado térmico en el rango de temperaturas de transición en una condición forzada a fin de conseguir la forma deseada. A pesar de las precauciones que puedan tomarse, se produce la educación del material y el alambre muestra la doble memoria de forma.

Las tensiones de recuperación debidas al cambio de forma del arco son difíciles de cuantificar. Esto es básicamente debido a que el alambre está sujeto en muchos puntos, lo que convierte al sistema en estáticamente indeterminado. Sin embargo, las consecuencias deben ser muy pequeñas y no se han detectado a nivel clínico movimientos dentarios aberrantes atribuibles a esta causa. Cualquier cambio en la forma del arco en el aparato ortodóncico es temporal ya que la temperatura de la boca se estabiliza rápidamente después de la ingestión de comida caliente o fría, tal y como se ha discutido anteriormente (65-70).

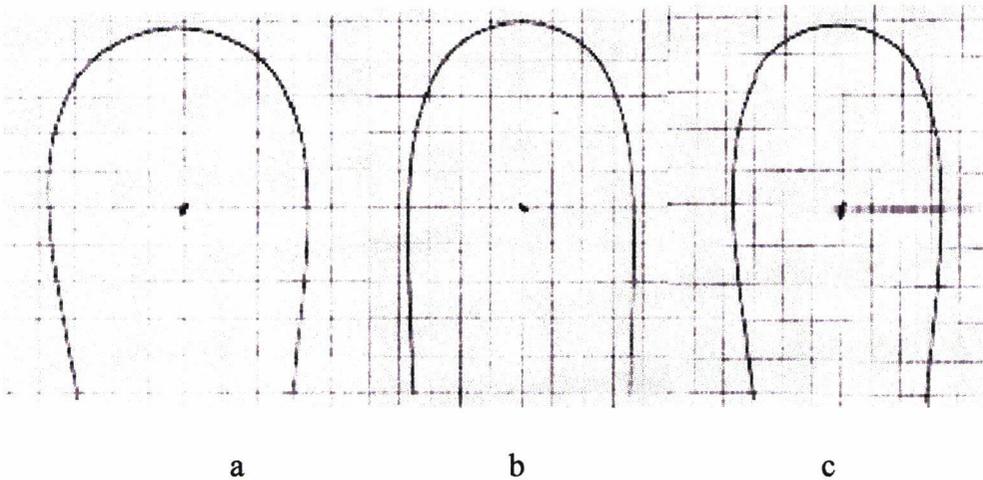


Figura 6.1: El efecto de doble memoria de forma mostrado por el Ni-Ti SE. (a) El arco ortodóncico a temperatura ambiente de 20°C, (b) el mismo arco a la temperatura de servicio, la temperatura de la boca, 37°C, y (c) el arco recobra la forma original cuando se le enfría a la temperatura ambiente (20°C). Nótese que los cambios de forma son mínimos.

### 2.2.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS ARCOS DE NI-TI SE

Cualquier esfuerzo dirigido a optimizar la mecanoterapia ortodóncica requiere que el aparato ortodóncico funcione de manera fiable y en condiciones repetibles en el uso clínico. Como un primer paso para conseguir estos objetivos, los fabricantes y las comunidades clínicas necesitarían desarrollar tanto especificaciones del producto como sus tolerancias de fabricación. Como segundo paso, el fabricante debería estar en condiciones de asegurar las especificaciones de su producto mediante controles de calidad. Finalmente, el ortodoncista debería usar los arcos de acuerdo con la guía operacional sugerida. Estas consideraciones adquieren todavía más importancia en las aleaciones de Ni-Ti SE debido a que pequeñas variaciones en el proceso de fabricación afectan de manera rotunda a las propiedades mecánicas que hacen de ellas tan importantes en el tratamiento ortodóncico. La composición en níquel, el contenido de oxígeno, el tratamiento térmico, la cantidad de trabajo en frío y la temperatura de deformación son algunos de los factores que pueden afectar drásticamente a las propiedades mecánicas a 37°C de la aleación de Ni-Ti SE.

La falta de estandarización en la industria con respecto a los productos ortodóncicos de Ni-Ti SE ha llevado a una gran variación en las características mecánicas en función del fabricante e incluso de la partida de fabricación. A continuación se discuten dos ejemplos para enfatizar la necesidad de la estandarización de productos de Ni-Ti SE (71-73).

En el primer ejemplo se muestran dos ensayos a tracción a la temperatura de 37°C de dos arcos de 0.46mm de diámetro. Estos dos alambres se seleccionaron entre distintas partidas del mismo fabricante. Las tensiones generadas por estos dos productos son diferentes, Fig. 7.1 (a), así como existe una significativa diferencia entre las temperaturas  $M_s$ , Fig. 7.1 (b), tal y como es de esperar de las diferencias en los ensayos a tracción.

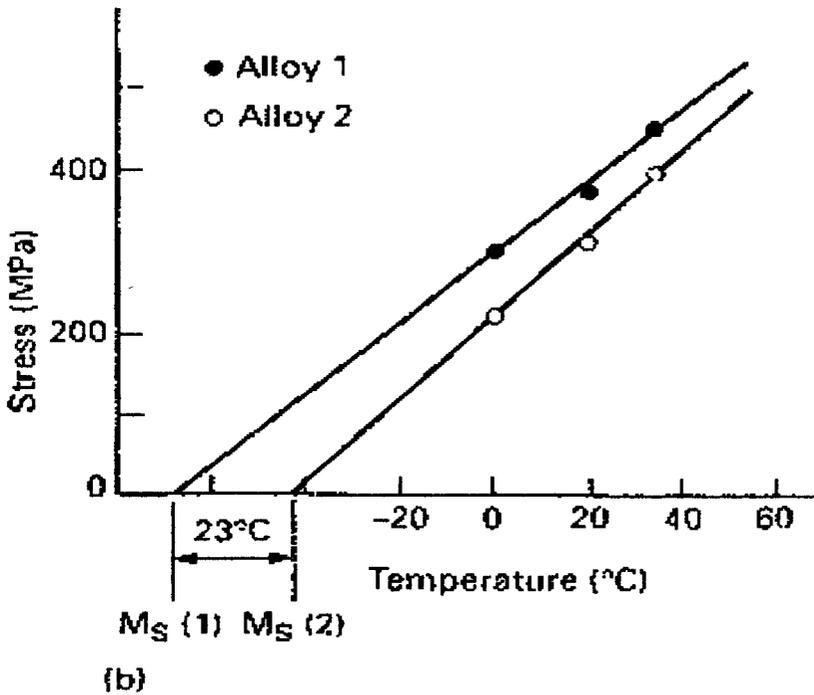
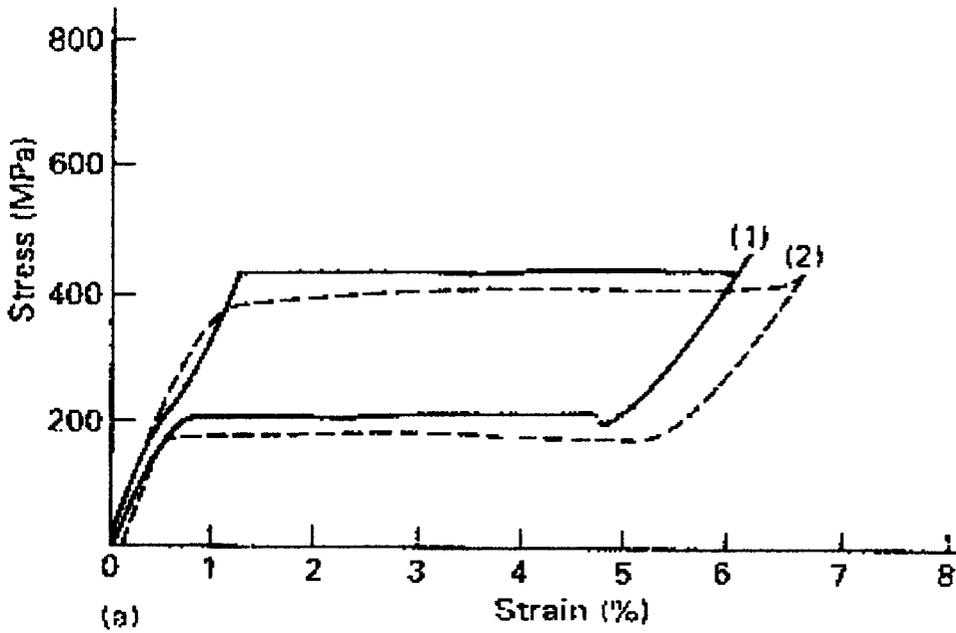


Figura 7.1: (a) Curva tensión/deformación de aleaciones Ni-Ti SE de 0.46mm de diámetro vendidas por el mismo fabricante. La diferencia en las tensiones de transformación es atribuible a la falta de tolerancias de fabricación. El gráfico en (b) muestra las diferencias existentes en la temperatura de  $M_S$  para los mismos alambres de (a).

En el segundo caso, las diferencias entre las propiedades mecánicas entre productos de Ni-Ti SE se aprecia todavía más. Las características de deflexión de alambres de 0.41mm de Ni-Ti SE vendidos por distintos fabricantes y ensayados en un test a flexión entre puntos puede verse en la Fig. 7.2.

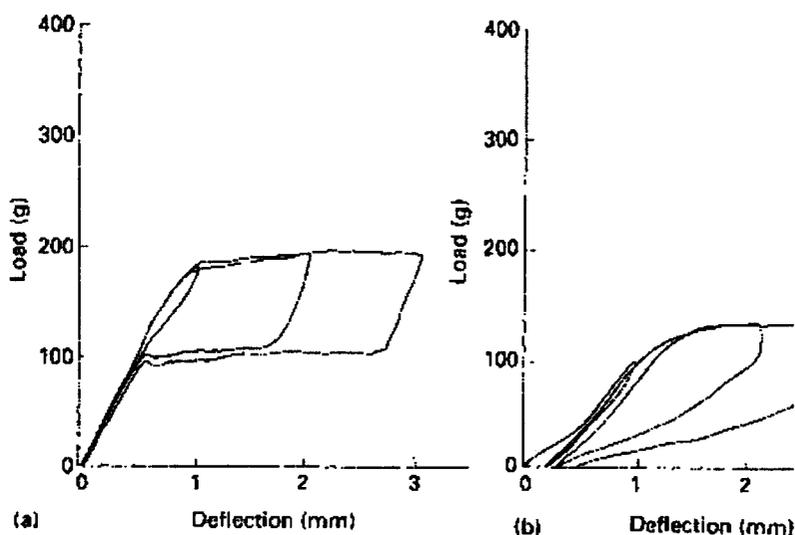


Figura 7.2: Características de deflexión de arcos de Ni-Ti SE vendidos por distintos fabricantes (ensayo a 37°C, diámetro del arco de 0.41mm, test de flexión entre 3 puntos). El alambre (a) muestra una superelasticidad ideal, mientras que el (b) no sólo no presenta superelasticidad ideal, sino que además tiene una considerable deformación residual.

Nótese que solamente el alambre (a) muestra superelasticidad a la temperatura bucal de 37°C. Este arco permitiría el sistema de fuerzas ideal y el movimiento dentario deseado. El alambre (b) no muestra superelasticidad transformacional, debido seguramente a que se da deformación por deslizamiento como resultado de unas bajas tensiones para que este fenómeno ocurra. Este alambre muestra también una deformación residual muy grande a la temperatura de la boca. La temperatura  $M_s$  es muy sensible a cualquier variación en el proceso de fabricación, aunque debería ser empleada como referencia en la estandarización del producto y en la asunción de las tolerancias en su fabricación.

Es importante definir las características de los productos de Ni-Ti SE a 37°C, la temperatura de servicio, y no a temperatura ambiente como suele hacerse. Esto es de

vital importancia porque la temperatura afecta drásticamente las tensiones generadas por las aleaciones Ni-Ti SE por encima de  $M_s$ .

La pendiente de la tensión en función de la temperatura, ver Figura 7.3, es de especial interés para un ortodoncista que trabaje con Ni-Ti SE. Un elevado valor de dicha pendiente significa la generación de grandes fuerzas como respuesta a pequeñas variaciones en la temperatura de deformación. Estas tensiones pueden llegar a superar el umbral del dolor y causar un gran incomodidad en el paciente. Además, tales tensiones, a pesar de su naturaleza transitoria, pueden causar necrosis celular y un retardo en el movimiento dentario (74-82).

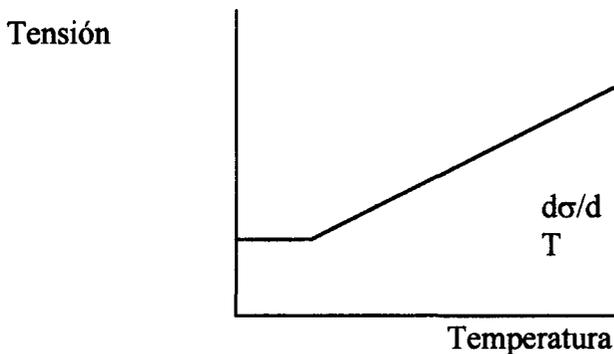


Figura 7.3. Diagrama esquemático mostrando la relación lineal entre las tensiones de transformación y la temperatura de ensayo.  $d\sigma/dT$  es la pendiente de la tensión con la temperatura de deformación.

## **2.3 FRICCION Y DESGASTE.**

### **2.3.1 INTRODUCCION.**

Las fuerzas de fricción son de gran importancia en la Mecánica al permitir la transmisión de movimiento y pares de fuerza entre piezas en contacto. Aunque son conocidas desde antiguo no lo es tanto su naturaleza, por lo que la predicción de su magnitud es todavía básicamente empírica. A diferencia de otros tipos de esfuerzos aplicados en elementos mecánicos, las fuerzas de fricción dependen de la naturaleza y estado de las partes frotantes. Es decir, para unas mismas condiciones de entorno (temperatura, velocidad relativa, carga aplicada) las fuerzas de fricción existentes dependen del par frotante y basta que varíe uno de ellos, para que también ellas lo hagan. Por todo ello el conocimiento de las fuerzas de fricción es más un problema de ciencia de materiales que mecánico.

La importancia industrial del desgaste es enorme, comparable a la de otros mecanismos de fallo como fractura frágil, fatiga y corrosión. El desgaste es consecuencia de la fricción y, por lo tanto puede aparecer en la superficie de aquellas piezas en contacto y en movimiento respecto a otras. Elementos tales como: engranajes, cojinetes, prótesis articulares (cadera, rodilla...), así como los alambres de ortodoncia con los brackets, pudiendo deteriorarse por desgaste y producir el fallo del conjunto mecánico en el que están integrados (83).

El conocimiento básico del desgaste está todavía apreciablemente atrasado con respecto al que se tiene de otros mecanismos de fallo mecánico. Aunque en los últimos años se han realizado avances sustanciales, las técnicas de predicción de vida no han alcanzado el desarrollo que permita su utilización como herramientas fiables de diseño. Esto es debido a que el desgaste no es un proceso sencillo; factores tan variados como temperatura, atmósfera corrosiva, velocidad de las partes en contacto, tipo y magnitud de las cargas aplicadas, acabado superficial, lubricación etc., afectan y alteran de forma dramática el tipo de desgaste que puede tener lugar en cada caso (83-85).

### 2.3.2 LA FRICCIÓN.

Las fuerzas de fricción se producen cuando existe un movimiento relativo entre dos piezas en contacto bajo la aplicación de una carga, que puede incluso ser el propio peso de una de ellas. La fuerza de fricción generada se opone al movimiento entre las dos piezas y es, por tanto, una cizalladura actuando sobre la intercara de contacto.

Esta fuerza de fricción es conocida desde antiguo y en su expresión más clásica responde a la fórmula:

$$F = \mu L \quad (3.1)$$

en donde:

F fuerza de fricción.

L carga aplicada.

$\mu$  coeficiente de fricción.

Un criterio clásico en la fricción (criterio de Amonton) establece que  $\mu$  es independiente de la carga L. Esto, en realidad, sólo es así para cargas intermedias y bajas; cuando L supera un cierto valor  $\mu$  normalmente disminuye tal como se muestra en la Figura 3.1

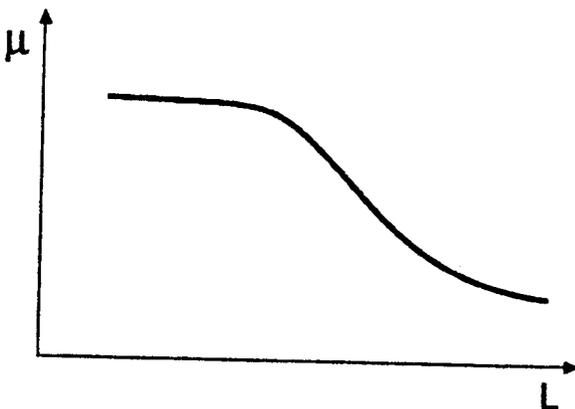


Figura 3.1. Variación del coeficiente de fricción con la carga aplicada

Aunque existen muy diversas aproximaciones para tratar de hallar una expresión de  $\mu$ , parecen ser las basadas en criterios energéticos las que mejor describen el fenómeno.

Cosideremos dos piezas en movimiento relativo con velocidad  $v$  (Figura 3.2), entre las que hay aplicada una carga  $L$ . Supongamos, por el momento que una de las piezas tiene mucha mayor dureza que la otra ( $H_1 \gg H_2$ ). El desplazamiento de la pieza más dura contra la blanda, producirá una deformación plástica de esta última desde su superficie hasta el interior, afectando una profundidad  $t$  que dependerá de la carga aplicada y del desplazamiento total realizado.

En la Figura 3.2 se representa este fenómeno mediante la deformación que sufriría una "línea testigo" dibujada en una sección de la pieza blanda. Se pueda afirmar que la deformación no es homogénea en todo el espesor  $t$ , sino que disminuye gradualmente desde la superficie en donde actúa la fuerza de fricción  $F$ , responsable de la deformación.

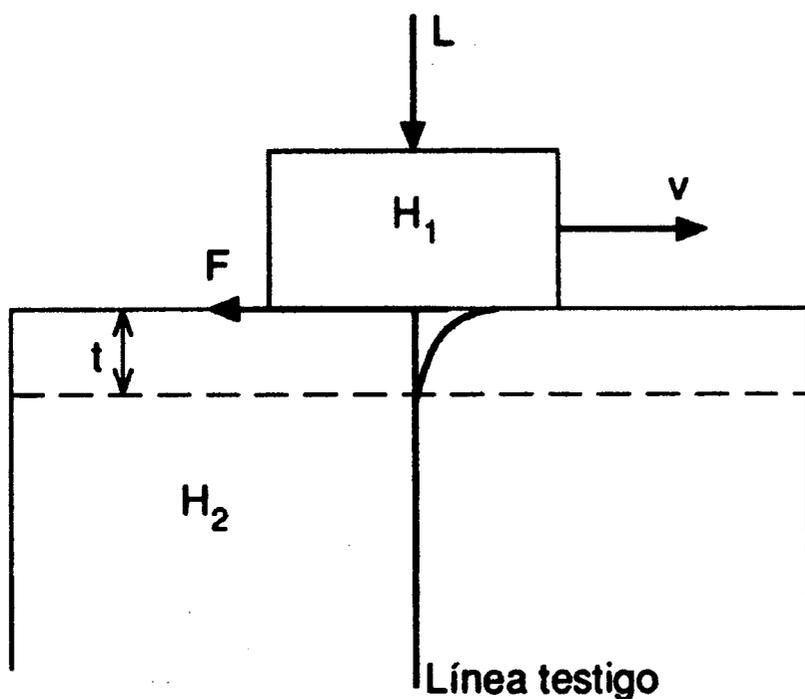


Figura 3.2. Representación gráfica del esquema de desgaste adhesivo que se puede producir entre el alambre de ortodoncia y el braqueto.

El trabajo realizado por la fricción al desplazarse una pieza sobre la otra una distancia  $dx$ , debe ser igual a la energía de deformación plástica en la supcapa. Es decir:

$$F \, dx = V \, \tau \, \gamma \quad (3.2)$$

en donde

$V$  volumen de material afectado por la deformación.

$\tau$  tensión de cizalladura promedio en la subcapa.

$\gamma$  tensión de deformación promedio en la subcapa.

El volumen  $V$  viene dado por:

$$V = w \, t \, dx \quad (3.3)$$

en donde:

$w$  anchura del área de contacto entre las dos piezas.

Sustituyendo (3.3) en (3.2)

$$F = \tau \, \gamma \, w \, t \quad (3.4)$$

igualando esta expresión a la clásica de la fuerza de fricción (3.1), resulta:

$$F = w \, t \, \gamma \, \tau / L \quad (3.5)$$

Se deduce de esta fórmula que el coeficiente de fricción depende de la naturaleza y estadio del material a través de los parámetros  $\tau$  y  $\gamma$ , es decir de su curva esfuerzo-deformación.

Para que sea independiente de la carga aplicada  $L$ , debe cumplirse que,

$$w \propto L^{-1/2} \quad \text{y} \quad t \propto L^{1/2}$$

El que la anchura de contacto  $w$  varíe con  $L$  se debe a que las superficies no son perfectamente lisas, siendo por tanto, el área real de contacto menor que la teórica de la pieza. Cuando  $L$  se hace suficientemente grande, ambas áreas tienden a igualarse, los campos de deformaciones plásticas debajo de las irregularidades superficiales se solapan, y en consecuencia la variación de  $w$  con  $L$ , será cada vez más lenta. El coeficiente  $\mu$  mostrará el comportamiento indicado en la Figura 3.1.

En el caso que las dos piezas tuvieran durezas similares, la deformación plástica producida por la fricción se repartirá entre ellos, por lo que la expresión (3.5) debe incluir la contribución de ambas (83-87).

$$\mu = w_1 t_1 \gamma_1 \tau_1 / L + w_2 t_2 \gamma_2 \tau_2 / L \quad (3.6)$$

De igual forma si existen otros materiales interpuestos entre las dos superficies, por ejemplo películas superficiales de óxidos, habrá que añadir su contribución en la expresión (3.6) mediante nuevos sumandos similares a los anteriores. De aquí la importancia del estado superficial en la determinación de las fuerzas de fricción. Como se verá más adelante, este mismo hecho explica el bajo coeficiente de fricción cuando se aplican lubricantes (88-92)

### 2.3.3 TIPOS DE DESGASTE.

El desgaste se puede definir como el cambio dimensional no deseado, producido por la eliminación gradual de materia de las superficies en contacto y en movimiento relativo.

En la literatura se encuentran citados numeros tipos distintos de desgaste, entre los que cabe citar los siguientes: adhesivo, abrasivo, fatiga superficial, corrosivo, erosión y cavitación. De todos ellos son quizás los tres primeros los de mayor importancia básica e industrial.

El desgaste adhesivo es el que tiene lugar entre superficies en deslizamiento. El abrasivo es el producido por partículas sueltas atrapadas entre las superficies en movimiento.

Finalmente, el desgaste por fatiga superficial tiene lugar entre superficies animadas de un movimiento de rodadura.

La complejidad del fenómeno desgaste viene aumentada por el hecho de que en la práctica, los distintos tipos no actúan aislados, sino que puede haber varios de ellos actuando simultáneamente. El movimiento entre dos engranajes es en parte rodadura y en parte deslizamiento, por otra parte las partículas desprendidas actuarán de forma abrasiva.

#### **2.3.4 PREVENCIÓN DEL DESGASTE.**

Dos son los sistemas utilizados para prevenir el desgaste de componentes y piezas: la lubricación y el endurecimiento superficial.

La lubricación se basa en interponer entre las dos superficies frotantes una capa de un material con una resistencia a la cizalladura  $\tau$  muy baja, de esta forma la deformación plástica de las superficies se evita al ser absorbida por la capa de lubricante. El coeficiente de fricción tiene ahora una expresión del tipo:

$$\mu = w \ t \ \tau_L \ \gamma_L / L \quad (6.6)$$

en el que  $t$  es espesor de la capa de lubricante interpuesta. Aunque  $\gamma_L$  sea grande viene compensado por el bajo valor de  $\tau_L$ , por lo que  $\mu$  es pequeño.

Existen dos grandes familias de lubricantes, los sólidos y los líquidos. Los lubricantes sólidos, tipo fosfatos o disulfuro de molibdeno, juegan un papel primordial en las etapas iniciales del desgaste, acortando la duración del transitorio de desgaste rápido, asegurando el establecimiento del estado estacionario de desgaste suave. Los lubricantes sólidos acaban desapareciendo y deben por tanto, estar suplementados por otros sistemas de prevención del desgaste.

La efectividad de los lubricantes líquidos (por ejemplo, aceites, suspensiones de gráfito), depende de su capacidad de mantener la separación entre las superficies metálicas. En consecuencia, factores como la viscosidad son determinantes de la utilización correcta de un lubricante líquido.

Las presiones en juego, pueden llegar a ser tan elevadas que se produzca la rotura de la película de lubricante. En estos casos, el lubricante acumulado en los valles de las irregularidades superficiales actúa como un cojín, que disminuye las presiones entre las superficies metálicas y como un refrigerante que evita que se alcancen altas temperaturas superficiales.

El endurecimiento superficial mejora la resistencia al desgaste adhesivo, como se puede deducir de las expresiones anteriores. Los tratamientos termoquímicos como cementación, carbonitruración, nitruración, son los utilizados para endurecer la superficie externa de las piezas que se desean proteger.

Otro procedimiento de este tipo es depositación de capas duras del tipo de nitruros, carburos, óxidos sobre las piezas. Los procedimientos utilizados son de desarrollo reciente (Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD) o Plasma spray), cuya explicación detallada cae fuera del contenido de este texto.

**.III.MATERIAL Y  
METODOS EXPERIMENTALES**

### 3 MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAL OBJETO DE LOS EXPERIMENTOS

El material objeto de los experimentos fue níquel-titanio en la composición química que muestra la Tabla 3.1. Esta composición apunta la posibilidad de aprovechar propiedades superelásticas, con  $M_s$  alrededor de la temperatura ambiente.

	Ni	Ti
% en peso	55.9	44.1
% atómico	50.8	49.2

Tabla 3.1: Composición química del material empleado en los experimentos

Se trabajó directamente con arcos de ortodoncia comerciales de sección circular (diámetro 0.018", o sea 0.4572mm), Fig. 3.1, suministrados por la firma ORMCO®-KALMA. Fue necesario emplear distintas partidas de fabricación de alambres. Sin embargo, y como se verá más adelante, se constató la homogeneidad de las propiedades de alambres de diferentes partidas, por lo que puede asegurarse que no se introdujo confusión o sesgo en los resultados.

Los arcos se fabrican según un procedimiento confidencial, pero es previsible que después del trefilado se les aplique un recocido a temperaturas superiores a la de recristalización (situadas por encima de los 700°C), seguido de la conformación, sumida en un proceso de ciclado térmico alrededor del rango de temperaturas de transformación deseadas. Como se comprobará más adelante con la determinación de las temperaturas de transformación del material en estado de recepción, la martensita y la austenita son las fases presentes a temperatura ambiente, mientras que a 37°C los alambres son austeníticos.

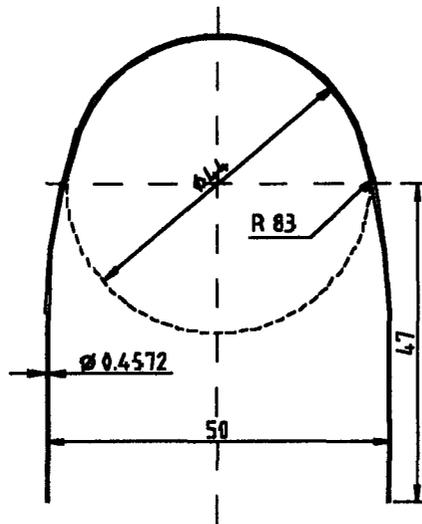


Figura 3.1: Plano del modelo de arco de ortodoncia empleado en los experimentos.

### 3.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Una vez escogida la nitruración gaseosa como método de optimización superficial, se planteó la necesidad de diseñar una estrategia experimental que permitiese, en primer lugar, cuantificar la mejora en las propiedades superficiales y comprobar el mantenimiento de las propiedades superelásticas después de someter el alambre al tratamiento, y en segundo lugar, ajustar las variables que controlan el proceso para elegir un tratamiento óptimo como compromiso entre la optimización superficial y el mantenimiento de las propiedades superelásticas.

Como respuesta a los dos requerimientos se pensó en realizar distintos tratamientos de nitruración variando las variables que controlan el proceso, así como se elaboró un plan de experimentos, determinaciones y análisis, que se expondrán a continuación.

Las variables principales que controlan el proceso son:

- (a) **Tiempo de permanencia en el horno**
- (b) **Temperatura del horno**

Tal y como se realizaron las nitruraciones, con el gas circulando durante todo el tratamiento, existe una tercera variable a tener en cuenta:

**(c) Flujo de nitrógeno**

No obstante, ésta es una variable muy poco determinante ya que la presión de gas en el interior del horno es superior a la atmosférica, y por pequeño que sea el flujo, la cantidad de  $N_2$  por unidad de tiempo es mayor que aquella máxima que pudiera consumir la totalidad de la superficie del alambre a tratar. Por lo tanto, y para no complicar de manera previsiblemente innecesaria el estudio, el valor del flujo se mantuvo constante.

Existe aún una cuarta variable no relacionada directamente con el método de nitruración, pero importantísima en el conjunto global del proceso, más teniendo en cuenta que nos encontramos ante aleaciones con memoria de forma, que son extremadamente sensibles al historial termomecánico:

**(d) Método de extracción (temple, y su tipología, o bien enfriamiento en horno)**

Inicialmente se plantearon los experimentos pensando en efectuar siempre un temple en agua a temperatura ambiente después del tratamiento de nitruración. Sin embargo, a medida que se obtuvieron resultados y, a fin de asegurar el mantenimiento de las propiedades superelásticas, tal y como se verá más adelante, se constató la necesidad de llevar también a cabo experimentos dejando enfriar las muestras en el horno y con la atmósfera controlada.

Los niveles escogidos para las variables fueron los siguientes, Tabla 3.2:

	<b>Métodos de extracción</b>	
	Temple en agua a 20°C	Enfriamiento en horno
<b>Tiempo de permanencia</b>	15, 30, 45 y 60 minutos	3, 5, 10 y 20 minutos
<b>Temperatura del horno</b>	800, 900 y 1000°C	800, 900°C y 1000°C
<b>Flujo de <math>N_2</math></b>	2.5 l/min	2.5 l/min

Tabla 3.2: Niveles escogidos de las variables que controlan el proceso.

Los tiempos y temperaturas se han escogido de acuerdo con experiencias anteriores en la nitruración de titanio y la aleación Ti-6Al-4V. Todas las temperaturas son superiores a la de recristalización (situada alrededor de 700°C), y las fases presentes son siempre cúbicas centradas en el cuerpo, con lo que la difusión de nitrógeno se ve favorecida. Los tiempos de permanencia para las muestras enfriadas en horno se escogieron menores, ya que el tiempo efectivo de nitruración es mayor (mientras se enfrían, las muestras siguen en atmósfera de nitrógeno), y se entienden como los tiempos transcurridos desde la introducción en el horno hasta la regulación del termostato a temperatura ambiente.

El número de casos totales es 24 (3 temperaturas  $\times$  4 tiempos  $\times$  2 métodos de extracción). No obstante, es importante mencionar que las nitruraciones fueron replicadas un mínimo de dos veces, de manera que se destinaron a ensayos y análisis distintos, algunos de ellos destructivos con la muestra y otros afectándola de manera tal que hubiera introducido confusión emplear de nuevo dicha muestra. Por las estables características de control del proceso, el autor no cree que se haya introducido sesgo al comparar distintas propiedades de un mismo caso a partir de dos réplicas distintas.

Se hace muy complejo y hasta cierto punto inútil aplicar un diseño factorial de experimentos ya que, además de la complejidad en los niveles, la respuesta que se quiere medir no es única (de hecho se quiere llegar a un compromiso entre la optimización superficial y el mantenimiento de las propiedades superelásticas, ambos aspectos controlados por múltiples respuestas). Tampoco serían aplicables métodos de análisis de la varianza porque cada una de las respuestas distintas no tiene réplicas de un mismo caso. En cambio, no sería descartable la aplicación de una estrategia secuencial en la realización de los experimentos. Esta consiste en dedicar inicialmente unos pocos recursos para experimentar en un rango generoso de niveles; posteriormente, se intensifica la experimentación allí donde los resultados preliminares varían más y se hacen más difíciles de interpretar.

En cuanto a las respuestas a las que nos referíamos, se propuso y se llevaron a cabo los ensayos, determinaciones y análisis, cuyo protocolo y metodología se detallan a continuación.

### 3.3 MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 NITRURACIONES

Las nitruraciones gaseosas se realizaron sin previa preparación de la muestra, tal y como llega el material al ortodoncista. Se emplearon alambres de entre 30 y 50mm de largo cortados directamente de arcos recién desempaquetados, con lo que, como puede suponerse, la superficie de los alambres a tratar está absolutamente limpia y desengrasada.

Se empleó nitrógeno gaseoso de alta pureza, cuyas características resume la Tabla 3.3:

<b>Nitrógeno Comercial 5.0 purísimo</b>
$O_2 \leq 3 \text{ ppm}$
$C_nH_m \leq 0.12 \text{ ppm}$
$H_2O \leq 5 \text{ ppm}$

Tabla 3.3: Especificaciones del suministrador del nitrógeno gaseoso de alta pureza.

El gas se hizo circular por el tubo de alúmina de un horno tubular capaz de alcanzar los 1300°C. El gas se condujo a través de tubos flexibles de plástico hasta los tapones en la entrada y salida del tubo. Todas las uniones se aseguraron con teflón en cinta para garantizar la estanqueidad. Es muy importante que en la atmósfera del horno no entre aire a fin de evitar la oxidación favorecida por las altas temperaturas. Finalmente, el  $N_2$  fue a parar a un recipiente lleno de agua, de manera que se pudo asegurar que la presión en el tubo fuera superior a la atmosférica mediante la comprobación visual del burbujeo. El valor del flujo fue regulado con una llave situada la salida de la botella de gas y controlado con un caudalímetro. La disposición experimental se muestra en la Fig. 3.2.

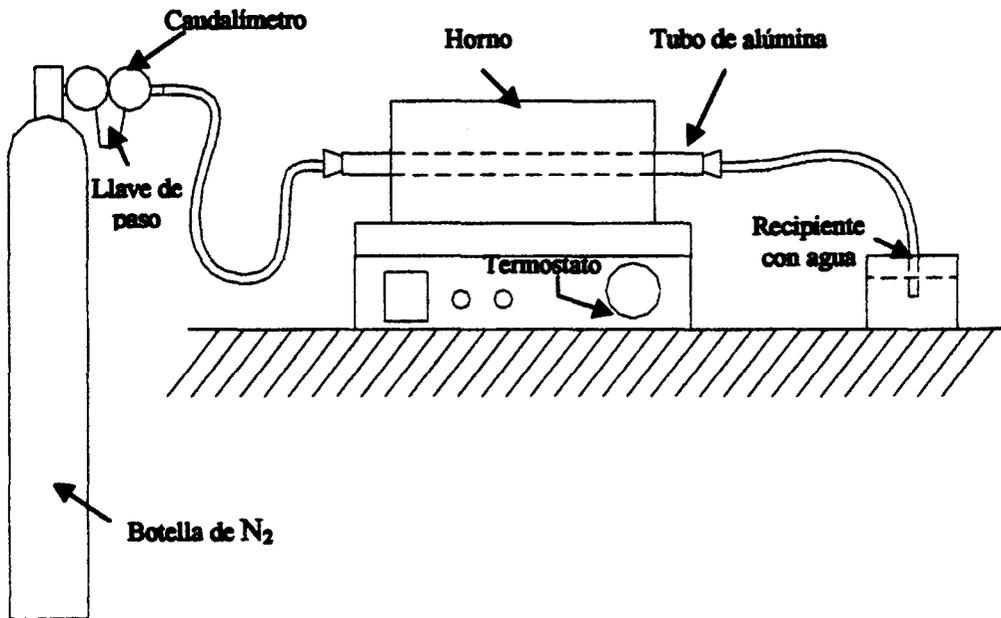


Figura 3.2: Disposición experimental de las nitruraciones.

El protocolo seguido fue el siguiente:

- (1) Disposición del tubo y tapón de entrada asegurados con teflón en cinta.
- (2) Conexión del horno y programación de la temperatura del tratamiento.
- (3) Disposición de una naveta cerámica portamuestras en el extremo de salida del horno (así se aprovecha el período de calentamiento del horno para eliminar posibles presencias de vapor de agua).
- (4) Con el horno a la temperatura deseada, hacer circular un flujo de nitrógeno de 5 l/min durante 1 min a fin de sustituir la atmósfera de aire por la de nitrógeno.

- (5) Con la ayuda de unas pinzas, extracción de la naveta del extremo del horno y colocación de la muestra. Con una vara metálica, disposición de la naveta en el centro del horno.
- (6) Colocar y asegurar el tapón y tubos de salida hasta el recipiente con agua.
- (7) Regular el flujo de  $N_2$  a 2.5 l/min y poner en marcha el cronómetro.
- (8) Mientras dure el tratamiento, comprobación periódica del flujo y burbujeo.
- (9) Al transcurrir el tiempo de tratamiento:
  - (9.1) Si se trata de un caso de temple en agua a temperatura ambiente, aumento del flujo de nitrógeno a 5 l/min (para evitar la entrada de aire) y extracción de la naveta con la muestra e inmediato temple en el agua del recipiente.
  - (9.2) Si se trata de un enfriamiento en horno, programación del termostato del horno a  $0^\circ C$  y continuar con la comprobación del flujo y burbujeo. Extracción a temperatura ambiente, normalmente realizada al cabo de unas 10 horas transcurridas desde la programación del termostato a  $0^\circ C$ .

En este último caso de muestras dejadas enfriar en horno, es importante conocer la velocidad de enfriamiento que experimenta la muestra. Debe tenerse en consideración el tiempo que la muestra está enfriándose pero a temperaturas lo suficientemente altas como para que siga dándose la difusión de nitrógeno en el sustrato. En este sentido, se recogió la evolución de la temperatura del horno con muestra en su interior durante el enfriamiento, Fig. 3.3. Se ha constatado una repetibilidad muy exacta de esta curva para todos los casos.

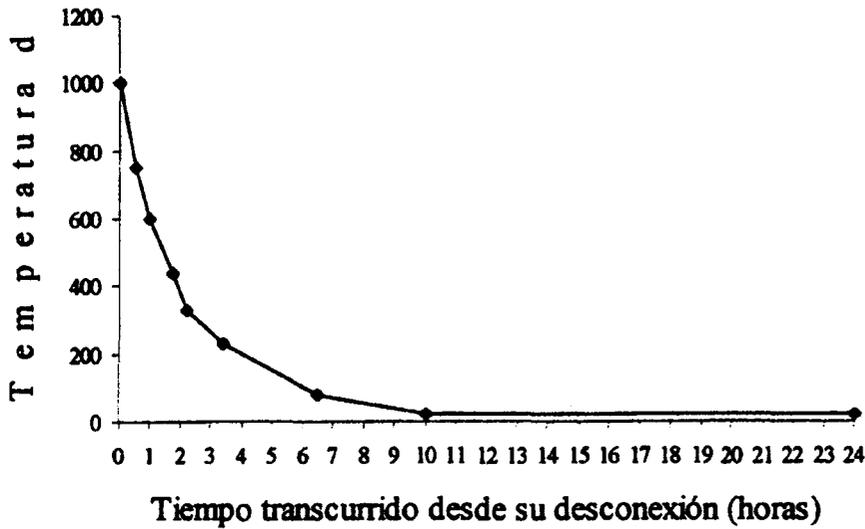


Figura 3.3: Evolución de la temperatura en el enfriamiento del horno.

Finalmente, debe mencionarse que tuvieron que repetirse algunas nitruraciones bajo la evidencia de contaminación en la atmósfera del horno al llevar a cabo el análisis de los resultados, a pesar de que, como ya se ha comentado, se tomaron especiales precauciones para evitar la oxidación.

### 3.3.2 DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN Y MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

Se realizaron análisis calorimétricos DSC (*Differential scanning calorimetry*) para la obtención de las temperaturas de transformación ( $A_S$ ,  $A_F$ ,  $M_S$ ,  $M_F$ ) tanto de las muestras tratadas como del material en estado de recepción. Este es el método más empleado de caracterización de las aleaciones con memoria de forma junto con las medidas de resistencia eléctrica.

Este método se basa en detectar el flujo de calor durante las transformaciones, ya que la transformación de austenita a martensita es exotérmica y la retransformación endotérmica. El DSC, como su nombre indica, da la respuesta del sistema (termograma)

de acuerdo con una comparación diferencial. Se consigue el termograma gracias a la fuerza electromotriz de Seebeck asociada con la diferencia de temperaturas entre la muestra de estudio y una muestra patrón de referencia. La muestra de referencia es totalmente inerte en el rango de temperaturas de trabajo, en el que las dos muestras son calentadas y enfriadas de manera controlada. Finalmente se grafica el flujo de calor en función de la temperatura, con lo que se obtiene un gráfico similar a la Fig. 3.4.

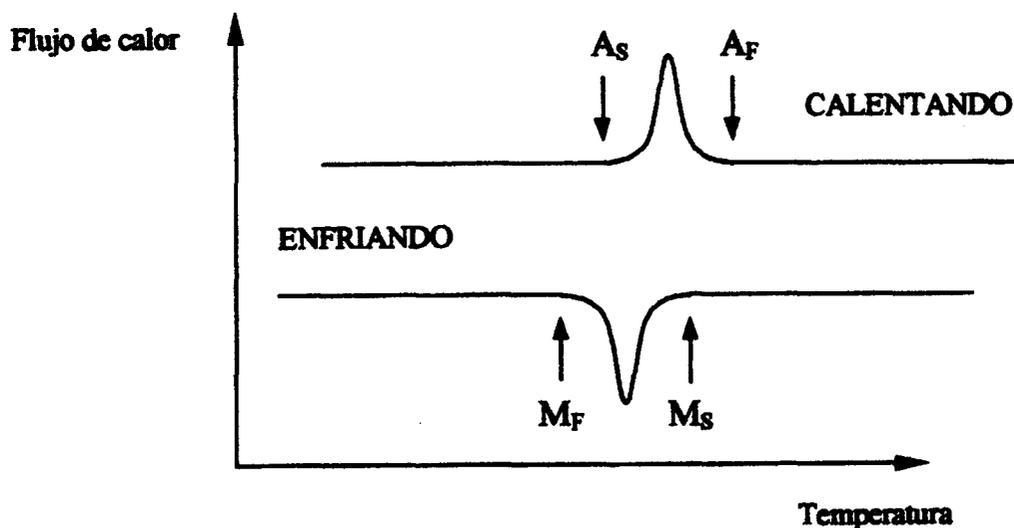


Figura 3.4: Resultado de un termograma proporcionado por DSC, empleado en la determinación de las cuatro temperaturas características de la transformación.

Los picos de flujo de calor representan el punto álgido de la transformación en un sentido u otro, por lo que el inicio y fin de los mismos significan el inicio y fin respectivamente de una fase u otra, en función de si estamos calentando o enfriando. De los termogramas calorimétricos pueden ser obtenidas las temperaturas de transformación, la entalpía y la entropía involucradas, el ciclo de histéresis y si el sistema es lo suficientemente sensible, una evaluación de la dinámica de la transformación.

En este proyecto, el equipo empleado para los ensayos DSC fue un UNIVERSAL V1.9D TA INSTRUMENTS, y la velocidad de enfriamiento/calentamiento empleada de 10°C/min en un rango de -50°C a +50°C. Este aparato también es capaz de proporcionar el valor del calor intercambiado durante las transformaciones por unidad de masa, o sea las entalpías de transformación,  $\Delta H_{\beta \rightarrow M}$ , y retransformación,  $\Delta H_{M \rightarrow \beta}$  (éstas coinciden

con las áreas de los picos). Los termogramas y todos los datos fueron almacenados en soporte informático. Para disponer de la suficiente masa necesaria para los experimentos y garantizar su cabida en el pequeño crisol sometido a la calorimetría, tuvo que cortarse en forma de virutas muy finas los alambres. Se sabe que este hecho no afectó a las temperaturas de transformación porque los valores de dichas temperaturas encontrados para el material en estado de recepción coincidieron con los valores esperables y asegurados por el fabricante.

### **3.3.3 ENSAYOS DE TRACCIÓN**

El arco ortodóncico trabaja sobre todo a flexión, en menor medida a torsión y esfuerzo axil. Sin embargo, se efectuaron ensayos tensión-deformación de tracción tanto a temperatura ambiente de 20°C como a la temperatura corporal de 37°C de las muestras sin tratar y de las tratadas. A modo comparativo, el ensayo de tracción es perfectamente válido y permite caracterizar la superelasticidad transformacional. De hecho, estos ensayos son imprescindibles para la determinación de las propiedades de superelasticidad y sus parámetros asociados a una temperatura dada. Todo lo que se diga en este apartado es también válido para los ensayos de degradación frente al número de ciclos mecánicos a tracción, estudio que se realizó con el caso de nitruración escogido como óptimo.

Llegados a este punto, hay que mencionar que la temperatura de servicio de los alambres se ha asumido a 37°C (la temperatura corporal), pero en realidad ésta no tiene porqué ser la real debido a los efectos de cavidad aislante de la boca y sus efectos de convección con el aire. Sin embargo, se ha tomado este valor a falta de uno que pueda ser asumido como cierto y constante (la boca está sometida a cambios de temperatura debido a la ingestión de comida y fluidos, así como a la apertura o cierre).

El equipo empleado en este proyecto fue una máquina electromecánica MTS-ADAMEL LHOMARGY con una célula de carga de 10kN. El alambre fue fijado a una longitud de 20mm y una velocidad de mordazas de 1mm/min. A modo de una estrategia que permitiera comparar todos los casos, se escogió cargar hasta un alargamiento del 5% y

descargar hasta una deformación nula. Esta elección es perfectamente válida para la caracterización de la superelasticidad. En los ensayos a temperatura corporal se lograron los 37°C calentando con flujo de aire caliente una cámara aislante situada entre mordazas y controlando la temperatura del alambre con un termopar PM-100. En la Fig. 3.5 puede verse un esquema de la disposición experimental.

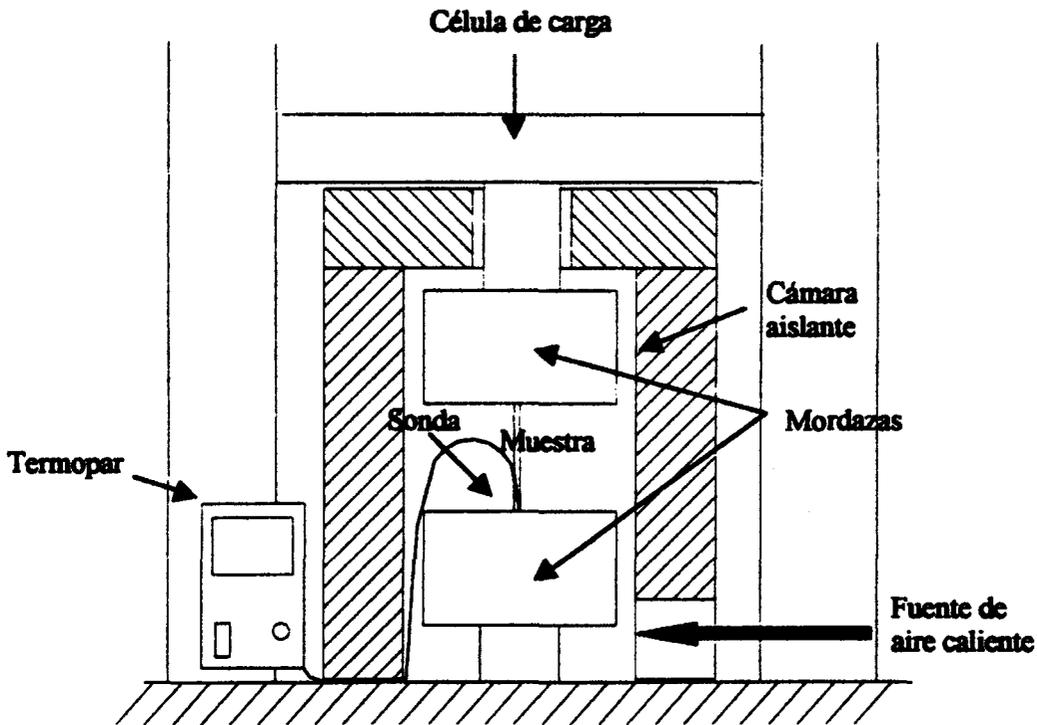


Figura 3.5: Esquema de la disposición experimental en los ensayos a 37°C.

Todas las curvas tensión-deformación fueron almacenadas en soporte informático gracias al software AUTOTRACK, con un periodo de adquisición de datos de 500ms, y un programa traductor Anexus.

### 3.3.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

La observación al microscopio óptico se consideró necesaria para la caracterización de las fases presentes, así como para detectar la posible existencia de una capa superficial formada con la nitruración.

Se cortaron las muestras con una máquina de corte de disco de diamante ISOMET M-4 a baja velocidad y con elevado flujo de lubricante para evitar modificaciones a la microestructura. Se prepararon encastando en baquelita trozos de alambre tratados y sin tratar de unos 15mm de longitud. Se empleó una encastadora BUEHLER LTD. SPEED-PRESS. Con esta acción, no cabe esperar cambios netos en la microestructura debido a que las velocidades de enfriamiento son pequeñas. Como los alambres son muy delgados y con un buen acabado superficial, se pulieron las muestras con papeles de esmeril con una granulometría de 600 y 1200, seguido de un pulido con paños mediante solución acuosa de óxidos de aluminio de 1 y 0.05  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula. Estas acciones de pulido son necesarias para la eliminación de rayas y rugosidades que impedirían una visión clara de la microestructura. Posteriormente, se procedió al ataque químico de las muestras con una solución de 30%  $\text{HNO}_3$ , 24% HF y el resto agua destilada, durante tiempos comprendidos entre los 2 y los 5 segundos. El ataque se da de manera discriminada en función de las fases, por lo que se revela la microestructura y permite la observación microscópica. Finalmente, las muestras se limpiaron mediante técnica de ultrasonidos.

El microscopio óptico empleado fue un LEICA REICHERT MEF 4A/M, equipado con lentes de 5, 10, 20 y 50 aumentos, a los que hay que aplicar los 10 aumentos proporcionados por el visor. El microscopio incorpora una macro y una cámara CCD. Se tomaron fotografías empleando una película de sensibilidad 100 ASA.

### **3.3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La microscopía electrónica de barrido se hizo imprescindible para la observación a aumentos suficientes de la capa formada con la nitruración. Esta técnica se basa en la formación de una imagen, fruto de la detección de electrones dispersados (retrodispersados o secundarios) al incidir un haz de electrones sobre la muestra a observar.

La preparación de las muestras fue la misma que la seguida para la observación al microscopio óptico, con el añadido de un baño de oro sobre las muestras encastadas a fin de conferir conductividad eléctrica a la superficie que ofrece la baquelita.

El equipo empleado fue un JEOL-JSM 6400. Se trabajó con un voltaje acelerador de electrones de 20 kV, y con aumentos comprendidos entre 150 y 3300 aumentos. Se tomaron fotografías, y para ello se empleó una película con una sensibilidad 400 ASA.

### **3.3.6 MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X**

Un espectro de energía dispersiva es resultante de la detección de la energía asociada a los rayos X producidos al incidir un haz de electrones sobre la muestra. Cuando este haz incide sobre los átomos de la muestra, el 99% de la energía del haz se pierde en calor, mientras que los otros electrones son desacelerados debido a la interacción con los átomos de la muestra produciendo radiaciones electromagnéticas en el orden de los rayos X (radiación de frenado o *bremstrahlung*). Por otro lado, existe la posibilidad de que algunos electrones incidentes arranquen electrones de capas internas (efecto Compton), dejando huecos. Estos tienen un exceso de energía que emiten en forma de rayos X característicos de cada elemento químico. Su detección permite el microanálisis químico de energía dispersiva de rayos X (EDS) y su intensidad depende de la cantidad del elemento presente. No obstante, la concentración mínima que puede ser detectada es del 0.2 al 0.3%.

Se realizaron microanálisis de energía dispersiva de rayos X para conocer la composición química del material en estado de recepción, así como de los materiales tratados en su interior y en distintas zonas de la capa formada con la nitruración.

Las muestras fueron las mismas que aquellas empleadas en la observación al microscopio electrónico de barrido y el equipo empleado el mismo, ya que dispone de un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X acoplado.

### 3.3.7 MEDICIONES DE NANODUREZA

Como uno de los factores claves determinantes de la optimización superficial, se hizo necesaria la medición de la dureza de los alambres, tanto del material en estado de recepción como de todos los casos tratados. Por el tamaño de los alambres y su geometría de sección circular, tuvo que recurrirse a la determinación de la nanodureza, consistente en la medición de una indentación muy pequeña de una determinada geometría y la asociación de sus dimensiones con el valor Vickers (HV).

El equipo empleado fue un FISHER con cargas de 1g durante 15 segundos; las huellas se midieron con un microscopio óptico OLYMPUS acoplado al equipo de dureza.

### 3.3.8 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN

El otro factor clave determinante de la optimización superficial es el coeficiente de fricción. De aquellas muestras tratadas y dejadas enfriar en el horno, así como del material en estado de recepción, se realizaron ensayos de coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada. No se realizaron estos experimentos con las muestras templadas a fin de economizar, ya que en el momento de efectuar los ensayos ya se sabía, como veremos más adelante, que éstas no eran capaces de mantener las propiedades superelásticas a temperaturas razonablemente cercanas a 37°C.

La filosofía de este ensayo fue lo que podría llamarse *wire on disk* por su analogía con el tipo *pin on disk* (de hecho la máquina empleada fue una *pin on disk*, que fue adaptada a las particularidades del alambre). El alambre nitruado cortado en una longitud de unos 15mm se limpió y secó cuidadosamente. Los ensayos se realizaron en seco, ya que recordemos que se ha abandonado el estudio del efecto lubricante de la saliva. Con ayuda de unas pinzas, se fijó el alambre de manera muy cuidadosa con adhesivo de cianoacrilato en un portamuestras expresamente fabricado, véase Fig. 3.6, sin que el adhesivo contactara la superficie que el alambre ofrecía al disco de desgaste, disco al que se sometió a un lavado y secado previo a todo ensayo.

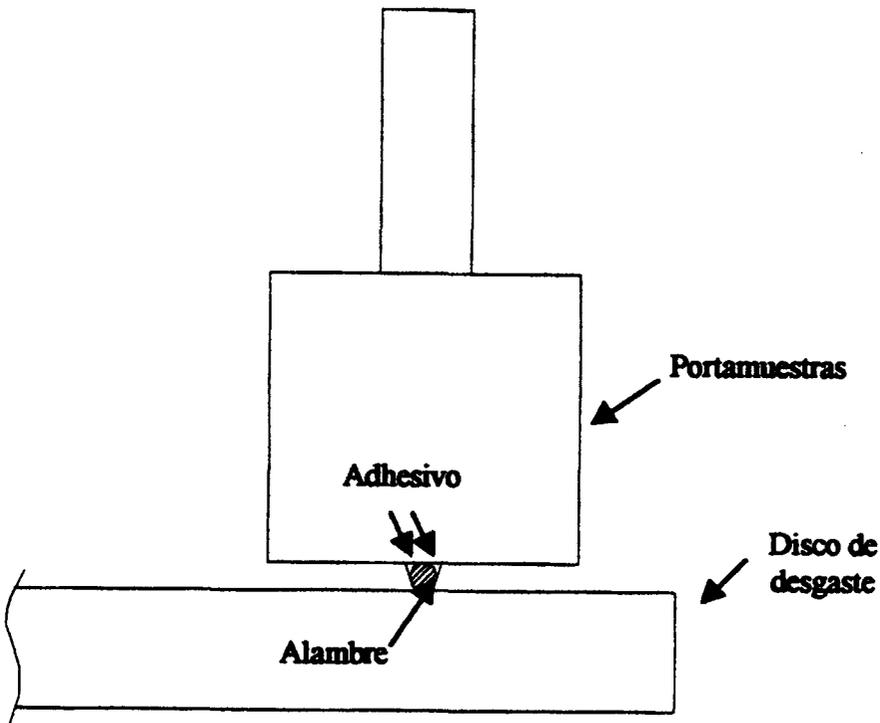


Figura 3.6: Disposición del alambre y adhesivo en el portamuestras, en su contacto con el disco de desgaste.

El contacto del alambre con el disco fue plano y en el sentido longitudinal, a fin de simular al máximo el contacto arco-*bracket*. Puede verse un esquema de la disposición experimental en la Fig. 3.7.

El disco de desgaste gira accionado por un servomotor y la máquina mide la fuerza tangencial en el sentido del brazo transversal. Sobre el punto donde se da el contacto del alambre con el disco de desgaste, se sitúan en el brazo unos pesos que simulan la carga normal en servicio. Con la fuerza tangencial y la normal, la máquina va guardando en soporte informático los valores del coeficiente de fricción en función de la velocidad de adquisición de datos introducida, entendida como lecturas por ciclo girado del disco de desgaste.

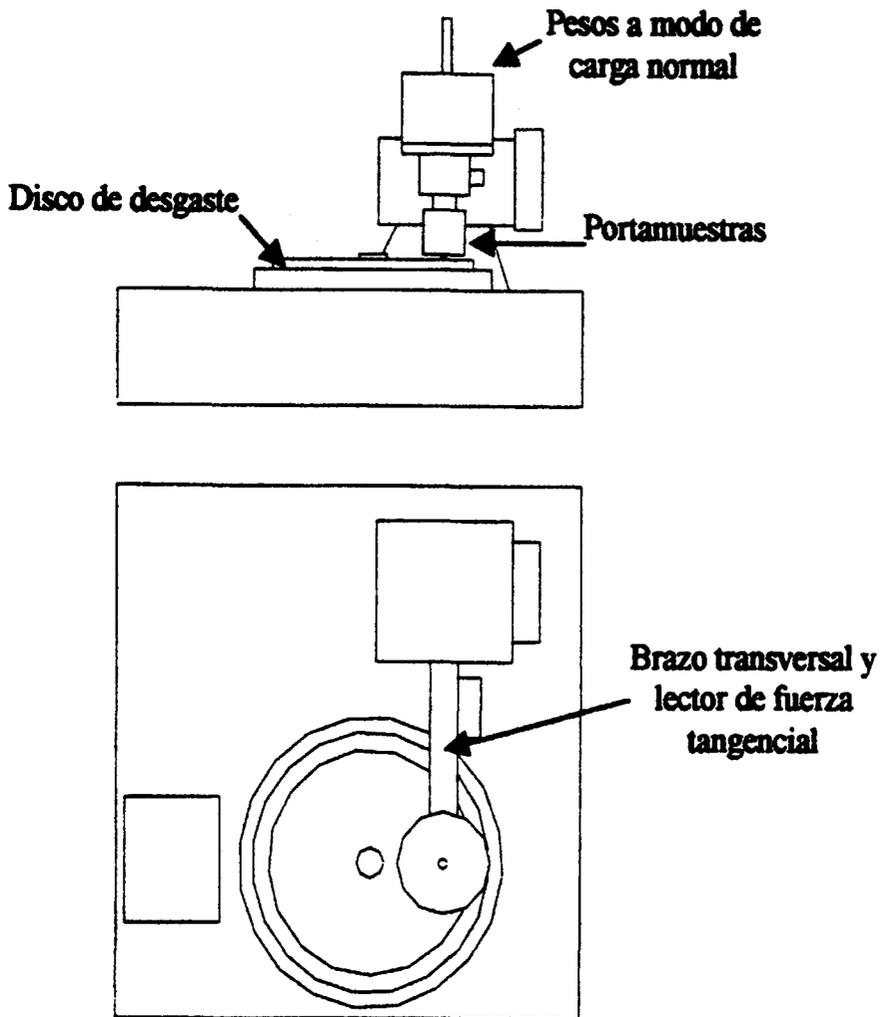


Figura 3.7: Esquema de la disposición experimental en la determinación de los coeficientes de fricción.

El equipo utilizado fue una máquina *pin on disk* fabricada por la firma CM4 (*Enginyeria Mecànica*, Barcelona). Se empleó una velocidad angular de los discos relativamente baja de  $0,5236 \text{ rad/s}$  (20 rpm), ofreciendo al alambre distintos diámetros de rodadura para evitar la fricción con zonas de superficie previamente desgastadas. Idealmente, la carga normal sobre el alambre debería haber sido escogida de 1N (98,1g fuerza) a fin de simular la carga en servicio (en las que valores típicos van desde 20 a 100g fuerza). Sin embargo, se emplearon 10N para evitar que cualquier desviación sobre el ideal plano de contacto afectara significativamente al coeficiente de fricción. En efecto, se comprobó que una pequeña desviación del plano ideal de contacto

proporcionaba un error del orden de las décimas de newton en la lectura de la fuerza tangencial, con lo que el coeficiente de fricción se hubiera visto seriamente alterado, ya que éste resulta del cociente entre esfuerzo tangencial y normal. La velocidad de adquisición de datos fue de 1 lectura/ciclo y los valores fueron almacenados en soporte informático después de ser traducidos mediante un programa desarrollado expresamente para este motivo.

Se emplearon dos discos distintos de desgaste, representativos de los materiales empleados en la construcción de los *brackets*, a fin de simular al máximo el comportamiento de desgaste contra el arco ortodóncico. Las características de estos discos se recogen en la Tabla 3.4:

	Disco 1	Disco2
MATERIAL	Ti-6Al-4V	Acero Inoxidable Austenítico AISI 316
MICROESTRUCTURA	"mill-annealed"	Austenítica
MICRODUREZA ( HV <sub>100</sub> )	353	435
RUGOSIDAD		
Ra (µm)	0.278	0.009
Ry (µm)	1.338	0.062

Tabla 3.4: Características de los dos discos de desgaste empleados.

Las microdurezas son la media de diez mediciones sin apenas dispersión (desviación estándar,  $s < 4$  para los dos casos). Se empleó un microdurómetro MATSUZAWA, empleando cargas de 100g fuerza durante 15 segundos. Estos valores permiten medir de manera clara los parámetros geométricos de la indentación y por lo tanto encontrar el valor correspondiente Vickers (HV).

El valor de rugosidad Ra se refiere a la media aritmética de las desviaciones del perfil. Se calculó a partir de la media de cinco mediciones en distintas zonas de los discos. Para el Disco 1 la desviación estándar fue de  $s=0.090$  y para el Disco 2,  $s=0.001$ . El

valor de rugosidad  $R_y$ , en cambio, se refiere a la máxima altura de perfil. Se calculó a partir de la media de cinco mediciones en distintas zonas de los discos. Para el Disco 1 la desviación estándar fue de  $s=0.450$  y para el Disco 2,  $s=0.005$ . Los valores se determinaron mediante un rugosímetro MITUTOYO SURFTEST SV-500 controlado mediante *software* SURFPACK v3.00. Los parámetros que controlan la determinación de los valores fueron:

	<b>Disco 1</b>	<b>Disco 2</b>
LONGITUD DE MUESTRA (mm)	0.25	0.08
NÚMERO DE LECTURAS	10	20
LONGITUD DE ENSAYO (mm)	2.5	1.6
FILTRO DE COMPENSACIÓN	Inclinación total	Inclinación total
PERFIL	R	R
FILTRO	Gaussiano, Con longitud de corte $\lambda_c = 0,25$ mm	Gaussiano, con longitud de corte $\lambda_c = 0,08$ mm

Tabla 3.5: Parámetros característicos en la determinación de los valores de rugosidad.

### 3.3.9 LIBERACIÓN DE IONES AL MEDIO SALIVAR

Tanto para el material en estado de recepción como para el caso escogido como el tratamiento óptimo de nitruración, se estudió la biodegradación en el medio salivar a 37°C, con la medición de la liberación de iones Ni y Ti.

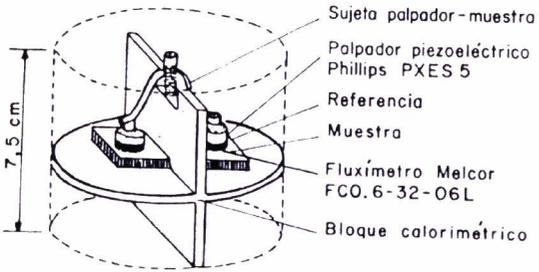
Para ello, se colocaron las muestras en 100ml de saliva artificial mantenida en un horno a la temperatura de 37°C.

Para el material no tratado se colocaron alambres que ofrecieron al medio  $202\text{mm}^2$ . Se extrajeron muestras de 5ml de la saliva artificial al cabo de 1, 3, 5, 10, 24, 120, 168 y 360 horas, además de una muestra inicial de control.

Para el material tratado óptimamente se colocaron alambres que ofrecieron al medio  $244\text{mm}^2$ . Se extrajeron muestras de 5ml de la saliva artificial al cabo de 1, 5, 15, 30 y 45 días (24, 120, 360, 720 y 1080 horas), además de una muestra inicial de control.

Para la determinación de los niveles de Ni y Ti de las muestras extraídas, se empleó la técnica de análisis de espectrometría de masa de plasma acoplado por inducción (ICP-MS, *Induced Coupled Plasma - Mass Spectrometry*). Esta técnica analítica consiste en llevar la muestra a temperaturas comprendidas entre  $8000$  y  $9000^\circ\text{C}$ , con lo que se atomiza totalmente. Puede detectarse y cuantificarse cada elemento presente gracias a la precipitación de los átomos en función de su masa.

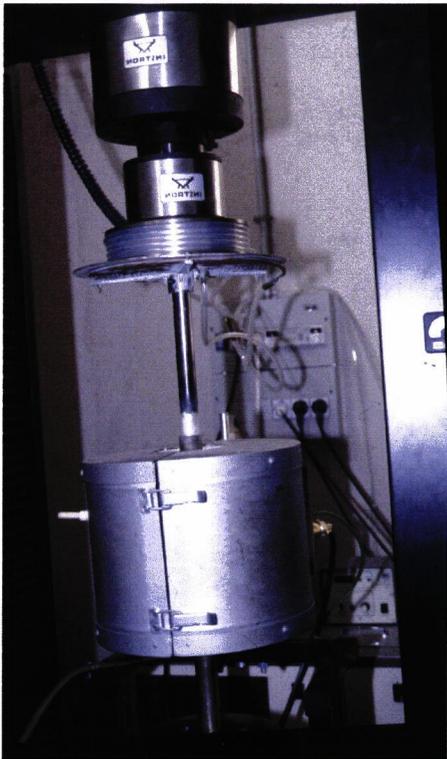
El equipo utilizado fue un FISIONS PLASMAQUAD 2+ empleando un nebulizador de ranura en forma de V. La distribución de la muestra se controló con una bomba peristáltica GILSON MINIPULS2 y un GILSON AUTOSAMPLER. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: una potencia RF de 1350 W, una relación de flujo de plasma de argón de 14.0 l/min, una relación de flujo auxiliar de 1.0 l/min, una relación para el nebulizador de 0.95 l/min y una relación de captación de solución de 1.0 ml/min.



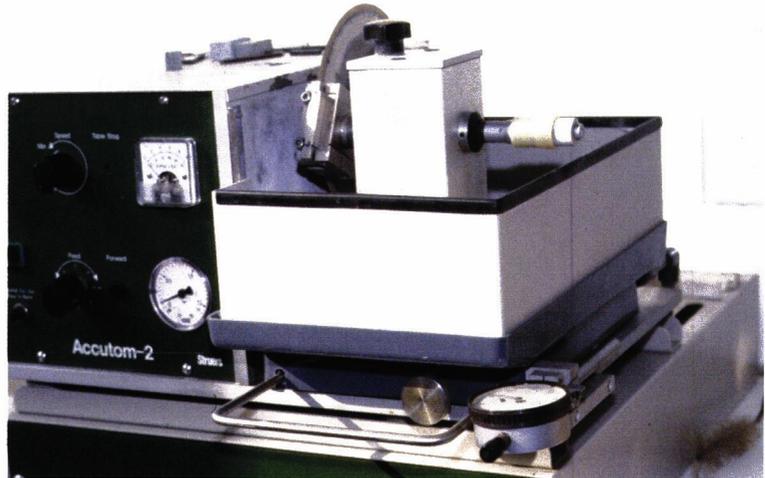
Calorímetro



Ensayos de tracción



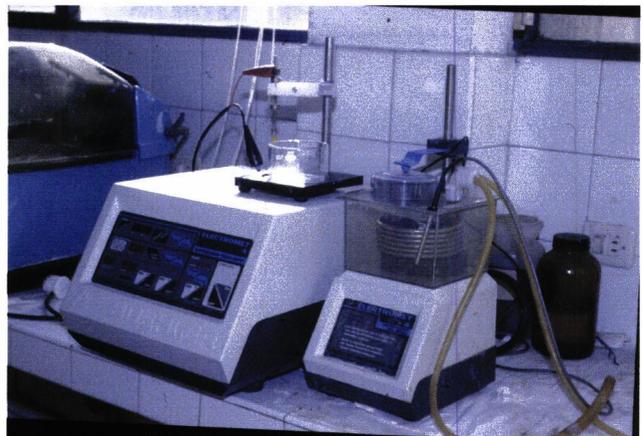
Mordaza



Corte de diamante



Encastadora



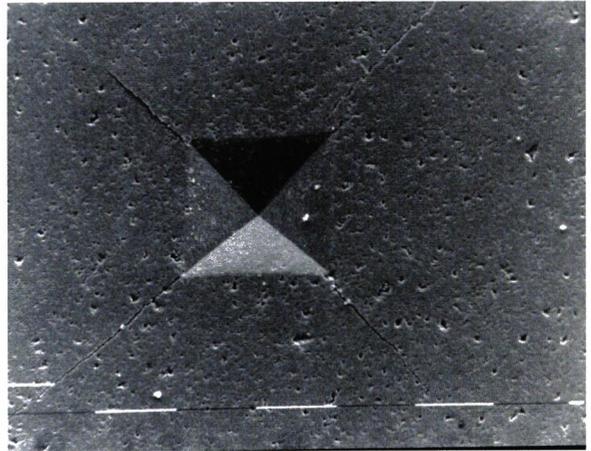
Pulidora de ataque



▲ Pulidora mecánica



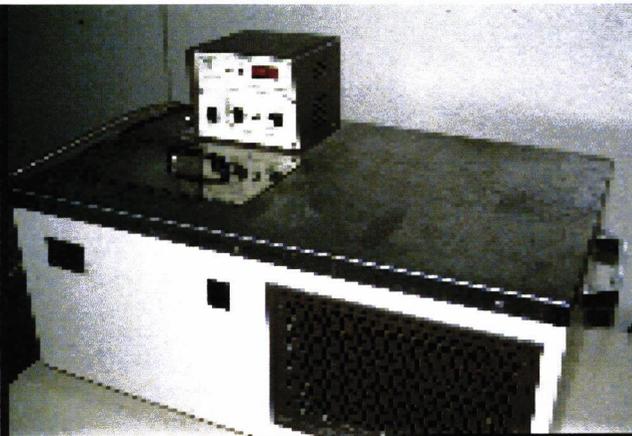
▲ Microscopio electrónico de barrido



▲ Huella de dureza



▲ Equipo medidor de dureza



▲ Baño termostático

## **.IV. RESULTADOS Y DISCUSION**

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 TEMPERATURAS Y MAGNITUDES TERMODINÁMICAS DE LA TRANSFORMACIÓN

En este apartado omitiremos los termogramas de las muestras obtenidos mediante calorimetrías diferenciales de barrido (DSC). Dichos gráficos y toda la información detallada de las calorimetrías se recoge en el ANEXO 1, dedicado a la exposición completa de los resultados experimentales.

#### 4.1.1 MATERIAL EN ESTADO DE RECEPCIÓN

En la Tabla 4.1 se recogen los promedios de distintas mediciones de diferentes partidas del material en estado de recepción de las temperaturas características de la transformación martensítica obtenidos mediante calorimetrías diferenciales de barrido. La dispersión de los valores obtenidos en distintas partidas es muy pequeña (desviación estándar,  $s < 3^{\circ}\text{C}$  en todos los casos). Obsérvese que a  $37^{\circ}\text{C}$ , temperatura de servicio del material, éste presenta una fase totalmente austenítica, pero previsiblemente por debajo de la temperatura  $M_D$  (en estas aleaciones  $M_D$  está entre  $30$  y  $50^{\circ}\text{C}$  por encima de  $A_F$ ), con lo que se sitúa en el rango de temperaturas en el que opera la superelasticidad, como era de esperar.

Temperaturas de transformación ( $^{\circ}\text{C}$ )			
$M_S$	$M_F$	$A_S$	$A_F$
29	-9.5	-8.5	33

Tabla 4.1: Temperaturas medias características de transformación del material de partida

A partir de ahora nos vamos a referir a las entalpías de transformación como  $\Delta H_{\beta \rightarrow M}$  y a las de retransformación como  $\Delta H_{M \rightarrow \beta}$ , y vamos a tratarlas en valor absoluto sabiendo,

no obstante, que la transformación de austenita a martensita es exotérmica y la retransformación endotérmica. La Tabla 4.2 muestra los valores promedio de estos valores para el material en estado de recepción. La desviación estándar de estos valores fue para todos los casos  $s < 0.7$  J/g.

$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	9,395
$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	9,756

Tabla 4.2: Valores absolutos promediados de las entalpías de transformación para el material en estado de recepción.

Como ya se ha dicho, fue necesario emplear distintas partidas de fabricación de alambres. Sin embargo, se pudo comprobar una baja dispersión entre las propiedades de alambres de diferentes partidas y también entre muestras de una misma partida, con lo que puede garantizarse que no se introdujo confusión o sesgo en los resultados.

#### 4.1.2 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y TEMPLE EN AGUA

Para las muestras templadas en agua, las calorimetrías DSC mostraron un acusado descenso de las cuatro temperaturas de transformación respecto al material en estado de recepción, ver la Tabla 4.3.

		Trat. 15'	Trat. 30'	Trat. 45'	Trat. 60'
<b>Trat. a 1000°C</b>	$M_s$	-16,5	-17	-17	-17,5
	$M_f$	-57,5	-57	-56	-56,5
	$A_s$	-36,5	-36,5	-36	-38
	$A_f$	3	1	2,5	1,5
<b>Trat. a 900°C</b>	$M_s$	-14,5	-16,5	-17	-11
	$M_f$	-56,5	-56,5	-56,5	-57,5
	$A_s$	-38,5	-36,5	-36,5	-38,5
	$A_f$	5	3,5	4,5	3,5
<b>Trat. a 800°C</b>	$M_s$	-17	-12,5	-16	-14
	$M_f$	-59	-57,5	-57	-53
	$A_s$	-31	-36,5	-33	-36,5
	$A_f$	3,5	2	3,5	3,5

Tabla 4.3: Temperaturas de transformación de las muestras templadas en agua.

Es sabido que composiciones más pobres en Ti corresponden a temperaturas de transformación más bajas. Por lo tanto, como que el titanio es muy reactivo con el nitrógeno a altas temperaturas (no así el níquel) pudiera explicarse este descenso como resultante de la formación de nitruros de titanio. Inevitablemente, también cabe esperar la formación de óxidos u oxinitruros de titanio, ya que al templar la muestra, que está muy caliente, ésta entra unos instantes en contacto directo con el aire.

En cualquier caso, con un tratamiento de solo 15 minutos se habría saturado la capacidad reactiva del titanio, ya que  $A_S$ ,  $M_S$ ,  $A_F$  y  $M_F$  (todas ellas extremadamente sensibles a la composición) no variaron significativamente para tiempos o temperaturas de tratamiento mayores, véase la Fig. 4.1.

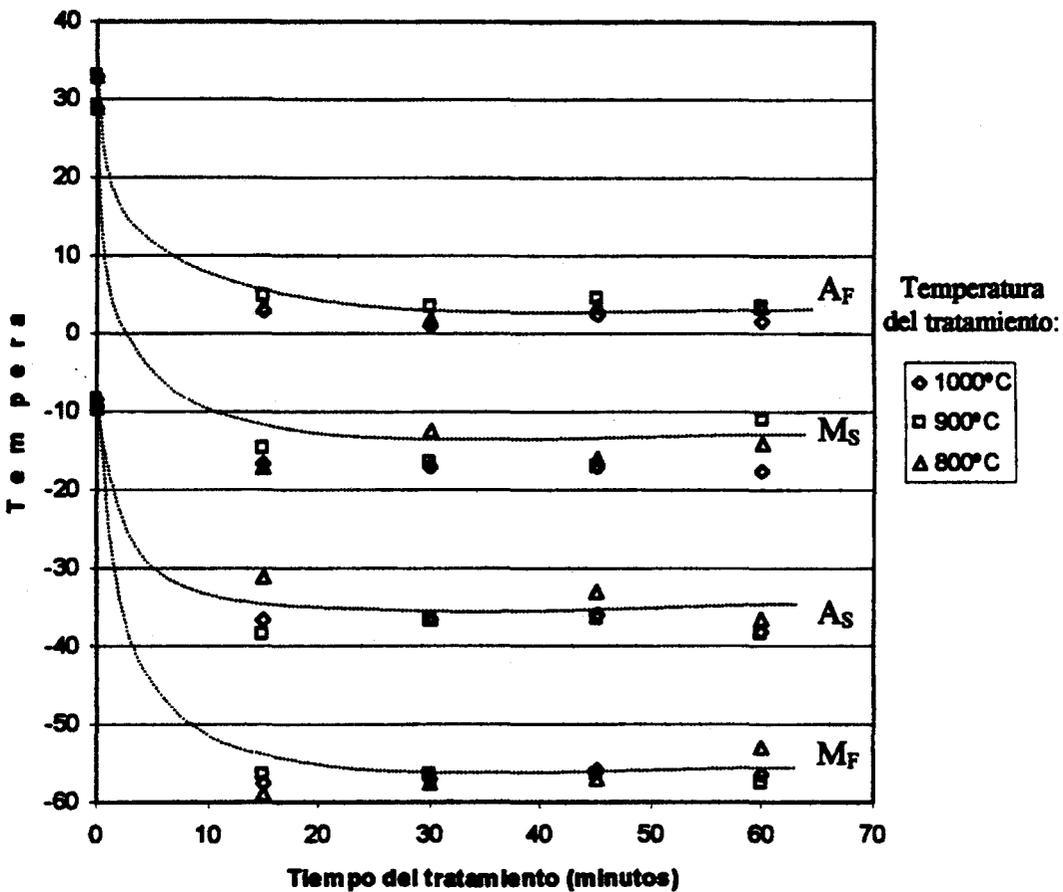


Figura 4.1: Temperaturas de transformación para las muestras templadas en agua, en función de los distintos tiempos y temperaturas de nitruración. Los valores correspondientes a tiempo nulo son las temperaturas de transformación del material en estado de recepción.

Como ya se verá más adelante, las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno no presentaron un descenso tan drástico de las temperaturas de transformación. En consecuencia, el descenso parece ser que podría ser atribuido, además de pequeños cambios en la composición química, a la permanencia de las vacantes creadas a las altas temperaturas del tratamiento. El temple no permitiría que otros átomos llenasen los huecos en la red debido a la alta velocidad de enfriamiento. Por un lado, las vacantes favorecen la primera etapa de la transformación, un movimiento de cizalladura combinado con el movimiento por vacantes. En la segunda y última etapa, la martensita termoelástica del Ni-Ti superelástico se forma en un proceso de acomodación por maclado, que forma placas de martensita acomodada colindante con la fase  $\beta$  (o austenita) matriz. Pero si la fase austenita presenta una gran densidad de vacantes, la interacción con las placas martensíticas seguramente tendrá grandes dificultades en avanzar. Parece ser que un gran número de vacantes anclan el avance de la transformación, con lo que  $M_S$  y  $A_S$  descenderán.

Las entalpías de transformación mostraron ambas un descenso a medida que la severidad del tratamiento aumentaba (es decir, a medida que el tiempo y la temperatura de transformación aumentaban), ver Tabla 4.4.

		15'	30'	45'	60'
1000°C	$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	3,055	1,979	1,462	1,027
	$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	3,385	2,358	1,867	1,466
900°C	$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	4,581	2,93	3,478	3,064
	$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	5,329	3,63	4,231	3,548
800°C	$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	7,672	7,854	6,175	5,232
	$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	8,345	8,462	6,732	6,061

Tabla 4.4: Valores absolutos de las entalpías de transformación de las muestras tratadas y templadas en agua.

Esto significa que el calor necesario para transformar y retransformar por unidad de masa cada vez es menor. Este comportamiento tiene que ser explicado por una cada vez menor cantidad de material susceptible de transformar y retransformar a medida que se da un tratamiento más severo. Además de la previsible formación de nitruros de titanio al nitrurar, se está introduciendo nitrógeno en posiciones intersticiales de la red cristalográfica. Por lo tanto, un tratamiento más severo implica también una mayor distorsión en la red y por lo tanto una menor cantidad a transformar y retransformar, con lo que las entalpías disminuyen.

#### **4.1.3 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y ENFRIAMIENTO EN HORNO**

Para las muestras dejadas enfriar en horno, las calorimetrías DSC mostraron un descenso más moderado de las cuatro temperaturas de transformación, ver Tabla 4.5 y Fig. 4.2. Igualmente, pudiera explicarse este descenso como resultante de la formación de nitruros (inevitablemente también de óxidos u oxinitruros) de titanio. Entonces la composición química del material variaría, lo que justificaría el descenso de las temperaturas de transformación por muy pequeño que fuese el empobrecimiento en titanio. Pudiera pensarse, ya que aquí no se da el anclaje de la transformación martensítica por la permanencia de vacantes, que el descenso debería ser aún más leve. No obstante, es probable que por la característica del método de dejar enfriar las muestras en el horno las posibilidades de una pequeña oxidación aumenten, y por lo tanto el empobrecimiento en titanio sea mayor, con lo que se tiene que el factor de la composición química acusa en este caso el descenso de las temperaturas de transformación.

		<b>Trat. 3'</b>	<b>Trat. 5'</b>	<b>Trat 10'</b>	<b>Trat. 20'</b>
<b>Trat. a 1000°C</b>	$M_s$	9			5
	$M_f$	-37			-35
	$A_s$	-33			-26
	$A_f$	12			15
<b>Trat. a 900°C</b>	$M_s$	10			11
	$M_f$	-31,5			-38
	$A_s$	-26			-35
	$A_f$	10			10
<b>Trat. a 800°C</b>	$M_s$	14			16
	$M_f$	-39			-45
	$A_s$	-32			-39
	$A_f$	17			18

Tabla 4.5: Temperaturas de transformación de las muestras dejadas enfriar en horno. A fin de economizar recursos, no se determinaron algunos valores correspondientes a casos que posiblemente no hubieran aportado información nueva.

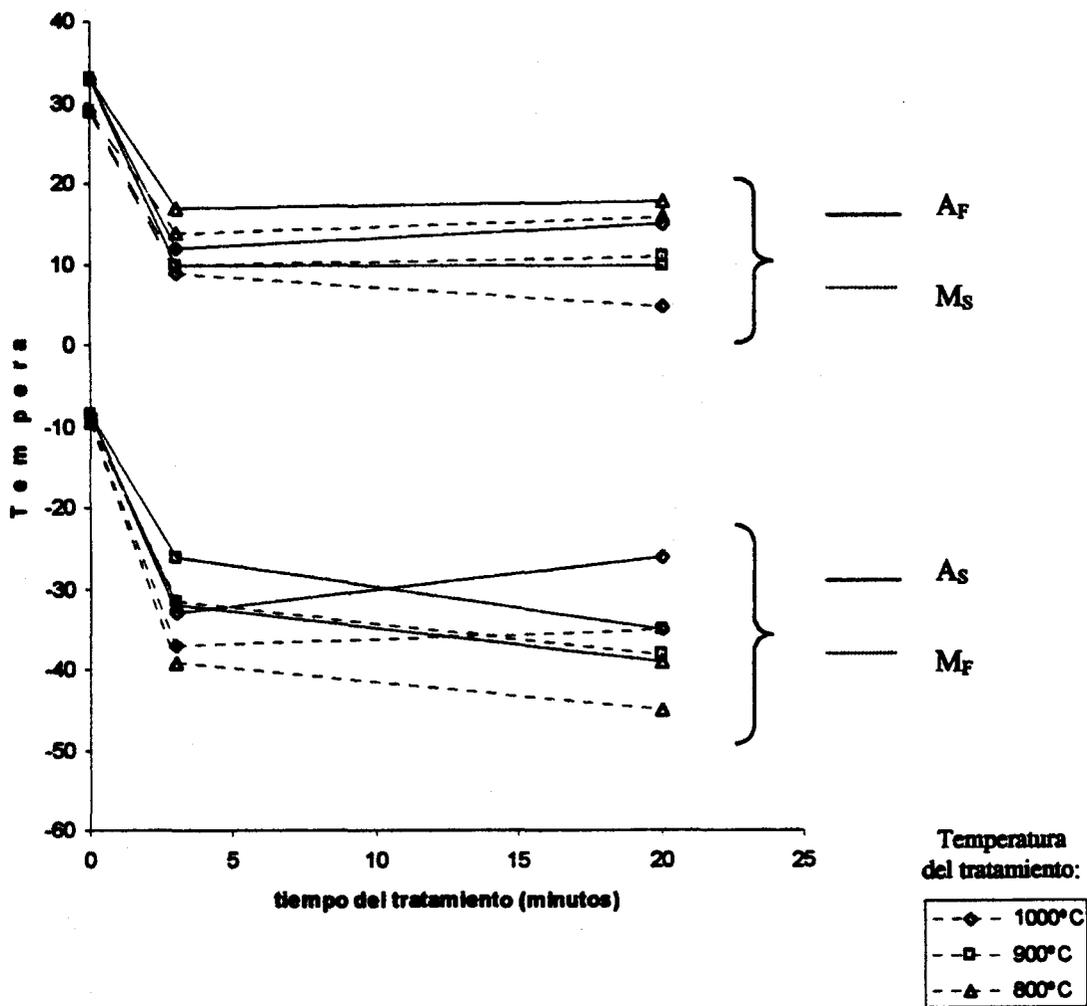


Figura 4.2: Temperaturas de transformación para las muestras dejadas enfriar en horno, en función de los distintos tiempos y temperaturas de nitruración. Los valores correspondientes a tiempo nulo son las temperaturas de transformación del material en estado de recepción.

Las entalpías de transformación y retransformación de las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno también parecen mostrar una tendencia al descenso con la severidad del tratamiento (mayores tiempos y temperaturas de nitruración). Sin embargo, la tendencia no es tan clara como la que muestran las entalpías de las muestras tratadas y templadas en agua, Tabla 4.6.

		3'	5'	10'	20'
1000°C	$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	2,9			1,7
	$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	5,6			1,7
900°C	$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	1,215			1,329
	$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	0,97			0,996
800°C	$\Delta H_{\beta-M}$ (J/g)	5,9			4,5
	$\Delta H_{M-\beta}$ (J/g)	7,2			5,8

Tabla 4.6: Valores absolutos de las entalpías de transformación de las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno. Como ya se ha dicho, a fin de economizar recursos, no se determinaron algunos valores correspondientes a casos que posiblemente no hubieran aportado información nueva.

El descenso puede ser explicado por el mismo motivo que el caso anterior, pero con la particularidad de que ahora no se produce de manera tan acusada. Esto es debido seguramente a que con el método de dejar enfriar en horno las diferencias entre la severidad de los tratamientos en cuanto al tiempo de permanencia son más pequeñas.

En efecto, si se recuerda la Fig. 3.3 en la que se muestra la velocidad de enfriamiento del horno, desde la temperatura de 1000°C hasta el enfriamiento a 500°C (donde se puede considerar que la difusión de N en el Ni-Ti será muy pequeña) transcurre aproximadamente 90 minutos, mientras que la diferencia entre los tiempos más extremos de tratamiento es de sólo 17 minutos.

## 4.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN Y PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS

En este apartado omitiremos los gráficos tensión-deformación obtenidos para cada muestra. Dichos gráficos y la información necesaria para el cálculo de los parámetros característicos que comentaremos a continuación se recogen en el ANEXO 1, dedicado a la exposición completa de los resultados experimentales.

Sobre los ensayos de tracción, hay que recordar que todos se realizaron cargando hasta un 5% de deformación y descargando posteriormente hasta un alargamiento nulo. Un objetivo muy importante de estos ensayos, de los que se obtiene mucha información, es hacer determinaciones sobre distintos parámetros característicos de la superelasticidad:

- **Tensión crítica de inducción de martensita** ( $\sigma_{\beta \rightarrow M}$ ) a la temperatura de ensayo.
- **Tensión crítica de retransformación** ( $\sigma_{M \rightarrow \beta}$ ) a la temperatura de ensayo.
- **Histéresis mecánica** ( $\Delta\sigma$ ) a la temperatura de ensayo.
- **Deformación residual** para una carga hasta el 5% ( $\epsilon_p$ ) a la temperatura de ensayo.
- **Energía elástica** ( $W_d$ ) **por unidad de volumen disipada en la descarga** desde un 5% a la temperatura de ensayo.
- **Rendimiento elástico** ( $\eta_e$ ) asociado a la descarga desde un 5%, a la temperatura de ensayo (es el porcentaje de energía recuperada en la descarga respecto a la total involucrada en la carga).
- **Módulo de elasticidad asociado a la austenita** ( $E_\beta$ ) a la temperatura de ensayo.
- **Módulo de elasticidad asociado a la martensita** ( $E_M$ ) a la temperatura de ensayo.

El cálculo de estos parámetros típicos de la superelasticidad se resume en la Fig. 4.3. No se muestra el rendimiento elástico,  $\eta_e$ , que se calcula como el porcentaje de la energía elástica por unidad de volumen recuperada en la descarga (mostrada en la figura) sobre la energía total involucrada en la carga (que es la suma entre ésta última y la disipada en la descarga,  $W_d$ ).

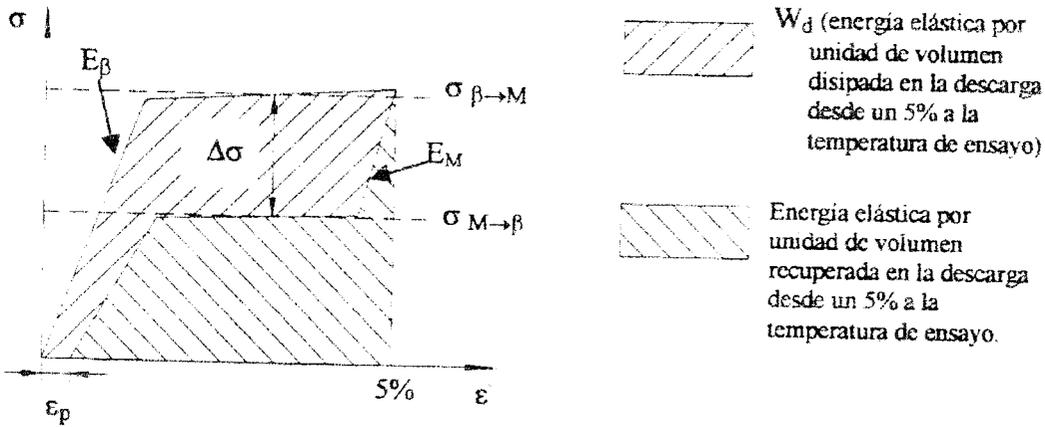


Figura 4.3: Resumen de los parámetros típicos de la superelasticidad a la temperatura de ensayo que se determinan en este proyecto.

En los casos que no se observó superelasticidad, ocurrió deformación plástica de la austenita y se ha caracterizado:

- Límite elástico de la austenita ( $\sigma_e$ ).
- Módulo de elasticidad asociado a la austenita ( $E_e$ ).
- Deformación plástica permanente ( $\varepsilon_{pp}$ ).

En algunas muestras, después de la fluencia de la austenita, se llegó hasta la rotura. En estos casos se ha caracterizado:

- Límite de ruptura ( $\sigma_R$ ).
- Módulo de elasticidad asociado a la austenita ( $E_e$ ).

#### 4.2.1 MATERIAL EN ESTADO DE RECEPCIÓN

Tal y como se desprende de la Tabla 4.1 en la que se recogen las temperaturas de transformación del material en estado de recepción, éste presenta una fase totalmente austenítica a 37°C, temperatura de servicio del material, pero previsiblemente por

debajo de la temperatura  $M_D$  (en estas aleaciones  $M_D$  está entre 30 y 50°C por encima de  $A_F$ ), con lo que se sitúa en el rango de temperaturas en el que opera la superelasticidad, como se comprueba en la Fig. 4.4.

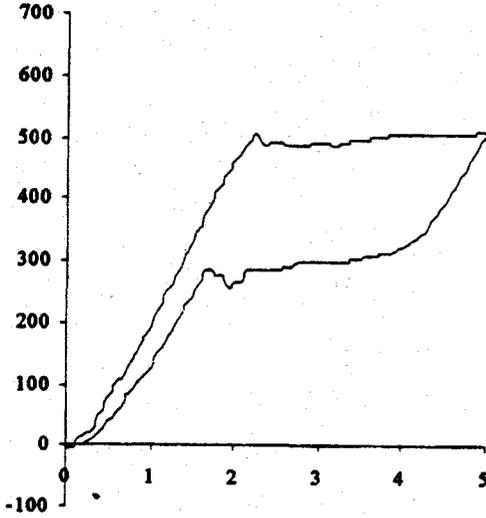


Figura 4.4: Ensayos  $\sigma/\epsilon$  de tracción a 37°C del material en estado de recepción (MPa; %).

El comportamiento tensil del material en estado de recepción a la temperatura de 20°C, donde, según las temperaturas de transformación, las fases presentes son la austenita (mayoritaria) y la martensita. La cantidad de austenita presente es suficiente como para que se observe un comportamiento superelástico, aunque la tensión de martensita inducida es menor y la histéresis mecánica (la diferencia entre la tensión de martensita inducida y la tensión a la que se da la retransformación) es mayor. Esto es lógico si se piensa que la cantidad de material a transformar por tensión (la austenita) y posteriormente retransformar, es menor.

Los parámetros característicos calculados en los términos expuestos en el inicio del presente apartado se recogen en la Tabla 4.7:

	Superelasticidad								Def. plástica			Rotura	
	$\sigma_{\beta-M}$ (MPa)	$\sigma_{M-\beta}$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_p$ (%)	$W_d$ (mJ/mm <sup>3</sup> )	$\eta_e$ (%)	$E_\beta$ (GPa)	$E_M$ (GPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$E_e$ (GPa)	$\varepsilon_{PP}$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	$E_e$ (GPa)
Ensayo a 20°C	432	190	242	0	5,72	57,9	19,6	16,6					
Ensayo a 37°C	505	325	180	0,15	5,79	70	23,9	18,4					

Tabla 4.7: Parámetros característicos para el material en estado de recepción a las temperaturas de ensayo de 20 y 37°C.

Se realizaron distintos ensayos entre alambres de una misma partida de fabricación y de partidas distintas, pero no se observaron diferencias significativas, lo que apoya la idea de la homogeneidad en las propiedades de los arcos de ortodoncia en estado de recepción, apuntada en 4.1.1.

#### 4.2.2 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y TEMPLE EN AGUA

Los ensayos de tracción a 37°C y temperatura ambiente (20°C) de las muestras templadas en agua no mostraron en ningún caso superelasticidad, lo que de acuerdo con los resultados del DSC es lógico, ya que la fase presente es austenita con una temperatura  $A_F$  muy por debajo de las de ensayo, comprendidas entre 1 y 5°C, ver Tabla 4.3. Por lo tanto, a ambas temperaturas de ensayo estamos por encima de  $M_D$  y lo que ocurre es que se da la deformación plástica por deslizamiento de la fase austenítica.

En la Figuras 4.5 y 4.6 se muestra un resumen del comportamiento a tracción de las muestras tratadas y templadas en agua ensayadas a 37 y 20°C respectivamente. A mayor tiempo y temperatura de nitruración, más acusado es el comportamiento frágil y sólo en los casos menos severos se pudo apreciar una deformación plástica hasta el 5% de alargamiento sin llegar a rotura.

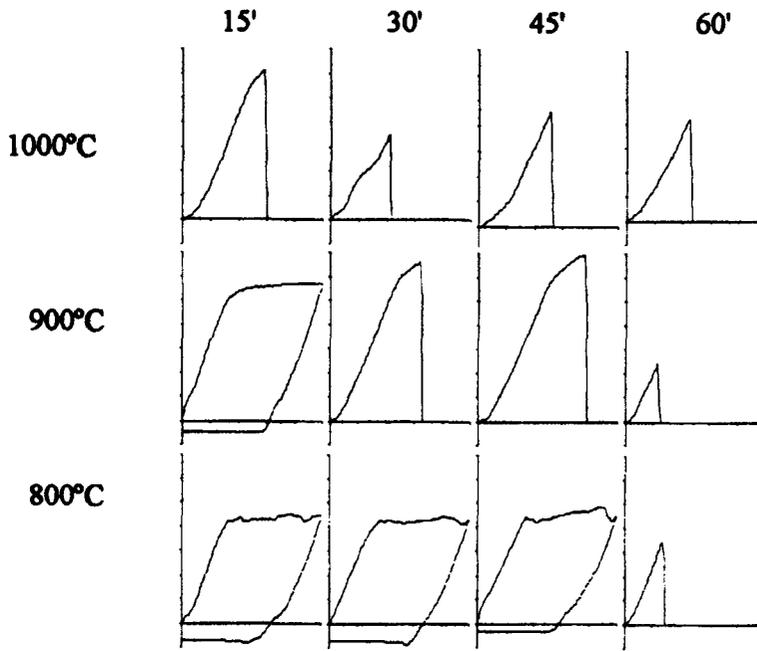


Figura 4.5: Gráficos tensión-deformación a tracción de las muestras tratadas y templadas en agua en los ensayos realizados a 37°C, en función de la temperatura y tiempo de nitruración. Las divisiones en los ejes representan 100MPa para la tensión y un 1% para el alargamiento.

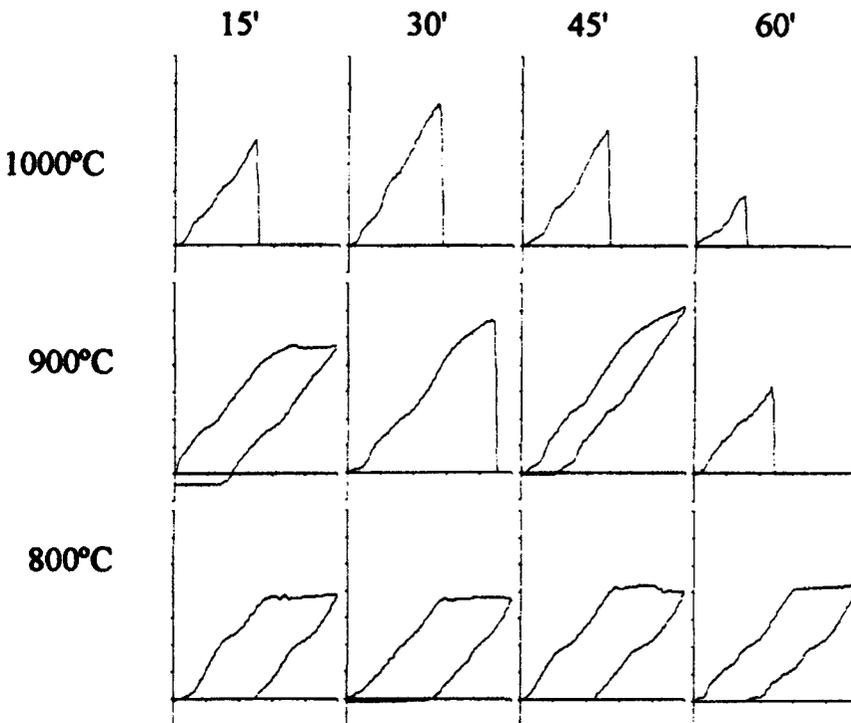


Figura 4.6: Gráficos tensión-deformación a tracción de las muestras tratadas y templadas en agua en los ensayos realizados a 20°C, en función de la temperatura y tiempo de nitruración. Las divisiones en los ejes representan 100MPa para la tensión y un 1% para el alargamiento.

A pesar de todo, en los ensayos a 20°C de las muestras menos severamente tratadas (temperaturas del horno de 800°C), puede observarse una pequeña tendencia a la retransformación, con lo que se deduce que parte de la austenita ha transformado inducida por tensión. En las muestras templadas, las diferencias entre los descensos de las temperaturas de transformación en función de la severidad de la nitruración no son muy significativas, pero esta leve tendencia a la inducción de martensita para los tratamientos menos severos puede explicarse por el mismo motivo que hace que a menor severidad de tratamiento aumenten las entalpías de transformación. Como se ha explicado en el apartado 4.1.2 en lo referente a este comportamiento de las entalpías, a más severo el tratamiento, la sucesiva introducción de nitrógeno intersticial causa una distorsión de la red que probablemente impide el avance de la transformación.

Los parámetros característicos calculados en los términos expuestos en el inicio del apartado 4.2 se recogen en las Tablas 4.8 y 4.9:

	Superelasticidad							Def. plástica			Rotura		
	$\sigma_{\beta-M}$ (MPa)	$\sigma_{M-\beta}$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\epsilon_p$ (%)	$W_d$ (mJ/mm <sup>3</sup> )	$\eta_e$ (%)	$E_\beta$ (GPa)	$E_M$ (GPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$E_e$ (GPa)	$\epsilon_{PP}$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	$E_e$ (GPa)
60' 1000°C												420	21,4
45' 1000°C												457	24,8
30' 1000°C												347	18,5
15' 1000°C												612	24,1
60' 900°C												244	24,8
45' 900°C												691	19,7
30' 900°C												658	22,1
15' 900°C									521	27,2	3,1		
60' 800°C												344	29
45' 800°C									439	25,1	2,9		
30' 800°C									423	23,5	3,3		
15' 800°C									417	28,7	3,2		

Tabla 4.8: Parámetros característicos para el material tratado y templado en agua; temperaturas de ensayo de 37°C.

	Superelasticidad								Def. plástica			Rotura	
	$\sigma_{\beta-M}$ (MPa)	$\sigma_{M-\beta}$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\epsilon_p$ (%)	$W_d$ (mJ/mm <sup>3</sup> )	$\eta_e$ (%)	$E_\beta$ (GPa)	$E_M$ (GPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$E_e$ (GPa)	$\epsilon_{PP}$ (%)	$\sigma_R$ (MPa)	$E_e$ (GPa)
60' 1000°C												186	17,2
45' 1000°C												426	19,2
30' 1000°C												524	20
15' 1000°C												390	17,2
60' 900°C												320	14,9
45' 900°C								607	12	1,1			
30' 900°C												554	12,7
15' 900°C								463	12,3	1,75			
60' 800°C								411	14,4	1,5			
45' 800°C								414	14,7	2,25			
30' 800°C								362	14	2,6			
15' 800°C								369	15,5	2,5			

Tabla 4.9: Parámetros característicos para el material tratado y templado en agua; temperaturas de ensayo de 20°C.

#### 4.2.3 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y ENFRIAMIENTO EN HORNO

Los ensayos de tracción en las muestras dejadas enfriar en horno muestran para la temperatura de servicio de 37°C un comportamiento elástico-plástico típico, Fig 4.7. Este comportamiento se da en todos los casos, lo que ahora tiene que ser debido en su mayor parte al empobrecimiento en Ti que la nitruración ha provocado y que ya se ha visto que provoca el descenso de las temperaturas de transformación (es previsible que además de la difusión de nitrógeno intersticial, se hayan formado nitruros, óxidos y oxinitruros de titanio en la superficie más exterior). Al bajar las temperaturas de transformación también desciende  $M_D$ , y por lo tanto el rango de temperaturas en el que la superelasticidad es operativa. Sin embargo, sigue teniendo comportamiento superelástico útil para su aplicación ortodóncica.

Los ensayos a tracción y a temperatura ambiente de 20°C de las muestras dejadas enfriar en horno, Fig 4.8, muestran sin embargo, superelasticidad en todos los casos (con un cierto grado de pérdida de la propiedad). Por lo tanto, podemos afirmar que  $M_D$

> 20°C para todas las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno, como era esperable, ya que  $A_F$  descendió más moderadamente para estos casos (se situó entre 12 y 18°C, véase 4.1.3).

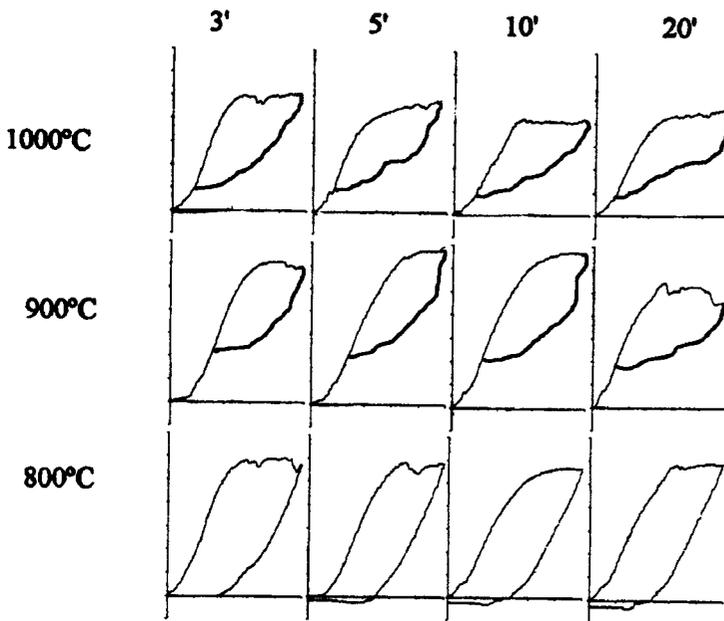


Figura 4.7: Gráficos tensión-deformación a tracción de las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno en los ensayos realizados a 37°C, en función de la temperatura y tiempo de nitruración. Las divisiones en los ejes representan 100MPa para la tensión y un 1% para el alargamiento.

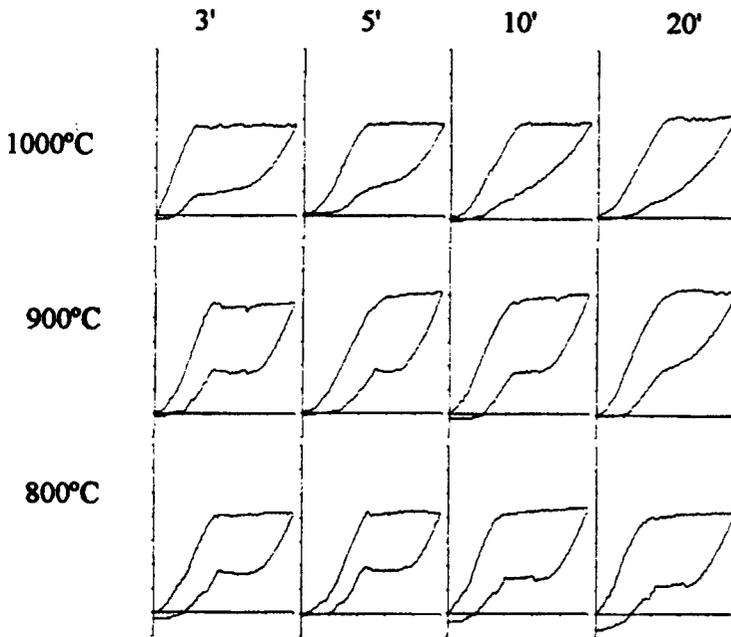


Figura 4.8: Gráficos tensión-deformación a tracción de las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno en los ensayos realizados a 20°C, en función de la temperatura y tiempo de nitruración. Las divisiones en los ejes representan 100MPa para la tensión y un 1% para el alargamiento.

Parece lógico pensar que a más severidad de condiciones de nitruración mayor sería el empobrecimiento en Ti, pero el descenso de  $M_D$  no más allá de los 37°C para todos los casos hace pensar que la reactividad del titanio sufra una saturación, tal y como han apuntado las calorimetrías DSC para las temperaturas de transformación (ver apartado 4.1.3) y, por lo tanto, previsiblemente para  $M_D$ .

Los parámetros característicos calculados para los ensayos a 37°C en los términos expuestos en el inicio del apartado 4.2 se recogen en la Tabla 4.10:

	Superelasticidad								Def. plástica		
	$\sigma_{\beta-M}$ (MPa)	$\sigma_{M-\beta}$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\epsilon_P$ (%)	$W_d$ (mJ/mm <sup>3</sup> )	$\eta_e$ (%)	$E_\beta$ (GPa)	$E_M$ (GPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$E_e$ (GPa)	$\epsilon_{PP}$ (%)
20' 1000°C	412	210	202	3,05	6.26	35.4	19,4	12.7			
10' 1000°C	403	202	201	2,75	6.04	37.9	21	12.8			
5' 1000°C	381	271	110	2,35	6.20	28.4	24,2	16.2			
3' 1000°C	478	274	204	2,05	6.10	29.3	25,5	17.1			
20' 900°C	527	225	302	3,25	5.45	32.6	22,7	17.0			
10' 900°C	606	304	302	2,3	5.32	36.4	23	18.7			
5' 900°C	612	305	307	1,75	6.20	20.4	22,2	19.4			
3' 900°C	570	370	200	2,25	5.10	27.6	24,5	20.0			
20' 800°C	564	324	240	2,3	5.23	28.5	21,2	20.0			
10' 800°C	515	315	200	2,3	5.57	24.1	19,6	20.4			
5' 800°C	551	325	226	2,4	4.97	31.9	22,2	20.6			
3' 800°C	545	342	203	1,9	5.70	36.2	26,4	20.1			

Tabla 4.10: Parámetros característicos para el material tratado y dejado enfriar en horno; temperaturas de ensayo de 37°C.

La evolución más destacable es la de la deformación residual, Fig. 4.9, que aumenta con la severidad del tratamiento; esta evolución es debida seguramente a la ya comentada menor cantidad de material susceptible de transformar a tratamientos más severos. Como que transforma menos material, también retransforma menos y por lo tanto la recuperación del alargamiento es menor. La distorsión provocada por la formación de nitruros y la introducción de nitrógeno intersticial también debe contribuir directamente a que la deformación plástica de la austenita no transformada presente una deformación permanente mayor.

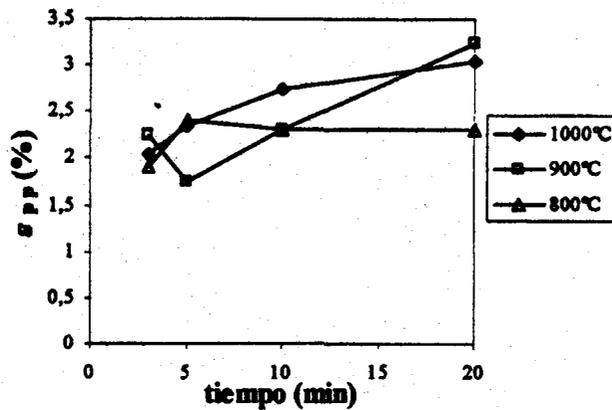


Figura 4.9: Evolución de la deformación plástica permanente para el material tratado y dejado enfriar en horno, en función del tiempo y temperatura del tratamiento; temperaturas de ensayo de 37°C.

Es evidente que a 37°C, la temperatura considerada de servicio, se mantiene la superelasticidad, aunque con unas ciertas pérdidas en función del caso. No obstante, ya se ha comentado que la boca está sometida a cambios de temperatura debido a la ingestión de comida y fluidos, así como a la apertura o cierre. Además, los efectos de cavidad aislante de la boca y sus efectos de convección con el aire hacen que la temperatura de servicio media real de los alambres sea inferior a 37°C.

A pesar de todo, es muy probable que variando la composición del material de partida (enriqueciéndolo ligeramente en Ti), pueda variarse el comportamiento superelástico a 37°C después de una nitruración gaseosa. Ya se comentó que el alcance de este proyecto no incluye estudios con alambres de distinta composición química, de los que no se pudo disponer.

Es posible que esto no hiciera falta si las muestras tuvieran más sección que la de los alambres estudiados, pero unos pocos ensayos realizados en este sentido no demostraron una mejoría en el potencial comportamiento superelástico a 37°C. El incremento de sección en los alambres alternativos empleados fue de un 47%, que se presentó aún insuficiente para el objetivo perseguido. No se profundizó el estudio en esta dirección, tal y como ya ha sido apuntado en el capítulo dedicado al alcance del presente trabajo.

En cambio, es muy interesante conocer el grado de mantenimiento de las propiedades superelásticas a 20°C en los casos de nitruración y posterior enfriamiento en horno (Fig. 4.15). La Tabla 4.11 recoge el cálculo de los parámetros característicos de superelasticidad para estos casos:

	Superelasticidad								Def. plástica		
	$\sigma_{\beta-M}$ (MPa)	$\sigma_{M-\beta}$ (MPa)	$\Delta\sigma$ (MPa)	$\epsilon_p$ (%)	$W_d$ (mJ/mm <sup>3</sup> )	$\eta_e$ (%)	$E_\beta$ (GPa)	$E_M$ (GPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$E_e$ (GPa)	$\epsilon_{PP}$ (%)
20' 1000°C	405	114	291	0,85	8,18	45,4	20,1	14,7			
10' 1000°C	391	157	234	0,75	7,04	49,7	18,7	12,8			
5' 1000°C	381	180	201	0	7,26	48,4	21,9	16,2			
3' 1000°C	378	146	232	0,65	9,88	39,8	27	17,2			
20' 900°C	502	247	255	0,95	8,71	52,7	22,9	17,1			
10' 900°C	472	198	274	1,1	9,68	46,4	24,2	20,7			
5' 900°C	466	192	274	0,9	8,27	50,4	20	22,4			
3' 900°C	460	183	277	0,65	9,23	47,6	26,2	21,1			
20' 800°C	384	131	253	1,2	10	38,5	25,2	20,1			
10' 800°C	400	158	242	0,9	9,26	44,1	26	20,6			
5' 800°C	411	198	213	1	7,07	51,9	25,4	20,9			
3' 800°C	399	186	213	1,1	8,28	46,2	20,5	20,2			

Tabla 4.11: Parámetros característicos para el material tratado y dejado enfriar en horno; temperaturas de ensayo de 20°C.

La evolución de estos parámetros se muestra en la Fig. 4.10, en función del tiempo y temperatura de nitruración, o sea la severidad del temple. A fin de evaluar la pérdida de propiedades superelásticas se grafican, para el tiempo de tratamiento nulo, los valores correspondientes a los ensayos, también a 20°C, del material en estado de recepción.

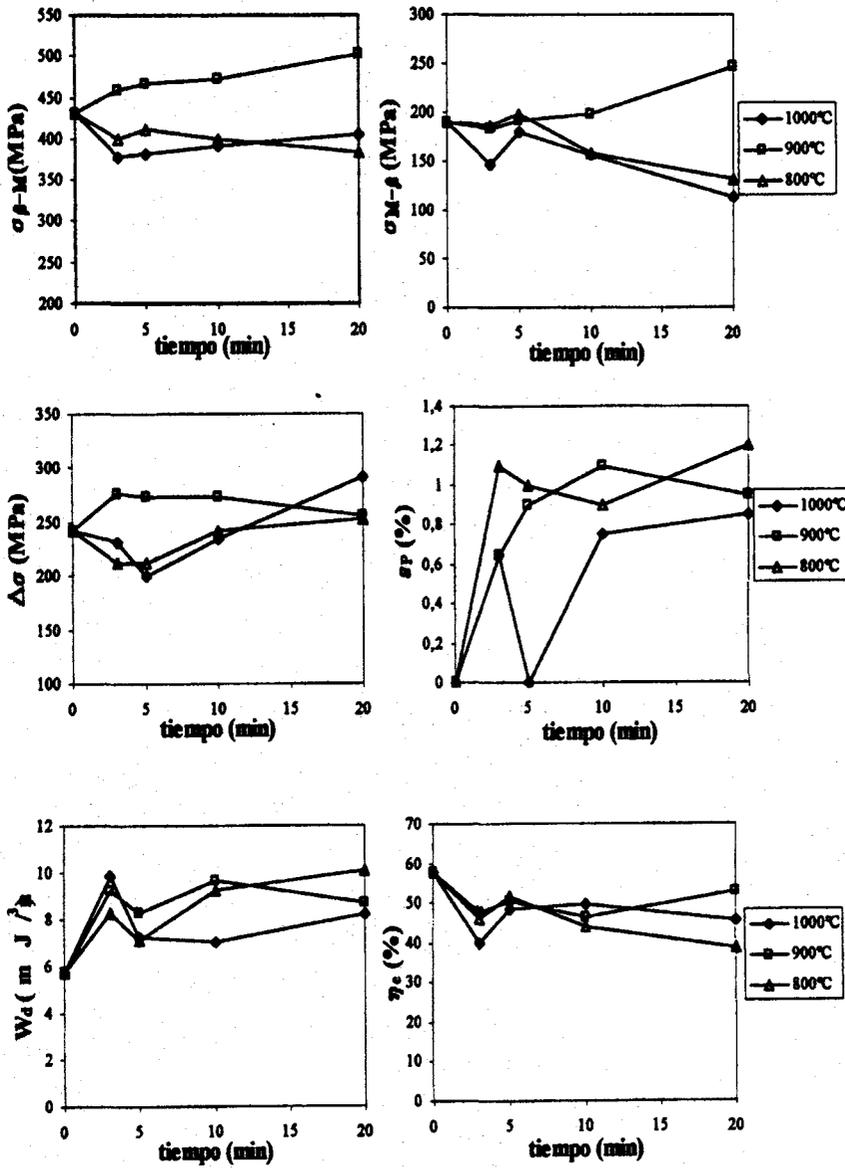


Figura 4.10: Evolución de los parámetros característicos para el material tratado y dejado enfriar en horno, en función del tiempo y temperatura de nitruración; temperaturas de ensayo de 20°C, para las que se presentó superelasticidad en todos los casos. En los tiempos nulos de tratamiento se presenta el valor del material en estado de recepción ensayado a 20°C.

En primer lugar, es destacable el leve descenso de unos 50 MPa de las tensiones de transformación y retransformación inducidas por tensión, para los tratamientos a 800°C y 1000°C respecto al material sin tratar. En cambio, los tratamientos a 900°C presentan un moderado aumento de aproximadamente la misma cantidad. Lo lógico es que ambas tensiones disminuyan ya que disminuye la cantidad de material susceptible de transformar para una misma sección de alambre. Los descensos o aumentos paralelos en ambas tensiones hacen que la histéresis mecánica se mantenga sensiblemente parecida a la del material en estado de recepción para la mayoría de tratamientos, sin apreciarse otra correlación.

A 20°C y con estas muestras dejadas enfriar en horno, la mayor parte de austenita transforma. Por lo tanto, nos es útil observar la evolución de la deformación permanente al descargar,  $\epsilon_p$ , que nos da una medida de la martensita que no retransforma y de la amplitud de la zona afectada por la nitruración que no será susceptible de experimentar superelasticidad. En consecuencia, como era de esperar, puede observarse claramente la tendencia a una mayor deformación residual a medida que aumenta la severidad de la nitruración (con la excepción de un solo caso).

La observación de la energía disipada en la descarga  $W_d$  y del rendimiento elástico  $\eta_e$  (entendido como el porcentaje de energía elástica recuperada en la descarga respecto al total involucrado en la carga hasta un 5% de alargamiento) revela una pérdida del grado de superelasticidad, aunque las diferencias entre los casos tratados son pequeñas. En el caso del  $\eta_e$ , parece que la disminución es ligeramente mayor a más severo el tratamiento, lo que es lógico si se piensa en la menor cantidad de material a transformar y la mayor deformación residual para mayores tiempos y temperaturas de nitruración.

En la Fig. 4.10 se ha omitido la representación de los módulos de elasticidad asociados a martensita y austenita. En términos globales, parece no existir correlación de los mismos con la severidad del tratamiento y respecto al material en estado de recepción. En todo caso, la variabilidad se da en unos márgenes razonables y no aporta una información fácilmente interpretable.

### **4.3 OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO ÓPTICO Y ELECTRÓNICO DE BARRIDO**

La observación al microscopio óptico reveló la presencia de placas de martensita en el material en estado de recepción, Fig. 4.11.



Figura 4.11: Alambre de ortodoncia sin tratar (imagen mejorada mediante tratamiento informático, proveniente de microscopía óptica,  $\times 200$ ).

Previsiblemente, entre la martensita se encuentran granos de fase  $\beta$ , ya que a temperatura ambiente, la de la observación, se sabe que coexisten ambas fases. Sin embargo, en la preparación de muestras se indujo inevitablemente martensita superficial por tensión en el proceso de pulido. Hay que mencionar que el proceso de preparación de muestras fue particularmente difícil, y a pesar de todos los cuidados puestos, no se pudo apreciar los límites de grano en prácticamente ninguna muestra. En la Fig. 4.12 parece observarse grano junto a la martensita, pero el estudio del mismo se hace muy complejo y la determinación de la proporción  $\beta$ -martensita imposible, al contribuir a ésta última aquella que se induce por tensión en el proceso de pulido. Este fenómeno se observa también en las muestras de material tratado, que presentan una estructura martensítica; esta martensita ha sido sin duda inducida por tensión en el

proceso de pulido, ya que a temperatura ambiente todo el material tratado es austenita con martensita.



Figura 4.12: Material tratado 20' a 900°C y dejado enfriar en horno (imagen mejorada mediante tratamiento informático, proveniente de microscopía electrónica,  $\times 650$ ).

A pesar de estos inconvenientes, en la Fig. 4.13 puede verse un aspecto muy interesante en una imagen al microscopio óptico de una muestra nitrurada a 1000°C durante 20 minutos con el método de enfriamiento en horno.



Figura 4.13: Alambre de ortodoncia tratado 20' a 1000°C y dejado enfriar en horno (imagen mejorada mediante tratamiento informático, proveniente de microscopía óptica,  $\times 200$ ).

Se puede apreciar la presencia de una capa superficial resultado de la nitruración. Este caso corresponde a la nitruración más severa, pero incluso con el microscopio óptico se pudo observar una capa superficial en todos los alambres tratados a temperaturas de 900 y 1000°C con tiempos de 10 y 20 minutos. El grosor medio de dicha capa aumenta con la severidad del tratamiento.

Gracias al microscopio electrónico puede apreciarse mejor la capa superficial, véase la Figura 4.14, observación correspondiente a la misma muestra que la figura anterior. Si se observa en detalle, puede apreciarse la existencia de dos subcapas: una más amplia y oscura en el exterior y otra más delgada en la parte interior.

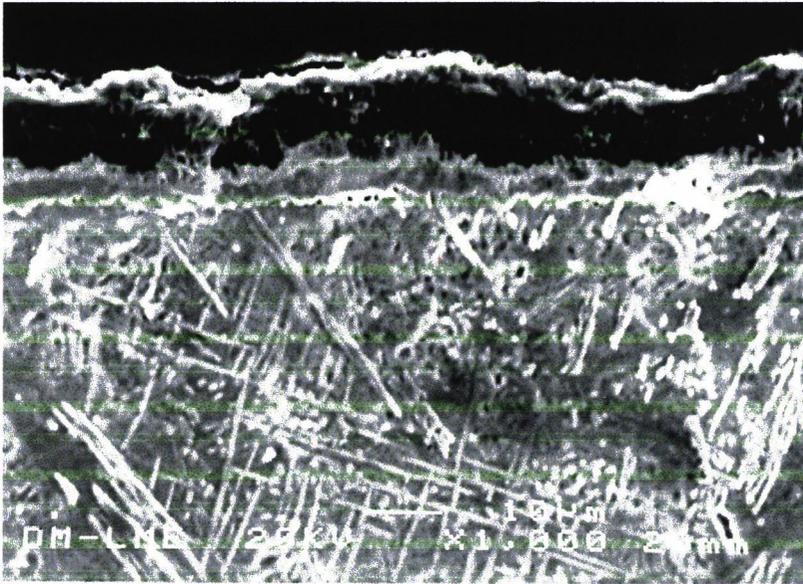


Figura 4.14: Alambre de ortodoncia tratado 20' a 1000°C y dejado enfriar en horno (imagen mejorada mediante tratamiento informático, proveniente de microscopía electrónica,  $\times 1000$ ).

Es previsible que alguna de las subcapas esté formada por nitruros de titanio (es sabido que, a las temperaturas de los tratamientos, el Ti es muy reactivo con el N disociado del  $N_2$ ; el Ni, en cambio, no tiende a formar compuestos con el N). La formación de esta capa dificultaría la incorporación sucesiva de nitrógeno en posiciones intersticiales, con lo que un endurecimiento superficial estaría causado mayoritariamente por la formación de una capa de compuestos en detrimento del nitrógeno intersticial.

Como ya se ha dicho, el grosor de la capa observada aumenta con la severidad del tratamiento; en la Figura 4.15 se aprecian a distintos aumentos las dos subcapas para un alambre nitrurado a 900°C durante 20 minutos.

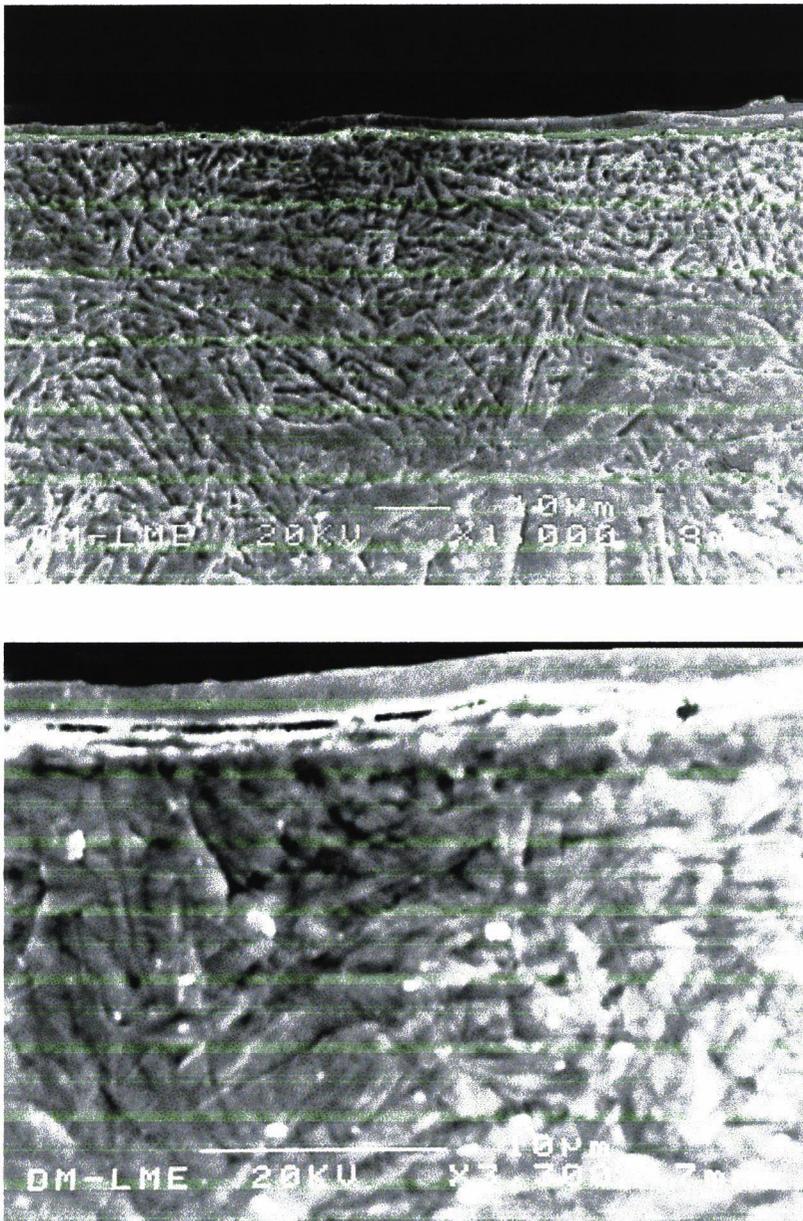


Figura 4.15: Alambre de ortodoncia tratado 20' a 900°C y dejado enfriar en horno (imagen mejorada mediante tratamiento informático, proveniente de microscopía electrónica, arriba  $\times 1000$ , abajo  $\times 3300$ ).

#### **4.4 MICROANÁLISIS QUÍMICO CUALITATIVO POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X**

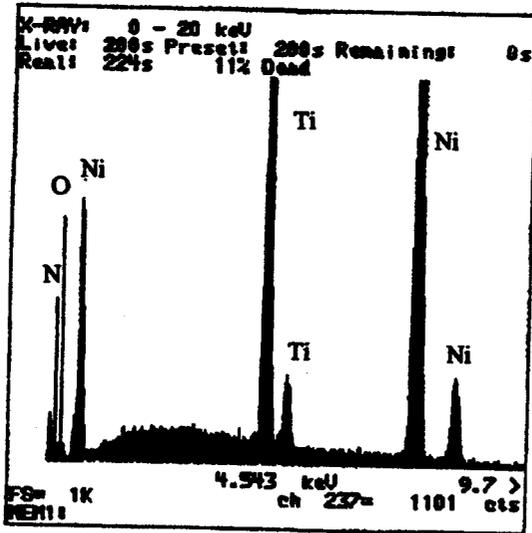
El objetivo de estos microanálisis fue determinar cualitativamente la constitución de cada una de las subcapas. No se consideró útil una evaluación cuantitativa debido a la superposición de los picos correspondientes al oxígeno y al nitrógeno; además, con esta técnica no se puede llegar a resoluciones menores al 2% en composición atómica, lo que tratando con aleaciones con memoria de forma puede significar una gran diferencia en las propiedades.

Los microanálisis por técnica de energía dispersiva de rayos X se aplicaron en tres puntos concretos de un alambre tratado durante 20 minutos a 1000°C y dejado enfriar en horno. Se escogió este tratamiento porque en él se aprecian claramente las subcapas. Las zonas objeto del análisis fueron el centro de la muestra, la subcapa superficial interior, y la subcapa superficial exterior, Fig. 4.16.

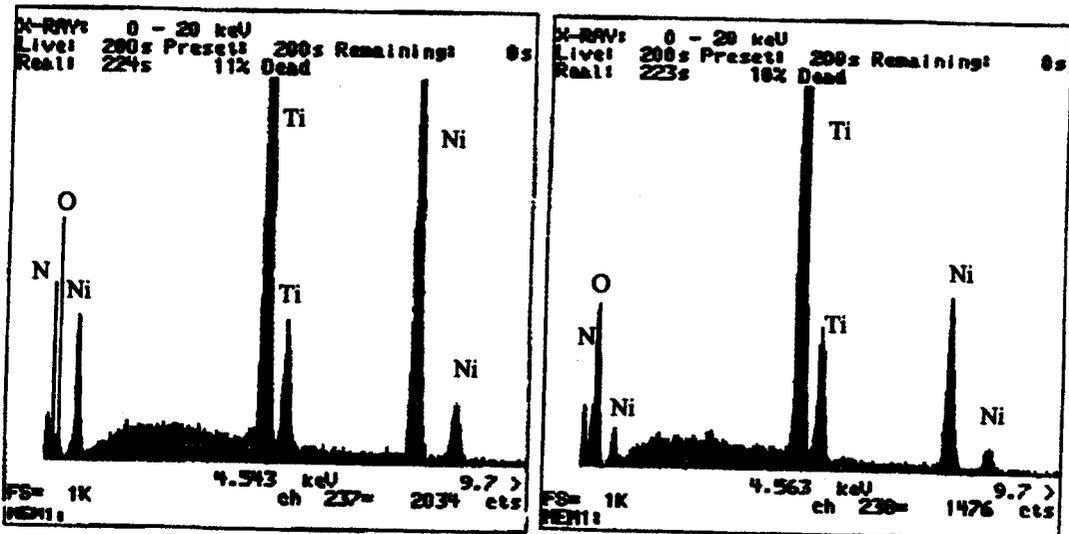
A modo comparativo, es obligado considerar el centro de la muestra; respecto a este análisis, el espectro correspondiente a la subcapa exterior muestra un acusado descenso en los picos correspondientes al níquel, así como un destacable aumento en los del oxígeno. Consecuentemente, pudiera ser que la subcapa exterior estuviera formada por óxidos e incluso nitruros y oxinitruros de titanio (los picos del nitrógeno y del oxígeno se confunden). El espectro correspondiente a la subcapa interior, en cambio, no parece mostrar diferencias muy significativas respecto al del centro de la muestra. No obstante, se da un ligero empobrecimiento en los picos correspondientes al níquel y parece que la presencia de nitrógeno es algo mayor.

A la luz de estos datos, una interpretación posible de los espectros es que la subcapa exterior está seguramente compuesta en su mayor parte por nitruros y probablemente oxinitruros de titanio, y que la subcapa interior probablemente contiene mayoritariamente nitruros de titanio. Esta explicación es la más lógica si se piensa en

qué ocurre durante el proceso de nitruración. Por otro lado, después de las nitruraciones se observó en todos los casos el color amarillo característico de los nitruros de titanio y oxinitruros en las superficies de las muestras tratadas. En las capas más profundas del material dejan de formarse compuestos de nitruro de titanio para formarse soluciones sólidas intersticiales de nitrógeno en NiTi que también endurecen capas más profundas.



(a)



(b)

(c)

Figura 4.16: Espectros de energía dispersiva de rayos X en una muestra tratada 20 minutos a 1000°C y dejada enfriar en horno. (a) Centro de la muestra, (b)

subcapa interior, y (c) subcapa exterior. La escala es la misma en los tres espectros.

#### 4.5 NANODUREZAS

Ya se ha dicho que, tras nitrurar las muestras, se observó en todos los casos el color amarillo característico de los nitruros de titanio y oxinitruros. Dicha capa de compuestos es delgada y presumiblemente muy dura. En los casos en que se constató una cierta oxidación se detectó fragilidad de dicha capa, que seguramente corresponde a la subcapa exterior observada por microscopía, a modo de cascarilla que se desprende rápidamente en la fricción. En el alcance del proyecto se ha descartado la determinación de perfiles de dureza con la profundidad desde la superficie ofrecida a la nitruración, pero se han determinado las nanodurezas superficiales a fin de confirmar las expectativas abiertas con la observación de las capas y su probable identificación química. Los valores expuestos son en todo caso valores promediados que presentaron una desviación estándar siempre menor a  $10 \text{ HV}_{1g}$ .

##### 4.5.1 MATERIAL EN ESTADO DE RECEPCIÓN

Nanodureza del material sin tratar	323 $\text{HV}_{1g}$
------------------------------------	----------------------

Tabla 4.12: Valor promediado de nanodureza para el material en estado de recepción.

##### 4.5.2 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y TEMPLE EN AGUA

Nanodureza ( $\text{HV}_{1g}$ )	15'	30'	45'	60'
1000 °C	720	792	899	1070
900°C	550	570	670	790
800°C	520	536	548	601

Tabla 4.13: Valores promediados de nanodureza para las muestras templadas en agua en función de la temperatura y tiempo de tratamiento.

Los valores de las nanodurezas mostraron un claro aumento del valor Vickers a medida que tiempos y temperaturas de nitruración se hacen mayores, Fig. 4.17. Obsérvese que el material en estado de recepción es de 323 HV y que en el caso más extremo se alcanza 1070 HV.

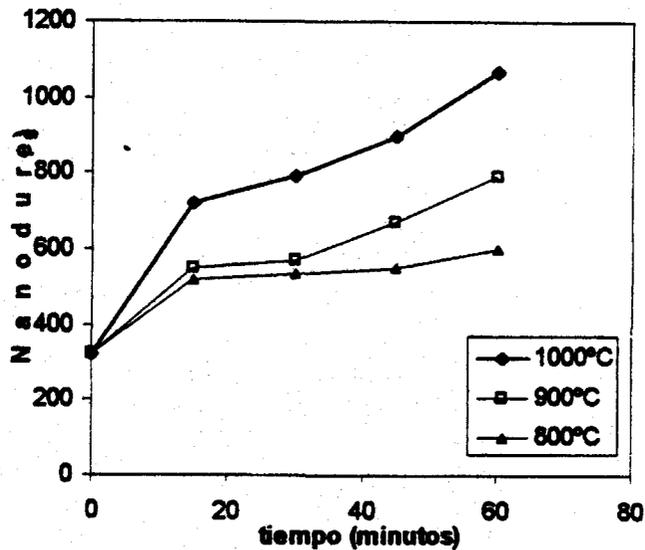


Figura 4.17: Evolución de la nanodureza superficial de las muestras tratadas y templadas en agua en función del tiempo y temperatura de nitruración.

Para estas muestras templadas en agua a 20°C y, en los casos de tratamiento más severo, se da un satisfactorio y suficiente aumento de nanodureza desde el punto de vista de la aplicación arco-bracket. Además de la difusión de nitrógeno, el mismo hecho de templar favorece la retención de vacantes, lo que aumenta la dureza y ayuda explicar los altos valores obtenidos a pesar de los pequeños tiempos de permanencia.

#### 4.5.3 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y ENFRIAMIENTO EN HORNO

Nanodureza ( $HV_{1g}$ )	3'	5'	10'	20'
1000 °C	402	515	807	1111
900 °C	343	483	670	720
800 °C	330	460	502	568

Tabla 4.14: Valores promediados de nanodureza para las muestras dejadas enfriar en horno en función de la temperatura y tiempo de tratamiento.

Para estos casos, los valores de las nanodurezas también mostraron un claro aumento del valor Vickers a medida que tiempos y temperaturas de nitruración se hacen mayores, Fig. 4.18. El material en estado de recepción es de 323 HV y, ahora, en el caso más extremo se alcanzan 1111 HV (más que suficiente desde el punto de vista de la aplicación como arco ortodóncico).

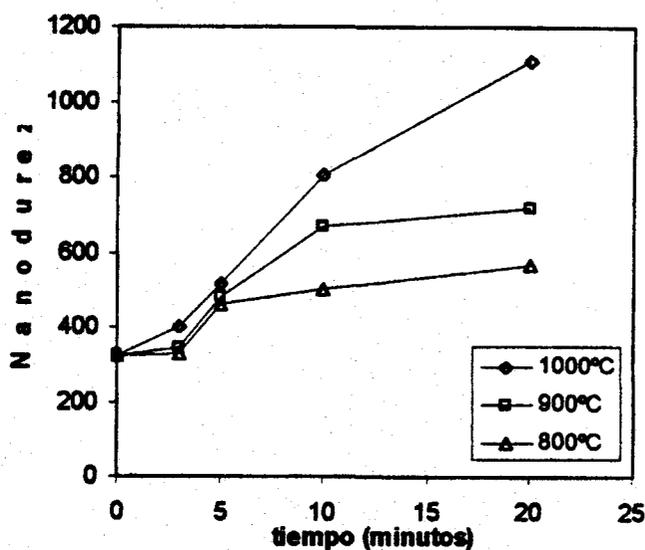


Figura 4.18: Evolución de la nanodureza superficial de las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno en función del tiempo y temperatura de nitruración

Obsérvese que, a mismas condiciones interpolables de nitruración, las muestras enfriadas en horno presentan durezas mayores respecto a las templadas en agua. Esto es debido principalmente al mayor tiempo de permanencia de las muestras enfriándose desde altas temperaturas en atmósfera de nitrógeno.

Puede decirse que el método de nitruración permite lograr un acusado endurecimiento que se forma gracias a la difusión gaseosa: favorecida por las altas temperaturas, la difusión facilita la incorporación de nitrógeno intersticial; los pequeños átomos de nitrógeno introducidos entre la red de la matriz contribuyen al endurecimiento avalado por las mediciones. No obstante, el principal elemento contribuyente es probablemente la capa superficial de compuestos formada; la subcapa interior observada es seguramente la más decisiva, ya que los nitruros de titanio tienen durezas por sí solos de hasta 1500HV; la subcapa de oxidación, aunque confiere dureza, no es deseable desde el punto de vista de esta aplicación ortodóncica por perjudicar al acabado superficial del producto.

#### **4.6 COEFICIENTES DE FRICCIÓN CONTRA TI-6AL-4V**

En este apartado se omitirá la representación de cada uno de los gráficos obtenidos con los ensayos de desgaste, que pueden verse en el ANEXO 1, dedicado a la exposición detallada de los resultados experimentales. Se optó por realizar los ensayos solamente de las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno por ser éstas las que permiten un cierto grado de mantenimiento de las propiedades superelásticas, aunque a temperaturas algo por debajo de la de servicio de los arcos.

A fin de hacer más manejables los datos, los puntos obtenidos en los ensayos de desgaste se ajustaron en todos los casos a una curva polinómica de grado 6 por el método de los mínimos cuadrados. Se presenta en cada caso los términos resultantes de la regresión del coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada, así como el parámetro  $R^2$ . La nomenclatura que se le ha dado a cada uno de los términos es la siguiente:

$$\mu (\text{ distancia deslizada (m) }) = c_6 \cdot x^6 + c_5 \cdot x^5 + c_4 \cdot x^4 + c_3 \cdot x^3 + c_2 \cdot x^2 + c_1 \cdot x + c_0$$

#### 4.6.1 MATERIAL EN ESTADO DE RECEPCIÓN

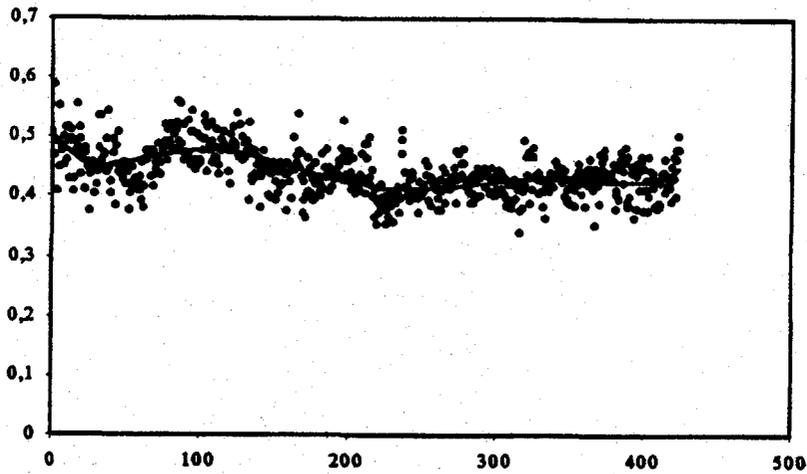


Figura 4.19: Coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada contra Ti-6Al-4V para el material en estado de recepción. Se muestra la curva ajustada por regresión polinómica de grado 6.

	Sin tratar
$c_6$	5,1845E-15
$c_5$	-6,907E-12
$c_4$	3,48E-09
$c_3$	-8,166E-07
$c_2$	8,7731E-05
$c_1$	-0,0037685
$c_0$	0,50874951
Coef. $R^2$	0,3313

Tabla 4.15: Términos de la regresión polinómica de grado 6 del coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada contra Ti-6Al-4V para el material en estado de recepción.

#### 4.6.2 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y ENFRIAMIENTO EN HORNO

Se observó en prácticamente todos los casos (a excepción del caso 3' 800°C, precisamente el tratamiento menos severo) una zona de aumento del coeficiente de fricción correspondiente a las capas más exteriores y la estabilización posterior alrededor del valor que presenta el material en estado de recepción, Fig. 4.20.

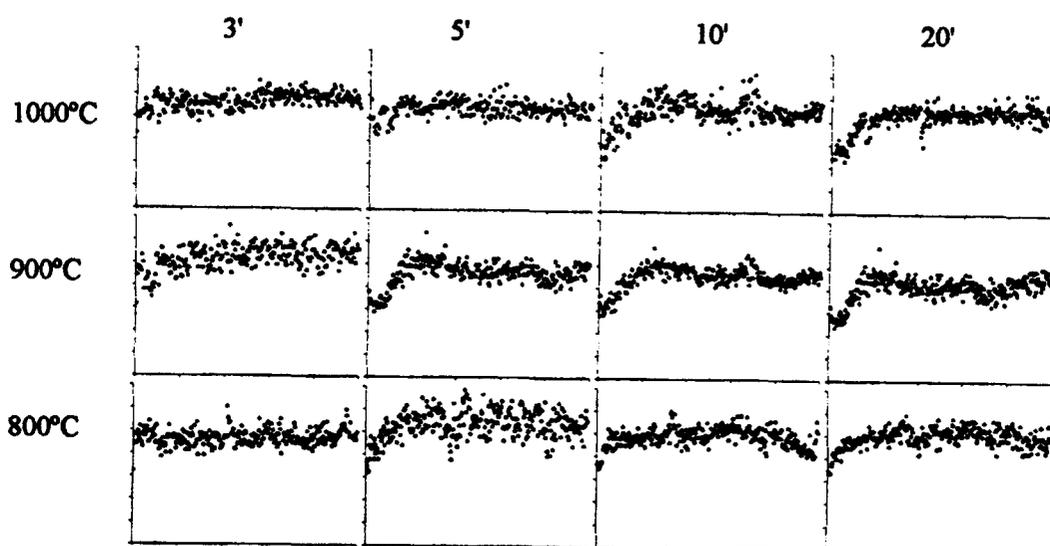


Figura 4.20: Coeficientes de fricción en función de la distancia deslizada contra Ti-6Al-4V en función de la temperatura y tiempo de tratamiento en las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno. Las divisiones representan 1 décima y 10m en los ejes vertical y horizontal (limitado a 50m, zona a partir de la cual no se observan cambios significativos) respectivamente.

En los casos en los que el tratamiento es más severo, la zona de bajo coeficiente de fricción es más amplia debido seguramente a una mayor profundidad de las capas de compuestos y del alcance del nitrógeno intersticial. Los valores del coeficiente de fricción para bajas distancias en estos tratamientos son muy aceptables (alrededor de 0,2) frente al material en estado de recepción (alrededor de 0,6). Estos resultados confirman las expectativas fundadas en los espectaculares aumentos de nanodureza. Se podría objetar que la zona con bajos coeficientes de fricción es en todos los casos muy estrecha, pero en el caso que nos ocupa ya es suficiente porque se trata de un problema

de deslizamiento que se relaciona más bien con un coeficiente de fricción estático y no tan sujeto a las variaciones por desgaste que con un coeficiente de fricción dinámico. De hecho, en estos ensayos se mide un coeficiente de fricción dinámico (a pesar que la velocidad se ha escogido lo más baja posible) pero éste ya nos puede dar una idea, sobre todo para bajas distancias de desgaste, del coeficiente de fricción estático. Además, teniendo en cuenta que no podemos alterar la superelasticidad en un alambre de tan poca sección, nos interesa que la capa de endurecimiento sea lo más pequeña posible.

En la Tabla 4.16 se muestran los valores característicos de las regresiones:

	<b>Tratamientos a 1000°C</b>			
	<b>20'</b>	<b>10'</b>	<b>5'</b>	<b>3'</b>
<b>c<sub>6</sub></b>	-1,069E-12	-9,371E-14	-1,282E-12	9,3512E-15
<b>c<sub>5</sub></b>	6,0256E-10	6,9064E-11	7,3202E-10	-4,826E-13
<b>c<sub>4</sub></b>	-1,31E-07	-1,985E-08	-1,603E-07	-1,923E-09
<b>c<sub>3</sub></b>	1,4028E-05	2,7541E-06	1,6805E-05	6,3489E-07
<b>c<sub>2</sub></b>	-0,0007672	-0,000185	-0,0008585	-7,963E-05
<b>c<sub>1</sub></b>	0,01997401	0,00557265	0,01953731	0,00388489
<b>c<sub>0</sub></b>	0,26164229	0,39752572	0,31187925	0,41986201
<b>Coef. R<sup>2</sup></b>	0,5253	0,223	0,3119	0,1461

	<b>Tratamientos a 900°C</b>			
	<b>20'</b>	<b>10'</b>	<b>5'</b>	<b>3'</b>
<b>c<sub>6</sub></b>	-3,121E-12	-1,34E-12	-1,132E-12	-1,969E-13
<b>c<sub>5</sub></b>	1,532E-09	7,6265E-10	6,6563E-10	1,3038E-10
<b>c<sub>4</sub></b>	-2,87E-07	-1,668E-07	-1,505E-07	-3,354E-08
<b>c<sub>3</sub></b>	2,5501E-05	1,7478E-05	1,6337E-05	4,2687E-06
<b>c<sub>2</sub></b>	-0,0010999	-0,0008944	-0,0008671	-0,0002855
<b>c<sub>1</sub></b>	0,02162742	0,02025952	0,02025823	0,00943718
<b>c<sub>0</sub></b>	0,28153994	0,31749607	0,32311288	0,42492177

<b>Coef. R<sup>2</sup></b>	0,4484	0,4181	0,2696	0,1905
----------------------------	--------	--------	--------	--------

	<b>Tratamientos a 800°C</b>			
	<b>20'</b>	<b>10'</b>	<b>5'</b>	<b>3'</b>
<b>c<sub>6</sub></b>	-1,142E-12	-3,897E-14	-6,443E-13	2,1299E-13
<b>c<sub>5</sub></b>	6,058E-10	1,4463E-10	3,9503E-10	-1,234E-10
<b>c<sub>4</sub></b>	-1,27E-07	-5,525E-08	-9,313E-08	2,7501E-08
<b>c<sub>3</sub></b>	1,3166E-05	8,379E-06	1,049E-05	-2,849E-06
<b>c<sub>2</sub></b>	-0,0006954	0,00058296	-0,0005683	0,00012994
<b>c<sub>1</sub></b>	0,01634778	0,01642301	0,01315472	-0,0017982
<b>c<sub>0</sub></b>	0,38655743	0,40770587	0,40392107	0,46657994
<b>Coef. R<sup>2</sup></b>	0,3116	0,3473	0,1978	0,2294

Tabla 4.16: Términos de la regresión polinómica de grado 6 del coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada contra Ti-6Al-4V para las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno.

Estas regresiones tienen un valor  $R^2$  muy bajo, pero no deben tomarse como ajustes de predicción, sino como tendencias a modo comparativo. En este sentido, se han tomado los valores extrapolados por las regresiones de los coeficientes de fricción para una distancia recorrida de desgaste de 0m, y los valores interpolados para una distancia recorrida de desgaste de 1m, en función del tratamiento, Fig. 4.21

Se puede observar claramente el descenso de estos coeficientes de fricción calculados con la severidad del tratamiento. Téngase en cuenta que un tiempo nulo de tratamiento corresponde a los valores del material en estado de recepción.

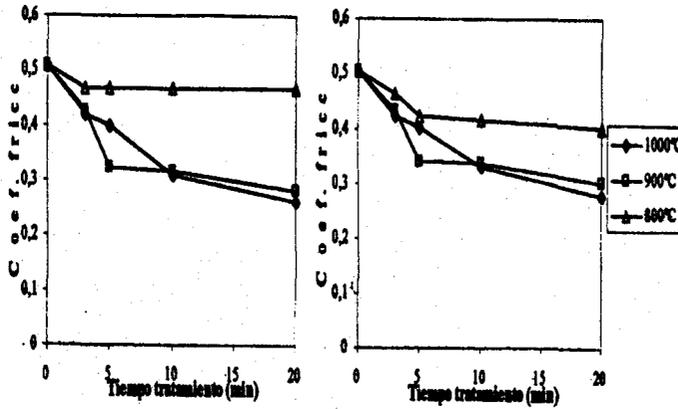


Figura 4.21: Extrapolación a 0m e interpolación a 1m de los coeficientes de fricción contra disco de Ti-6Al-4V ajustados por las regresiones.

Es notable destacar la correlación de los valores de coeficiente de fricción con las nanodurezas obtenidas, de manera independiente al tiempo y temperatura del tratamiento, Fig. 4.22. En estos casos, ocurre que a más nanodureza menos coeficiente de fricción (en una correlación que parece lineal), lo que es un resultado destacable ya que implica que las capas más duras no son muy frágiles a la fricción por deslizamiento.

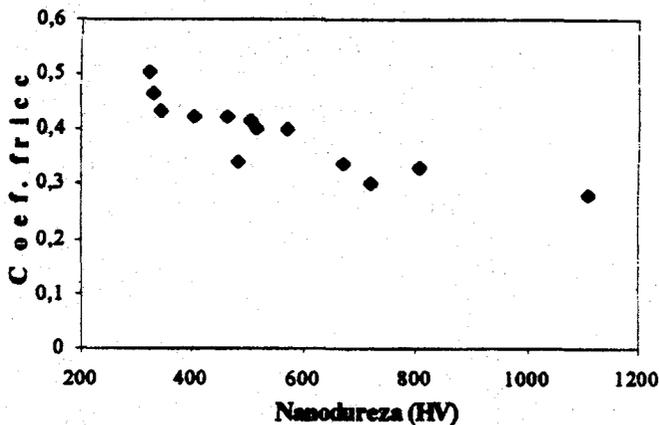


Figura 4.22: Correlación de la nanodureza con los coeficientes de fricción interpolados para una distancia deslizada de 1m contra disco de Ti-6Al-4V, en función del tiempo y temperatura del tratamiento de muestras templadas y dejadas enfriar en horno.

## 4.7 COEFICIENTES DE FRICCIÓN CONTRA ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 316

Para este apartado es válido lo comentado en el inicio del apartado 4.6; igualmente, se descartaron las muestras tratadas y templadas en agua, y se ajustaron los valores a curvas polinómicas de grado 6 por el método de los mínimos cuadrados siguiendo la nomenclatura apuntada en la Ecuación 4.1.

### 4.7.1 MATERIAL EN ESTADO DE RECEPCIÓN

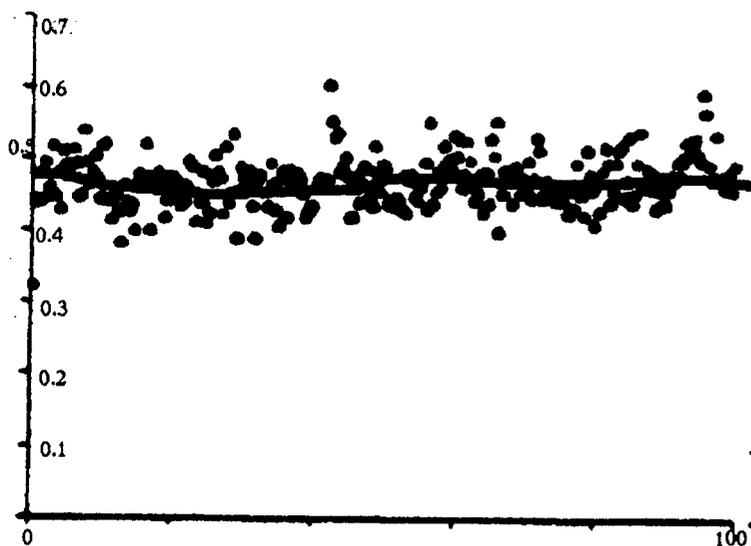


Figura 4.23: Coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada contra acero inoxidable austenítico AISI 316 para el material en estado de recepción. Se muestra la curva ajustada por regresión polinómica de grado 6

	Sin tratar
$c_6$	-1,324E-11
$c_5$	4,5226E-09
$c_4$	-5,99E-07
$c_3$	3,857E-05
$c_2$	-0,0012343
$c_1$	0,01769882
$c_0$	0,31773569

Tabla 4.17: Términos de la regresión polinómica de grado 6 del coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada contra acero inoxidable austenítico AISI 316 para el material en estado de recepción.

#### 4.7.2 MUESTRAS SOMETIDAS A NITRURACIÓN Y ENFRIAMIENTO EN HORNO

Estos coeficientes de fricción apuntan unos resultados hacia la misma dirección que el caso anterior de desgaste contra Ti-6Al-4V. Solamente en los tratamientos más severos se observa un coeficiente de fricción claramente menor en la capa exterior del material, Fig. 4.24.

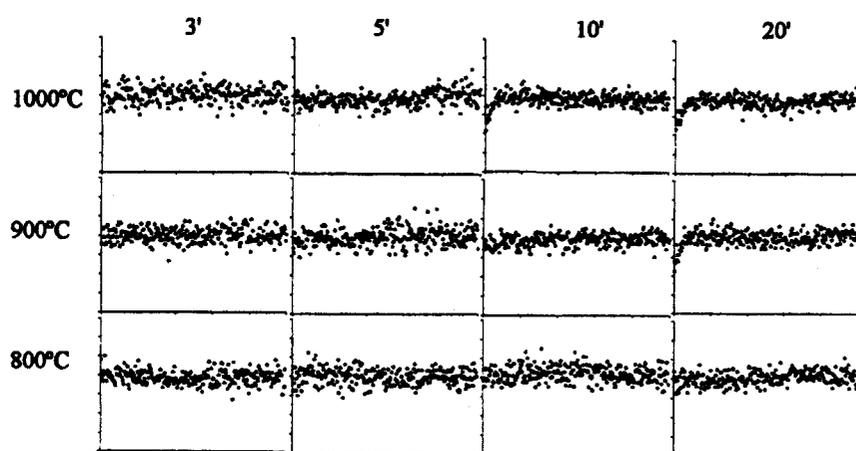


Figura 4.24: Coeficientes de fricción en función de la distancia deslizada contra acero inoxidable austenítico AISI 316 en función de la temperatura y tiempo de tratamiento en las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno. Las divisiones representan 1 décima y 10m en los ejes vertical y horizontal (limitado a 50m, zona a partir de la cual no se observan cambios significativos) respectivamente.

En la Tabla 4.18 se muestran los valores característicos de las regresiones.

	Tratamientos a 1000°C			
	20'	10'	5'	3'
$c_6$	-2,004E-11	-1,703E-11	-5,365E-12	5,9056E-12
$c_5$	6,6564E-09	5,6778E-09	1,6395E-09	-1,841E-09
$c_4$	-8,58E-07	-7,374E-07	-1,829E-07	2,1086E-07
$c_3$	5,3609E-05	4,6713E-05	8,6462E-06	-1,066E-05
$c_2$	-0,0016391	-0,0014667	-0,0001405	0,00021481
$c_1$	0,02195737	0,02011645	0,00051735	-0,0006929
$c_0$	0,28809006	0,30775073	0,37687862	0,39300453
<b>Coef. R<sup>2</sup></b>	0,3522	0,1463	0,2209	0,014
	Tratamientos a 900°C			
	20'	10'	5'	3'
$c_6$	-2,967E-11	-8,796E-12	-5,664E-12	-9,194E-12
$c_5$	9,5038E-09	2,4396E-09	1,4581E-09	2,6538E-09
$c_4$	-1,17E-06	-2,519E-07	-1,332E-07	-2,854E-07
$c_3$	6,9595E-05	1,2301E-05	5,1876E-06	1,4032E-05
$c_2$	-0,0020019	-0,0003212	-9,281E-05	-0,0003125
$c_1$	0,02496246	0,00502518	0,00153337	0,00279339
$c_0$	0,30883635	0,35583094	0,37748603	0,39428144
<b>Coef. R<sup>2</sup></b>	0,2566	0,1263	0,0359	0,0099
	Tratamientos a 800°C			
	20'	10'	5'	3'
$c_6$	7,3836E-12	8,6367E-12	-1,717E-11	1,5804E-12
$c_5$	-2,107E-09	-2,603E-09	5,4393E-09	-4,764E-10
$c_4$	2,32E-07	2,8473E-07	-6,578E-07	5,9659E-08
$c_3$	-1,246E-05	-1,31E-05	3,7624E-05	-4,326E-06
$c_2$	0,00032082	0,00019136	-0,001014	0,00019522
$c_1$	-0,0024615	0,00116144	0,01085741	-0,0042558
$c_0$	0,3935991	0,40104041	0,37337493	0,41471634
<b>Coef. R<sup>2</sup></b>	0,124	0,0913	0,0268	0,0548

Tabla 4.18: Términos de la regresión polinómica de grado 6 del coeficiente de fricción en función de la distancia deslizada contra acero inoxidable austenítico AISI 316 para las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno.

Estos resultados no son tan satisfactorios como los obtenidos en 4.6, pero, de todas maneras, se han realizado las regresiones a fin de evaluar cada tratamiento y compararlo con el material en estado de recepción.

Igualmente, se han tomado los valores extrapolados por las regresiones de los coeficientes de fricción para una distancia recorrida de desgaste de 0m, y los valores interpolados para una distancia recorrida de desgaste de 1m, en función del tratamiento, Fig. 4.25

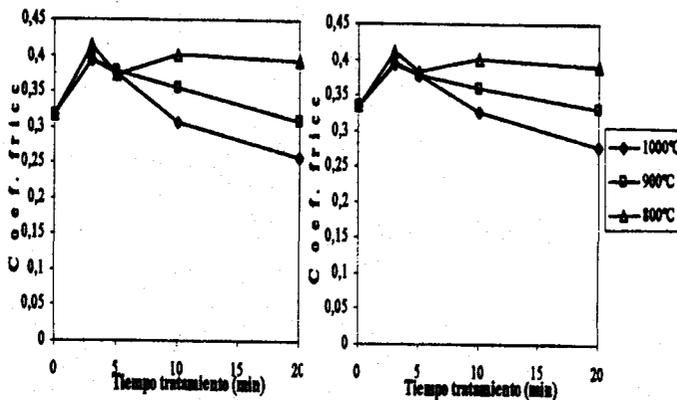


Figura 4.25: Extrapolación a 0m e interpolación a 1m de los coeficientes de fricción contra disco de acero inoxidable austenítico AISI 316 ajustados por las regresiones.

Parece ser que hay un aumento del coeficiente de fricción respecto al material en estado de recepción, pero se apunta una tendencia al descenso a partir de los tratamientos más severos.

La correlación de los valores de coeficiente de fricción con las nanodurezas obtenidas, de manera independiente al tiempo y temperatura del tratamiento, se muestra en la Fig. 4.26. Como en los casos anteriores, ocurre que a más nanodureza menos coeficiente de

fricción (en una correlación que parece lineal, aunque con una pendiente menor que la correspondiente a la del disco de Ti-6Al-4V).

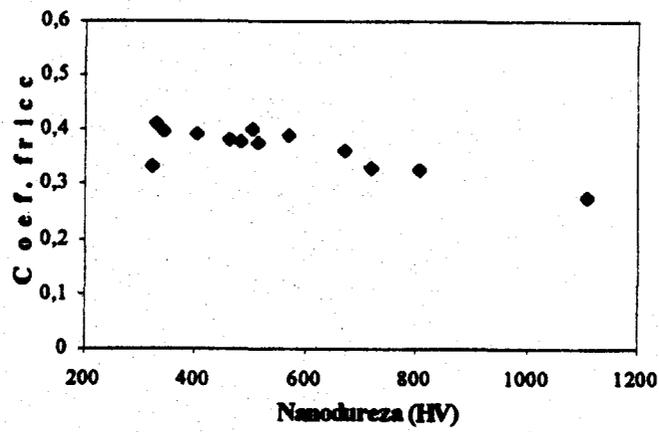


Figura 4.26: Correlación de la nanodureza con los coeficientes de fricción interpolados para una distancia deslizada de 1m contra disco de acero inoxidable austenítico AISI 316, en función del tiempo y temperatura del tratamiento de muestras templadas y dejadas enfriar en horno.

## **.V. EL TRATAMIENTO OPTIMO**

## 5 EL TRATAMIENTO OPTIMO

### 5.1 CRITERIOS Y ELECCIÓN

Es sabido que la finalidad del presente estudio es mejorar las propiedades superficiales de deslizamiento de los arcos de ortodoncia fabricados con una aleación níquel-titanio superelástica respecto al *bracket* sin que se altere significativamente su propiedad de superelasticidad. Más allá de este objetivo, se ha planteado la elección de un tratamiento de nitruración óptimo como un compromiso entre el mantenimiento de las propiedades superelásticas y una previsible mejora del deslizamiento con el *bracket*. El autor es consciente de que esta elección dista mucho de un tratamiento ideal, que seguramente debería encontrarse ampliando el rango de niveles aplicados a las temperaturas y tiempos de nitruración.

Se ha intentado plantear unos criterios de elección y se ha escogido un tratamiento óptimo, entendiendo como óptimo el mejor desde el punto de vista de las variables y métodos seguidos en este proyecto. Por lo tanto, en este capítulo se descartan las muestras sometidas a nitruración y temple en agua por no mantener las propiedades superelásticas, y se consideran las propiedades a 37°C, tanto para las muestras sometidas a nitruración y enfriamiento en horno, como para el material sin tratar, que se tiene en cuenta a modo comparativo.

A continuación se exponen unos criterios de elección relacionados con la tecnología de materiales empleados como arcos de ortodoncia. En cada caso se comentan las variables medidas relacionadas y el tratamiento que mejor cumple los requerimientos.

a) **Baja rigidez.** A una misma activación (léase deformación), el material con menor módulo de elasticidad de la austenita  $E_{\beta}$  y menor tensión de martensita inducida  $\sigma_{\beta \rightarrow M}$  sobrellevará fuerzas menores; en la desactivación (cuando se libera la energía) las fuerzas serán, además de moderadas, más constantes a un módulo de elasticidad asociado a la martensita  $E_M$  menor y una tensión de retransformación  $\sigma_{M \rightarrow \beta}$  menor. Además, un

material con baja rigidez permite al ortodoncista más margen de error y una mayor facilidad y exactitud al intentar aplicar una fuerza dada. La tensión de transformación es la tensión necesaria para deformar el alambre y adaptarlo al arco dentario del paciente. Tensiones de transformación excesivamente elevadas pueden dificultar la manipulación de los alambres y causar molestias y dolor al paciente durante la instalación del aparato ortodóncico y durante los reajustes que el ortodoncista considere necesarios. La tensión de retransformación es la fuerza de recuperación del alambre tras la anterior deformación. Es la responsable de la fuerza correctora, es decir la fuerza que recibe el diente para ser recolocado en la posición deseada. Esta fuerza debe ajustarse a las necesidades del tratamiento ortodóncico, que en términos generales demanda fuerzas de baja magnitud y de naturaleza constante.

En cuanto a los módulos de elasticidad, no hay una correlación clara que permita aclarar qué tratamiento es mejor. Las tensiones de transformación y retransformación, aunque varían, se mantienen en unos márgenes razonables respecto al material sin tratar, por lo que no son factores clave en la elección.

- b) **Elevado rango de trabajo.** En un material superelástico, el rango de trabajo no puede ser entendido como la deformación elástica máxima, sino como la deformación recuperada al descargar. Por lo tanto, como hemos ensayado hasta alargamientos fijos del 5%, el rango de trabajo está relacionado con la deformación residual  $\epsilon_p$  medida, con la particularidad que mayores deformaciones residuales implican menores rangos de trabajo. Un elevado rango de trabajo permite que se puedan aplicar mayores activaciones sin que el tiempo útil de vida del arco disminuya. Esto implica menos cambios de arco, menos ajustes y menos visitas del paciente al ortodoncista. Además, la deformación permanente por sí sola indica el error que se producirá durante el tratamiento ortodóncico, ya que toda aquella deformación que el alambre no puede recuperar se traduce en una falta de movimiento dentario.

La deformación residual sí es un parámetro clave en la elección, ya que muestra una clara tendencia a aumentar con la temperatura y tiempo de nitruración, de lo que se deduce que **a mayor la severidad del tratamiento, menor el rango de trabajo.**

c) **Elevado módulo de resiliencia.** En el caso de un material superelástico podemos traducir la energía almacenada disponible por energía disipada en la descarga  $W_d$ , con la particularidad que a menor  $W_d$ , mayor energía recuperada en la descarga, lo que representa un potencialmente mayor movimiento dentario. La otra variable medida que se relaciona con la energía disponible es el rendimiento elástico.

Los ensayos han mostrado que a mayores tiempos y temperaturas de nitruración, menor rendimiento elástico  $\eta_e$  y mayor energía disipada  $W_d$ . Por lo tanto, **a mayor severidad del tratamiento, menor energía disponible para el movimiento dentario.**

d) **Buena formabilidad.** No se han medido parámetros que caractericen la zona plástica, pero puede decirse que no se suponen variaciones muy grandes respecto al material sin tratar. Probablemente el endurecimiento empeore la formabilidad.

e) **Buena soldabilidad.** El Ni-Ti puede soldarse consigo mismo mediante una soldadura eléctrica, aunque dicha técnica no es fácil. La mayoría de las aplicaciones se realizan por uniones de lazo. Es una propiedad importante cuando se intuye que el tratamiento exigirá modificaciones en los arcos, y aunque no se han realizado experimentos en este sentido, es previsible que el Ni-Ti SE nitrurado empeore sus propiedades de soldabilidad.

f) **Buen deslizamiento respecto al *bracket*.** Ya se comentado que este aspecto es decisivo si no se quiere restar efectividad al arco y producir unas tensiones fluctuantes que alteren el movimiento dentario. Las variables medidas relacionadas han sido la nanodureza y el coeficiente de fricción contra los discos que simulan el material que se suele emplear en la fabricación del *bracket*.

Como era de esperar, los ensayos han mostrado que a mayores tiempos y temperaturas de nitruración, mayores nanodurezas y menores coeficientes de fricción (sin que se observe, para los tratamientos más severos, fragilidad de la capa responsable de ello). Por lo tanto, **a mayor severidad del tratamiento, mejor deslizamiento del arco respecto al *bracket*.**

g) **Inalterabilidad, estabilidad y biocompatibilidad en el medio bucal.** Dicho aspecto no se ha tenido en cuenta directamente en la elección del tratamiento óptimo. Como que es previsible un comportamiento similar de los distintos casos nitrurados, solamente se ha considerado la liberación de iones al medio salivar para el tratamiento escogido.

Una vez expuestos los criterios de elección y los tratamientos que mejor se ajustan a ellos, se puede extraer como conclusión global que la severidad del tratamiento empeora todas las propiedades de mantenimiento de la superelasticidad, pero mejora las de deslizamiento del arco respecto al *bracket*. La elección se plantea como una solución de compromiso y debe pasar por consideraciones cualitativas: se asume que la nanodureza mínima necesaria para un buen contacto arco-*bracket* es de alrededor de 700 HV, y que el coeficiente de fricción debe mostrar una mejora respecto al material sin tratar de por lo menos un 30%. Como tratamiento óptimo, se ha escogido el primer caso de nitruración menos severo que cumple estos requisitos. **El tratamiento óptimo escogido en los términos que se ha realizado este proyecto es la nitruración a 900°C durante 20 minutos (y posterior enfriamiento en horno; flujo de N<sub>2</sub> gaseoso de 2.5 l/min).**

En la Tabla 5.1 se expone una comparación de este tratamiento con el material en estado de recepción. Se consideran las variables más importantes atendiendo a los criterios desde el punto de vista ortodóncico expuestos anteriormente.

	<b>Tratamiento óptimo</b> (20' 900°C, enfriamiento en horno)	<b>Material en estado de recepción</b>	
<b>Ensayo <math>\sigma/\epsilon</math> a 20°C</b>  (las divisiones en los ejes representan 100 MPa y 1% respectivamente)			
			<b><math>\Delta\%</math></b>
<b>Deformación residual <math>\epsilon_p</math></b>	0,95 % (20°C)	0 % (20°C)	—
<b>Energía disipada <math>W_d</math></b>	8,71 mJ/mm <sup>3</sup> (20°C)	5,72 mJ/mm <sup>3</sup> (20°C)	<b>-52%</b>
<b>Rendimiento elástico <math>\eta_e</math></b>	52,7 % (20°C)	57,9 % (20°C)	<b>-9%</b>
<b>Nanodureza</b>	720 HV <sub>1g</sub>	323 HV <sub>1g</sub>	<b>+123%</b>
<b><math>\mu_{x=1m}</math> contra Ti-6Al-4V</b>	0,302	0,605	<b>+50%</b>
<b><math>\mu_{x=1m}</math> contra AISI 316</b>	0,331	0,534	<b>+25%</b>

Tabla 5.1: El Ni-Ti SE sometido al tratamiento óptimo de nitruración gaseosa en los términos de realización de este proyecto en comparación con el material en estado de recepción. Los incrementos se calculan respecto a los valores del material en estado de recepción; el signo negativo significa empeoramiento, el positivo, mejora respecto al material sin tratar.

Es destacable la pérdida razonablemente moderada del rendimiento elástico (de hecho, este es el tratamiento que mostró un rendimiento elástico mayor, motivo adicional que nos ha hecho decantar por su elección). El incremento en la energía disipada en la descarga (relacionada con la gran histéresis mecánica que presenta) es ya algo más importante. La deformación residual experimenta un incremento considerable, aunque no es éste el peor de los tratamientos; a más severo el tratamiento, mayor es  $\epsilon_p$ . Por lo tanto, en el aspecto de las

pérdidas, puede decirse que con este tratamiento el rango de trabajo del arco ortodóncico se ve resentido, aunque la energía disponible para el movimiento dentario (relacionada con  $\eta_e$  y  $W_d$ ) se mantiene en unos valores aceptables.

Por el lado de los beneficios, el incremento de nanodureza, 123%, es ciertamente espectacular y se da un descenso de un 50% del coeficiente de fricción contra Ti-6Al-4V. Esto hace pensar que el deslizamiento arco-*bracket* se mejoraría ostensiblemente con este tratamiento. Por último, el tratamiento óptimo mejora de manera importante los coeficientes de fricción contra acero inoxidable austenítico AISI 316.

## **9.2 DEGRADACIÓN DE LA ALEACIÓN SOMETIDA A TRATAMIENTO ÓPTIMO**

En cuanto a la estabilidad, puede decirse que en esta aleación se dan fases metaestables y transformaciones martensíticas sin difusión, por lo que las fases generadas no están necesariamente en su estado de mínima energía posible inmediatamente después de un proceso termomecánico. En la naturaleza, todos los sistemas tienden hacia el estado de mínima energía libre, y este proceso es el origen de la dependencia del tiempo del comportamiento de las aleaciones de memoria de forma. Afortunadamente, la fluencia, la relajación de tensiones y la estabilización pueden controlarse fácilmente y los efectos de la estabilización pueden parcial o completamente aniquilarse simplemente calentando ligeramente por encima de  $A_F$ . Las temperaturas originales de transformación se restauran porque la fase austenítica recuerda rápidamente su configuración atómica original.

El estudio del comportamiento de la aleación frente a la degradación debe concentrarse en la liberación con el tiempo de iones al medio salivar a 37°C, y la resistencia a la corrosión. Estos aspectos aunque no son objeto de esta Tesis Doctoral, parece que mejorarán ya que la capa de nitruros evita el contacto del medio salivar con el alambre de ortodoncia y de esta manera evita la corrosión; además la liberación de iones del alambre al medio disminuirá debido al efecto aislante con que esta capa actúa.

**.VI. CONCLUSIONES**

## 6 CONCLUSIONES

- .1. El proceso de nitruración gaseosa produce capas homogéneas y tenaces en toda la geometría del alambre.
- .2. La caracterización metalográfica después del proceso de difusión de nitrógeno crea tres zonas en el alambre:
  - ◆ zona superficial de nitruros de titanio
  - ◆ zona intermedia de solución de nitrógeno en NiTi
  - ◆ zona central (sin cambios) idéntica al material de recepción
- .3. La nitruración gaseosa es un método eficaz para el aumento de la dureza superficial en los arcos de NiTi de **aproximadamente un 300%**.
- .4. Al aumentar la dureza superficial, disminuye el coeficiente de fricción.
- .5. Coeficientes de fricción más bajos en las capas exteriores a medida que aumenta la severidad del tratamiento.
- .6. La formación de la capa de nitruro de titanio provoca una ligera variación en las temperaturas de transformación pero mantiene las propiedades superelásticas de uso clínico.
- .7. Las muestras enfriadas en agua perdieron la superelasticidad
- .8. El mejor compromiso entre la conservación de las propiedades superelásticas y de des- lizamiento ha sido para el tratamiento térmico a 900 °C durante 20 minutos enfriado en horno.

**.9. Grandes precauciones para evitar**

- ◆ la oxidación
- ◆ la incorporación de impurezas

**.10. La optimización del acabado superficial con técnicas de pulido mejoraría aún más el deslizamiento del alambre**

**.11. La sencillez, economía y las altas nanodurezas que permiten unos bajos coeficientes de fricción junto con el mantenimiento de las propiedades superelásticas compensan los inconvenientes del método y lo hacen un candidato prometedor en su aplicación ortodóncica.**

**.VII. BIBLIOGRAFIA**

## 7 BIBLIOGRAFIA

1. **Ölander A.** J.Am.Chem.Soc., 54, 1932, 3819-3820; citado como **Otsuka K. y Wayman C.M.** Pseudoelasticity and stress induced martensitic transformations. Int. Q. Sci. Rev. J., Reviews on the deformation behaviour of materials 2 (2), 1977.
2. **Bush R.E., Leudeman R.T. y Groos P.M.** Alloys improved Elastic Properties. AMRA CR 65-02/1, AD 629726, U.S. Army Materials Research Agency, 1966.
3. **Greninger A.B. y Mooradian V.G.** Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys. Trans. AIME 128, 1938, 337-338.
4. **Kurdjumov G.V. y Khandros L.G.** Dokl. Akad. Nauk. SSSR 66, 1949, 211-213.
5. **Buehler W.J., Gilfrich J.V. y Wiley R.C.,** Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. J.Appl.Phys. 34, 1963, 1475-1476.
6. **Delaey L., Krishnan R.V., Tas H. y Warlimont H.,** Review: thermoelasticity, pseudoleasticity and the shape memory effects associated with martensitic transformation. J.Mater.Sci. 9, 1974, 1521-1530.
7. **Delaey L., Deruyttere, Aernoudt E., y Roos J.** Shape memory effect, Superelasticity and Damping in Copper-Zinc-Aluminium alloys. Rapport 78R1, Department Metaalkunde, Katholieke Universiteit Leuven. Belgium. 1978. 24-56.
8. **Krousbrock R.** Shape memory alloys in Metal and Ceramic Biomaterials. v II. Eds. P.Ducheyne and G.W.Hastings. CRC Press. Boca Raton. Florida 1984, 82-86.
9. **Wayman C.M. y Duering T.W.** An Introduction to Martensite in Shape Memory in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Eds. TW Duering, KN. Melton, D.Stöckel and C.M.Wayman. Butterworth-Heinemann London 1990. 5-10.

10. **Wasilewski R.J.** On the nature of the martensitic transformation. *Metall. Trans.* 6A, 1975, 1405-1409.
11. **Otsuka K. y Shimizu K.** Pseudoelasticity and Shape memory effect. *Int. Metals. Rev.* 31 (3), 1976, 93-98.
12. **Delaey L.** Diffusionless transformations. *Mat.Sci and Techn.* 5 Ed. P.Haasen, Phase transformations in materials, VCH. 1987, 339-404.
13. **Shimizu K. y Tadaki T.** Shape memory effect: Mechanism in shape memory alloys. Ed. H. Funakubo. Gordon and Breach Science Publishers. 1984, 10-23.
14. **Kaufman L. y Cohen M.** Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations. *Progress in Metal Physics* 7 (3), 1958, 165-166.
15. **Warlimont H. y Delaey L.** Martensitic transformations in Copper-Silver and Gold based alloys. *Progress in Materials Science.* 18, 1974, 93-100.
16. **Ortín J. y Planes A.** Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metall.* 36 (8), 1988, 1873-1889.
17. **Guilemany J.M. y Gil F.J.** The influence of grain boundaries on the transformation temperatures of Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Mat. Res. Bull.* 25 (1990) 1325-1332.
18. **Gil F.J. y Guilemany J.M.** The thermodynamics of Cu-Zn-Al-Mn. *Thermochim. Acta* 191, 1991, 179-186.
19. **Amengual A., Marco F., Rodriguez de Rivera M. y Torra V.** Calorimetric studies in high resolution DSC systems: identification and simulation by physical models. *Thermochim. Acta.* 188, 1991, 63-76.
20. **Gil F.J.** Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 1989. 250-257.
21. **Amengual A., Picornell C., Rapacioli R., Seguí C. y Torra V.** Thermal analysis and DSC: The hysteresis cycle in shape memory alloys. *Thermochim. Acta.* 145 (1989) 101-114.
22. **Li L., Aernoudt E. y Delaey L.** Hysteresis effects of martensitic transformation during thermomechanical cycling. *Scripta Met.* 22, 1988, 1435-1440.

23. **Zhongguo W. y Dazhi Y.** On the hysteresis loops and characteristic temperatures of thermoelastic martensitic transformations. *Scripta Met.* 22, 1988, 1245-1249.
24. **Jardine A.P.** Calorimetric techniques for the evaluation of thermal efficiencies of shape memory alloys. *Journal of. Mat. Sci.* 24, 1989, 2587-2593.
25. **Otsuka K. y Shimizu K.** Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase transformations. Pittsburgh 1981, 1267-1269.
26. **Golestaneh A.A.** Energetic shape recovery associated with martensitic transformation in shape memory alloys. *Acta Met.* 28, 1980, 1427-1436.
27. **Barceló G., Rapacioli R. y Ahlers M.** The rubber effect in Cu-Zn-Al martensite. *Scripta Met.* 12, 1978, 1069-1074.
28. **Ahlers M., Barceló G. y Rapacioli R.** A model for the rubber-like behaviour in Cu-Zn-Al martensites. *Scripta Met.* 12, 1978, 1075-1078.
29. **James D.W.** High damping for engineering applications. *Mater. Sci.Eng.* 4, 1969, 1.
30. **H.C.Lin.** Damping characteristics of TiNi shape memory alloys. *Metall. Trans A* 24, 1993, 2189.
31. **Haarsters J., Salis-Solio G. y Bensmann.** The use of NiTi as a implant material in orthopaedics. in *Shape Memory in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Eds. TW Duering, KN. Melton, D.Stöckel and C.M.Wayman. Butterworth-Heinemann London 1990.426-427.
32. **Baumgart F., Bensmann G., y Hartwig H.** Tech. Mitt. Krupp, Forsch-Ber, 35, 1977, 157-158. (as cited in 32).
33. **Sekiguci Y.** Medical applications in Shape memory alloys. Ed. H. Funakubo. Gordon and Breach Science Publishers. 1984, 10-23.
34. **Hughes J.L.** Evaluation of Nitinol for use as a material in the construction of Orthopaedic Implants. DAMD 17-74-C-4041 US Army Medical Research and Development Command, Fort Detrick, Frederick, MD, 1977.72-78.
35. **Haasters J., Baumgart F., y Bensmann G.** Memory alloys-new material for implantation in orthopedic surgery, part 2 in *Current Concepts of Internal*

- Fixation of Fractures. Uthoff H.K. Ed. Springer-Verlag, New York, 1980, 128-130.
36. **Schmerling M.A., Wilkov M.A., Syres A.E. y Wooseley J.E.** Using the shape recovery of Nitinol in the Harrington rod treatment of scoliosis. *J.Biomed. Mater.Res.* 10, 1976, 879-902.
  37. **Hamanaka H., Miura L., Dohi H. y Suzuki Y.** New prototypes of femoral heads and sockets with TiNi. *Proceed. 8th Annual Meet.Soc.Biomaterials*, 1982, 91-92.
  38. **Hamada H., Miyagi M. y Onishi O.** NiTi internal fixation in Orthopedic Surgery. *Proceed. of the 4th Conference of the Japanese Society for Biomaterials.* 191-193.
  39. **Kroubroeck R., Van der Perre G., Aernoudt E. y Mulier J.C.** Shape memory effect in biomedical devices, in *Advances in Biomaterials*, vol. 3 Winter G.D., Gibbons D.F. and Plenk H. Eds. John Wiley & Sons, New York, 1982, 767-769.
  40. **Zhang X.F.** A study of Shape memory alloy for medicine in Shape memory alloy 86 *Proceeding of the International Symposium of Shape Memory alloys.* China. Academic Publishers, 1986. 24-28.
  41. **Simon M., Kaplow R., Salzman E. y Freiman D.** A vena cava filter using
  42. **Mayoral**, Ortodoncia. Principios fundamentales y práctica, ed. Labor, Barcelona (1990).
  43. **Mellor B.G.** Shape memory effects in *The Science and Technology of Shape memory alloys.* COMETT Course. Barcelona. Ed. Univ. Illes Balears 1980. 125-130.
  44. **Perkins J. y Hodgson D.** The two-way shape memory alloys. In *Shape Memory in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys.* Eds. TW Duering, KN. Melton, D.Stöckel and C.M.Wayman. Butterworth-Heinemann London 1990. 195-206.
  45. **Delaey L. y Thienel J.** Shape memory effects in alloys. Ed. Jeff Perkins. Plenum, New York 1975. 124-156.

- 46. Mellor B.G.** Shape memory effects in The Science and Technology of Shape memory alloys. COMETT Course. Barcelona. Ed. Univ. Illes Balears 1980. 125-130.
- 47. Perkins J. y Hodgson D.** The two-way shape memory alloys. in Shape Memory in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Eds. TW Duering, KN. Melton, D.Stöckel and C.M.Wayman. Butterworth-Heinemann London 1990. 195-206.
- 48. Delaey L. y Thienel J.** Shape memory effects in alloys. Ed. Jeff Perkins. Plenum, New York 1975. 124-156.
- 49. J. Krämer,** Resortes de aleaciones con memoria de forma. WIRE-Special ALAMBRE, num. 45 (1995).
- 50. Brown SA, Lemons JE,** Medical Applications of Titanium and its Alloys. ASTM STP 1272, ISBN 0-8031-2010-9, Ann Harbor, USA (1996).
- 51. Donachie M,** Titanium and Titanium Alloys(4<sup>th</sup> Ed). ASM, ISBN 0-87170-140-5, Ohio, USA (1987).
- 52. Donachie M,** Titanium: a Technical Guide. ASM, ISBN 0-87170-309-2, Ohio, USA (1989).
- 53. Kubli S, Luckey T,** Titanium Alloys in Surgical Implants. ASTM STP 796, PH, USA (1983).
- 54. R.B. Schwarz, R.R. Petrich y C.K. Saw.** NiTi poly and singlecrystals . J. Non-Cryst. Solids, vol 76, p. 281, (1985).
- 55. E. Valdesoiro,** Caracterización de la aleación níquel-titanio-cobre en su aplicación en ortodoncia, Proyecto Final de Carrera para la obtención del título de Ingeniero Superior Industrial por la UPC, ETSEIB, Barcelona (1995).
- 56. D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, M.M. Sanders, J.M. Schakenraad y J.R. van Horn,** Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy, Biomaterials, num. 18 (1997).
- 57. Charles J. Burstone, D.D.S., M.S. Bai quin, M.S. and John Y. Morton, B.S.** Chinese NiTi wire. A new orthodontic alloy. Am J Orthod, vol 87, num 6, p. 205-210, Junio 1985.
- 58. Fujio Miura, DDS, DMSc, Masakuni Mogi, DDS, DDSc, Yoshiaki Ohura, DDS and Mitsuri Karibe, DDS.** The superelastic Japanese NiTi alloy wire for

- use in orthodontics. *Am J Orthod and Dentofac Orthop.* Vol 94, num 2, p. 505-507, Agosto 1988. C.V. Mosby Company.
59. **Gil Mur F.J.** Estudio de la transformación termoelástica y caracterización de propiedades para mono y policristales de las aleaciones con memoria de forma Cu-Zn-Al con aplicaciones tecnológicas. Barcelona 1989.
60. **Huddins, DDS, MS; Michael D. Bagby, DDS, PhD; and C. Ericksson, DDS,** The effect of long term deflection on permanent deformation of Nickel-Titanium archwires. *The Angle Orthodontist*, Vol. 60. Num 4.
61. **J. Van Humbeeck.** Cycling Effects, Fatigue and Degradation of Shape Memory Alloys. *Journal de Physique IV. Colloque C4, supplément au Journal de Physique III*, Vol 1, noviembre 1991.
62. **Libenson C.** Tesis Doctoral. Caracterización de las aleaciones NiTi para su aplicación como alambres de ortodoncia. Barcelona 1993.
63. **Materials Properties Hand Book: Titanium Alloys.** ASM International. United States America, 1994.
64. **Melton and O. Mercier.** Fatigue of NiTi Thermoelastic Martensites. *ACTA METALLURGICA.* Vol. 27. Pergamon Press Ltd 1979. Great Britain.
65. **Miyazaki, Y. Igo, y K. Otsuka.** Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of NiTi Alloys *ACTA METALLURGICA.* Vol. 34, 1986.
66. **B.X. Liu, W.L. Johnson y M.A. Nicolet.** *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, p. 45, (1983).
67. **Y. Liu y P.G. McCormick.** Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi – I. Effect of heat treatment on transformation behaviour, *Acta metall. mater.*, vol. 42, num. 4 (1994), p 1230-1241.
68. **Y. Liu y P.G. McCormick.** Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi – II. Effect of transformation cycling. *Acta metall. mater.*, vol. 42, num. 7 (1994), p 937-942.
69. **Purdy GR, Parr JG.** "Shape memory effect in NiTi alloys". *Trans. AIME*; 6: 23-25 (1981).
70. **K. Shimizu and T. Tadaki.** "Shape Memory Alloys". Edited by Funakubo. Ed. Gordon and Breach Science Publishers. Tokio. 1984, 19.

71. **R.V.Krishnan, L.Delaey, H.Tas, H.Warlimont.** Orthodontic aspects of NiTiJournal Materials Science. 9 (1974), 1536-1544.
72. **T.A.Schroeder, I.Cornelis y C.M.Wayman.** NiTi shape memory alloys. Metallurgical Transactions A. 7A, (1976) 535-546.
73. **T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman.** Engineering aspects of shape memory alloys, Butterworth Heiemann, London (1990).
74. **P. Filip y K. Mazanec.** Influence of work hardening and heat treatment on the substructure and deformation behaviour of NiTi shape memory alloys. Scripta metallurgica et materialia, vol. 32, num. 9 (1995).
75. **T.M. Graber, Brainerd F. Swain.** Ortodoncia: Principios generales y técnicas. ed. Médica Panamericana, Buenos Aires (1988).
76. **D.M. Grant, S.M. Green y J.V. Wood.** The surface performance of shot peened and ion implanted NiTi shape memory alloy. Acta metall. mater., vol. 43, num. 3 (1995).
77. **J.M. Guilemany.** The science and technology of shape memory alloys (Proceedings of the course ECC-COMETT, Barcelona, January-February 1989), J.M. Guilemany, Barcelona (1989).
78. **Wenneberg A., Albrektsson T., Andersson B.** An animal study of c.p. titanium screws with different surface topographies. J Mater Sci Mater Med 1995; 6: 302-309.
79. **Wenneberg A., Albrektsson T.** The influence of surface roughness on implant take, en Fifth World Biomaterials Congress, Toronto June 1996, p. 459.
80. **Wenneberg A., Albrektsson T., Johansson C., Andersson B.** Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography. Biomaterials 1996; 17: 15-22.
81. **D.R. Hawkings** en Metals Handbook, Vol. 8, American Society for Metals, 8va edición, New York (1973).
82. **P. Moine, O. Popoola y J.P. Villain.** Scr. Metall, vol. 20, p. 305, (1986).

- 83. D.A. Porter y K.E. Easterling**, Phase Transformations in Metals and Alloys, Chapman & Halls, London (1991).
- 84. J.M. Prado, A. Herrero, J.A. Planell y J. Tartera**, Metalurgia General. Volumen 1, Dpto. Ciencia de los Materiales e Ing. Metalúrgica, Barcelona (1994).
- 85. J.M. Prado, A. Herrero, J.A. Planell y J. Tartera**, Metalurgia General. Volumen 2, Depto. Ciencia de los Materiales e Ing. Metalúrgica, Barcelona (1994)
- 86. Shetty RH**. Method of surface hardening orthopedic implant devices. US Patent n. 5.326.362, Jul. 5, 1994.
- 87. Shetty RH**, Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti-6Al-4V alloy, Medical applications of ti and its alloys, ASM-STP 1272, ISBN 0-8031-2010-9 (1996).
- 88. Sioshansi P**, Improving the properties of titanium alloys by ion implantation, JOM, 3, 30-31 (1990).
- 89. Streicher RM, Semlitsch M, Schön R, Weber H, Rieker C**, Metal-on-metal articulation for artificial hip joints: laboratory study and clinical results, Proc Instn Mech Engrs Part H, 210, 223-232 (1996).
- 90. Toshio S**. Shape Memory Alloys. Volume 1. Ed. H. Funakubo. Gordon and Breach Science Publishers. Tokio. p.23. (1984)
- 91. Perkins. J.** "Shape Memory effects in alloys". Plenum Press. New York. p. 12 (1975).
- 92. Iwasaki K., Hasiguti RS.** "Martensitic Transformation". Lovaine: The Institute of Metals,198. (1982)
- 93. Guillemany JM, Gil FJ, Miguel JR.** Ciencia y Tecnología de materiales con memoria de forma: Propiedades y Aplicaciones. Rev. Técnica Metalúrgica. 5, 213-224 (1986)

FERNANDO BOGUD VAZQUEZ

DISTRIBUCION DE LA FLEXION EN PLATIBRES DE NITI  
REDIANTE DIFUSION CONTROLADA DE NITROGENO

SOBRESALIENTE CUM LAUDE

SEIS

DAZDO

99

