

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA (SMA)**

#### **2.1.1. Antecedentes históricos**

La primera observación del fenómeno de memoria de forma tuvo lugar en 1932 por parte del sueco Arne Ölander. Éste descubrió un comportamiento pseudo-elástico al trabajar con una aleación Au-Cd [1].

En 1938, A. B. Greninger y V. G. Mooradian observaron en una aleación Cu-Zn a la fase martensítica aparecer y desaparecer cuando la temperatura bajaba y subía. Dicho fenómeno siguió siendo estudiado diez años después por Kurdjumov y Khandos [2].

El gran salto fue dado en la década de 1960, cuando W. Buehler de U.S. Naval Ordnance Laboratory descubrió el efecto memoria de forma en aleaciones equiatómicas de Ni-Ti. Esta aleación es conocida como Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [3].

Además de las aleaciones NiTi que se estudian en este proyecto, existen otras aleaciones que también presentan la propiedad de memoria de forma, como por ejemplo: Fe-Pt, Fe-Ni-C, Fe-Ni-Nb, Fe-Cr-Ni-Mn, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Zn-Al.

Estas aleaciones presentan otras propiedades notables, como la superelasticidad y una gran capacidad de amortiguamiento. La superelasticidad es la capacidad de un material para recuperar deformaciones mucho mayores que los materiales convencionales.

La diferencia y ventaja entre superelasticidad y memoria de forma es que en el caso de la superelasticidad no es necesario aplicar temperatura.

### 2.1.2. El efecto de memoria de forma

El efecto de memoria de forma se refiere a la capacidad que poseen algunos materiales para recuperar la forma que tienen inicialmente, incluso tras haber sufrido grandes deformaciones. Estas aleaciones al ser deformadas a bajas temperaturas, en fase martensítica, cuando son calentadas vuelven a la fase austenítica y a su forma inicial. Para ayudarnos a entender mejor este proceso tenemos que definir las temperaturas de transformación de una aleación con memoria de forma: Ms (Martensite Start) y Mf (Martensite finish) se refieren a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación martensítica, y As y Af se refieren a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación austenítica. En otras palabras, Ms es la temperatura a la que, enfriando desde altas temperaturas donde la fase austenítica es la fase estable, empieza a formarse martensita. Entre Ms y Mf coexisten las dos fases (martensita y austenita) y a temperaturas por debajo de Mf tenemos 100% de martensita. Pasa lo mismo con las temperaturas As y Af pero respecto a la fase austenítica y calentando a partir de la martensita. [Fig.2.1]

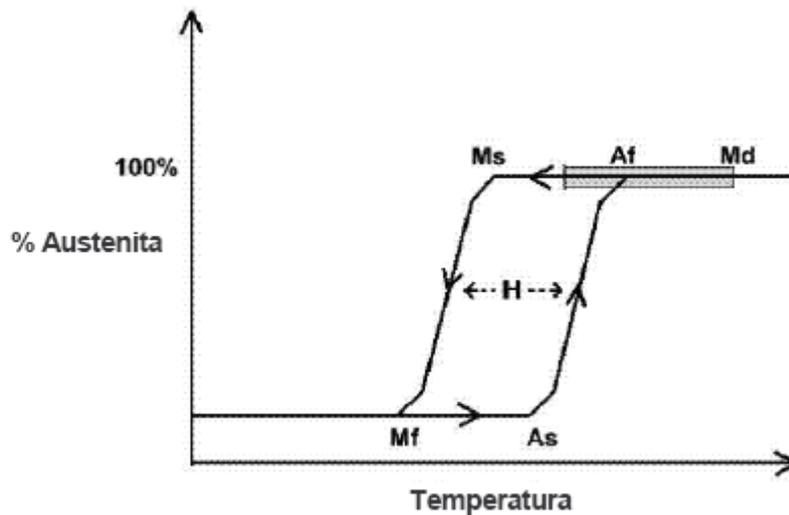


Fig.2.1. Transformación martensítica e histéresis.

### **2.1.3. La transformación martensítica termoelástica.**

Se trata de una transformación de fase en estado basada en el cambio de la estructura cristalográfica.

Se puede definir como una transformación de la red, por deformación y reacomodación de los átomos, que implica una deformación por cizalladura. Por lo tanto, es el resultado de un movimiento cooperativo de los átomos.

Las transformaciones en estado sólido son de dos tipos: displasivas (sin difusión) y difusivas.

- Displasivas. En este caso no se requiere un movimiento de los átomos tan grande como en la difusión. De este modo todos los átomos se redistribuyen de manera coordinada en una nueva forma cristalina más estable que la anterior pero sin que ocurra ningún cambio de composición química de la matriz. Como la difusión atómica no es necesaria, esta transformación no depende del tiempo sino que solo se ve afectada por la temperatura. Este tipo de transformaciones, que solo depende de la temperatura, se llaman transformaciones atérmicas.
- Difusivas. Se forma una nueva fase si los átomos se mueven de manera aleatoria (difusión) a través de relativamente largas distancias. La composición de la nueva fase es distinta de la matriz de la cual ha sido formada. Al ser necesaria una migración atómica, este tipo de transformación depende de la temperatura y del tiempo.

Las transformaciones martensíticas suelen ser displasivas y se forman por el enfriamiento brusco desde la fase estable a más altas temperaturas, la austenita.

La transformación martensítica es una transformación de primer orden, es decir, hay una liberación de calor cuando se forma martensita, una histéresis asociada a la transformación, y un intervalo de temperaturas donde coexisten las dos fases (Fig.2.1).

Cristalográficamente, esta transformación se hace en dos etapas. La primera etapa consiste en la deformación de la red cristalina tal como se puede ver en la fig. 2.2. La deformación de la red ocurre por un movimiento atómico de cizalladura [4].

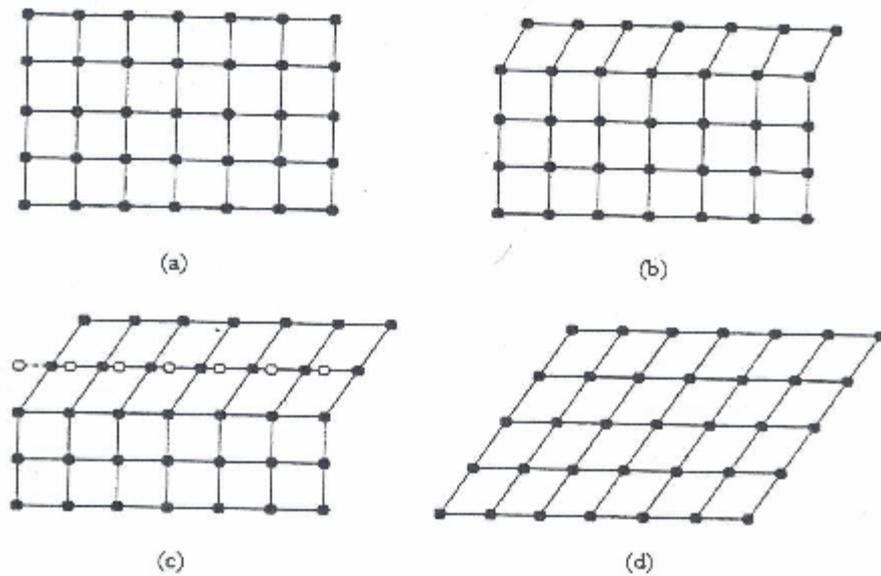


Fig. 2.2 Transformación de austenita en martensita: (a) Estructura completamente austenita, (d) Estructura completamente martensita, (b) y (c) Etapas intermedias.

La segunda etapa de la transformación martensítica consiste en una acomodación para minimizar la energía en este estado. La estructura formada no es la misma que la austenita y, por tanto, induce un reajuste atómico que implica un cambio de volumen para obtener una martensita estable. La acomodación se puede hacer de dos maneras: por deslizamiento (a) o por maclado (b), (Fig. 2.3).

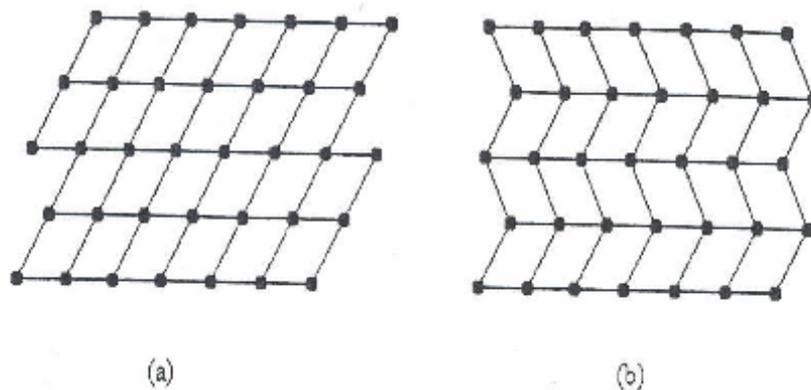


Fig. 2.3. Los dos mecanismos de acomodación: a) Deslizamiento, b) Maclado.

El deslizamiento es un proceso permanente, siendo el mecanismo más común en el proceso de acomodación de la red martensítica. El maclado, sin embargo, acomoda los cambios de forma de una manera reversible.

Para que el efecto memoria de forma sea observable, el proceso de acomodación tiene que ser completamente reversible, con lo cual es necesario que el maclado sea el proceso de acomodación dominante [5].

## **2.1.4. Propiedades termomecánicas de las SMA**

Las aleaciones que presentan transformación martensítica termoelástica muestran una serie de propiedades particulares:

- Memoria de forma.
- Pseudoelásticidad.
- Superelásticidad.
- Capacidad de amortiguamiento.

El efecto de memoria de forma aparece asociado a un cambio de temperatura, mientras que las otras tres propiedades se presentan a temperaturas constantes.

### **2.1.4.1. Efecto de memoria de forma simple**

El efecto de memoria de forma se basa en que un material en fase martensítica, después de deformado plásticamente, puede permanecer deformado hasta que se caliente a una temperatura superior a  $A_f$ , de manera que la martensita se transforme en austenita, recuperando la forma inicial (Fig. 2.4).

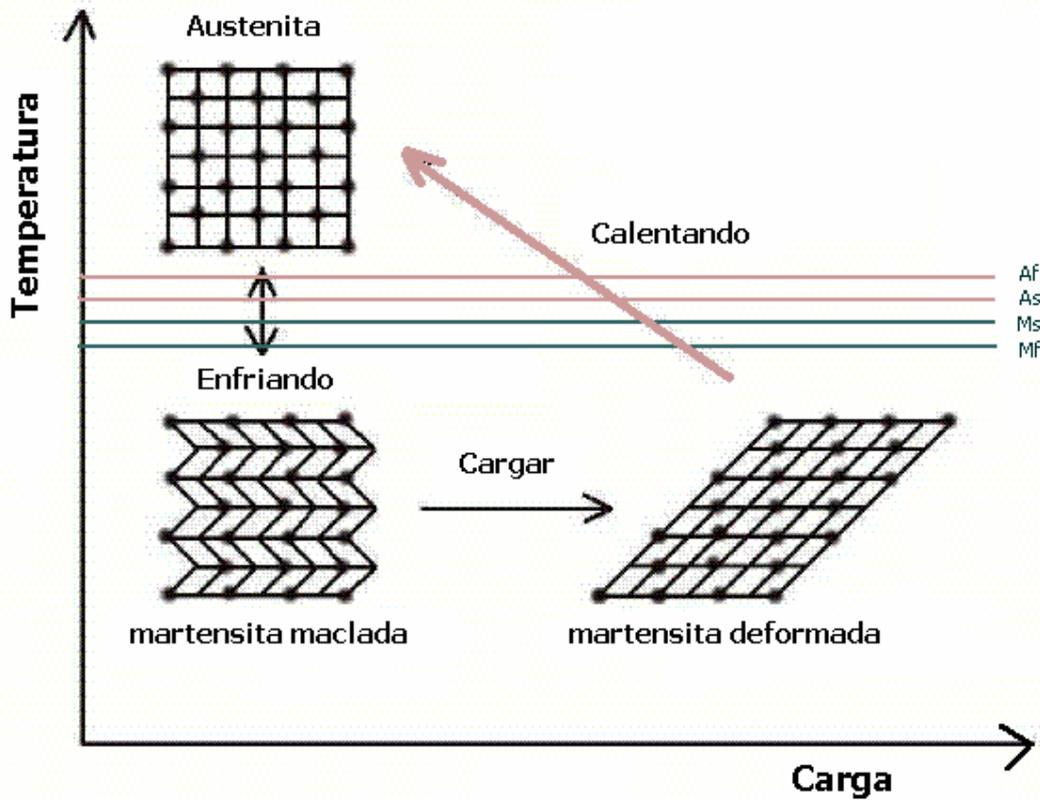


Fig.2.4. Esquema atómico del efecto de memoria de forma simple.

El proceso típico para obtener dicho efecto en una SMA es el siguiente:

- Enfriar el material hasta una temperatura por debajo de Mf sin aplicar ninguna carga. Esto provoca una transformación martensítica completa pero sin deformación macroscópica porque la estructura no se ve orientada por la tensión.
- Con el material en estado martensítico, aplicar una carga y después una descarga. Esta secuencia reorienta las variantes de la martensita, y provoca una deformación macroscópica.
- Calentar el material hasta una temperatura superior a Af sin tensión. Este paso provoca la transformación inversa, de martensita a austenita, que a su vez deshace la deformación creada por la aplicación de la carga, volviendo el material a su forma inicial [Fig.2.5].

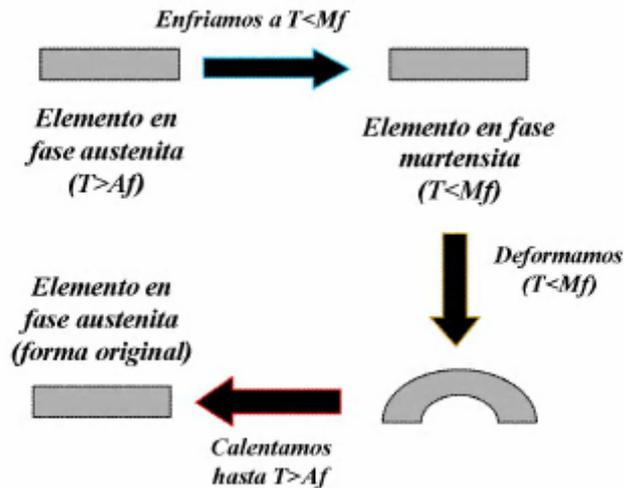


Fig.2.5. Esquema macroscópico del efecto de memoria de forma simple.

En el efecto de memoria de forma simple la deformación ocurre por el movimiento de los límites de macla y por eso la transformación es totalmente reversible.

#### 2.1.4.2. Efecto de memoria de forma doble

En el efecto de memoria de forma doble, el material tiene la capacidad de recordar dos formas, la forma de alta temperatura ( $T > A_f$ ) en el estado austenítico, y la forma de baja temperatura ( $T < M_f$ ) en el estado martensítico. Para que se produzca este efecto no es necesario aplicar ninguna tensión para pasar de una forma para otra, solo calentar o enfriar. Pero, este efecto no es una característica intrínseca de las aleaciones con memoria de forma y necesita tratamientos termomecánicos iniciales (tratamientos de educación). Estos tratamientos se basan en la repetición de ciclos termomecánicos en la región de transformación. Esta propiedad es la base de la aplicación más conocida del NiTi, los stents, que se colocan en fase martensítica (estrechos), se calientan para pasar a fase austenítica (ensanchándose) y se enfrían para volver a la fase martensítica, estrechándose de nuevo para facilitar su posible extracción.

#### 2.1.4.3. Superelasticidad.

Una aleación con memoria de forma muestra superelasticidad cuando es deformada en un rango de temperaturas en el cual se forma martensita termoelástica, bajo la aplicación de una determinada tensión. Cuando dejamos de aplicar esta tensión, el material vuelve a su forma original, de esta manera la deformación producida es completamente reversible. Por lo tanto, el fenómeno de superelasticidad se basa en la formación de martensita inducida por tensión.

La formación de la martensita es un proceso termoelástico, i.e. cuando bajamos la temperatura crecen y se forman nuevas placas de martensita. Si no hay ninguna carga aplicada, la formación de martensita empieza a una temperatura llamada  $M_s$ . Pero, si aplicamos una tensión, la martensita empieza a formarse antes de la  $M_s$  ( $M_d$  – Temperatura máxima de formación de la martensita inducida), y esta martensita se llama martensita inducida por tensión. El efecto de superelasticidad puede ocurrir en un rango de temperatura entre  $A_f$  y  $M_d$ .

#### 2.1.4.4. Pseudoelásticidad

Al contrario que el efecto de memoria de forma, que aparece en las SMA a causa de un cambio de temperatura, el fenómeno de pseudoelasticidad se produce a temperatura constante, estando por encima de  $A_f$ , es decir, con una microestructura 100% austenita.

Este efecto se presenta por transformación martensítica termoelástica inducida por aplicación de una tensión externa. La carga aumenta hasta que el material está completamente transformado en martensita por deformación vía maclado. Una vez la estructura se ha transformado en martensita, la deformación puede aumentar al poseer la martensita un modulo elástico más bajo que la austenita (Tabla 1).

Al relajar la carga, el material se retransforma en austenita, ya que la temperatura queda por encima de  $A_f$ , y el material recupera su forma inicial. Esta deformación reversible es mucho más grande que la deformación elástica producida dentro de una sola fase (Fig.2.6) [6].

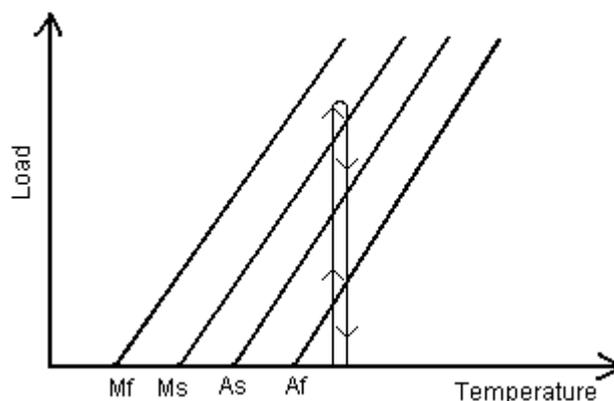


Fig.2.6. Diagrama de carga del efecto pseudoelástico.

#### **2.1.4.5. Capacidad de amortiguamiento**

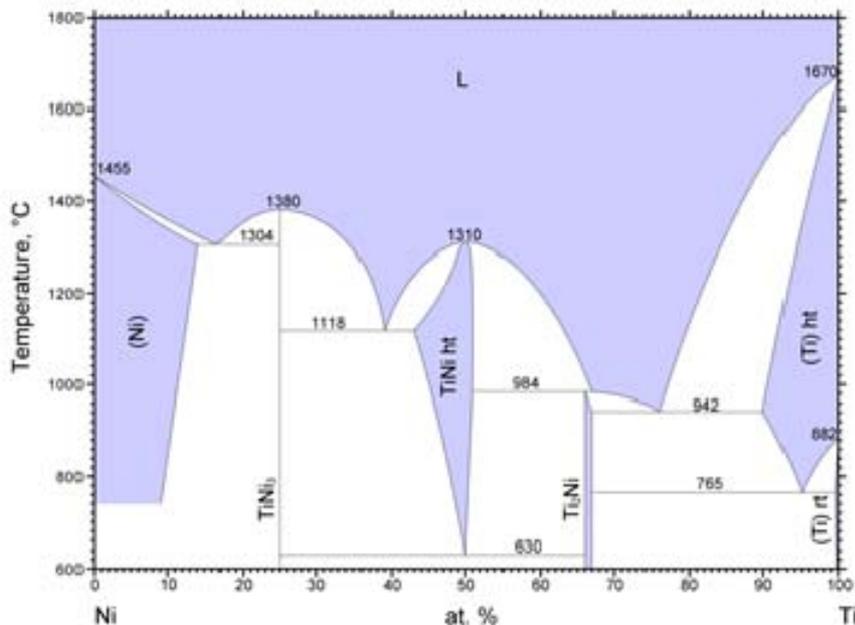
La alta capacidad de amortiguamiento está asociada con la disipación de energía. La capacidad de amortiguamiento, es decir la capacidad de absorber energía, es más alta en la fase martensítica, particularmente a temperaturas alrededor de Ms.

Esta alta capacidad de amortiguamiento es muy pronunciada en materiales con memoria de forma, pero se observa también en materiales no féreos. Se supone que el efecto se origina por transformación martensítica [6].

## 2.2. ALEACIONES BASE NITI

La aleación Ni-Ti es una de las aleaciones con memoria de forma de mayor utilización hoy en día, junto a las de base cobre. Fueron descubiertas en 1962 por William Buehler y Frederick Wang [7], observando estos un comportamiento de memoria de forma superior a las conocidas hasta entonces aleaciones Au-Cd. Llamaron a este material Nitinol, acrónimo de Niquel Titanium Naval Ordnance Laboratory [3].

Las aleaciones NiTi se basan en compuestos intermetálicos próximos a la composición equiatómica. Observando el diagrama de equilibrio (Fig. 2.7) podemos observar que el compuesto NiTi posee un rango de equilibrio muy estrecho, y no se mantiene a temperatura ambiente, luego es fácil que aparezcan precipitados de otras fases como Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi<sub>2</sub> y Ni<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub> que no presentan la transformación martensítica termoelástica. La microestructura de las aleaciones Ni Ti equiatómicas se caracteriza entonces por una matriz de NiTi con precipitados dentro de ella [8].



© ASM International 2006. Diagram No. 901789

Fig. 2.7. Diagrama de equilibrio de la aleación NiTi.

Las aleaciones de NiTi son sistemas binarios equiatómicos, que presentan un rango de solubilidad moderado en Ni o Ti (y la mayoría de otros elementos metálicos) y además presentan una ductilidad comparable con aleaciones ordinarias. La solubilidad permite elementos aleantes que modifican las propiedades mecánicas y de transformación del sistema. Normalmente, se añade un exceso de níquel, en niveles hasta 1%, para bajar la temperatura de

transformación y aumentar el límite elástico de la austenita. Otros elementos frecuentemente utilizados son el hierro y el cromo, para bajar la temperatura de transformación, y el cobre para disminuir la histéresis de transformación y disminuir la tensión de deformación de la martensita. Se desea minimizar la cantidad de elementos contaminantes como el oxígeno y el carbono, porque cambian la temperatura de transformación y degradan las propiedades mecánicas [9].

El efecto de memoria de forma reversible del material se obtiene mediante endurecimiento por deformación y tratamientos térmicos, que facilitan la deformación de la martensita, aumentando la resistencia de la austenita.

A menudo se realiza un tratamiento térmico a 500-800°C, para obtener la forma de memoria. Además, es posible que sea necesaria forzar la pieza en la forma en la que presenta memoria de forma durante el tratamiento para garantizar que se quede con dicha forma. La temperatura de transformación de estas aleaciones oscila entre los -200°C hasta los 110°C, y su deformación reversible máxima ronda el 8,5% [9].

Las propiedades mecánicas de la aleación NiTi dependen de en qué fase se encuentra el material. En la tabla 2.1 tenemos la descripción de las propiedades del NiTi en la fase martensítica y en la fase austenítica.

*Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de la aleación Ni-Ti [10].*

Densidad	6,45 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusión	1310°C
Conductividad térmica	0,1 W/cm°C
Módulo elástico (fase austenita)	75 GPa
Módulo elástico (fase martensita)	28 GPa
Límite elástico (fase austenita)	560 MPa
Límite elástico (fase martensita)	100 MPa
Elongación en la fractura (fase austenita)	15,5%
Elongación en la fractura (fase martensita)	>60%

El NiTi presenta todas las propiedades típicas en las SMA:

- Transformación martensítica termoelástica.
- Memoria de forma simple.
- Memoria de forma doble.
- Superelasticidad.
- Pseudoelasticidad.
- Capacidad de amortiguamiento.

Además, puede aparecer una fase intermedia, llamada Fase R. Esta transformación, ocasionada por una distorsión romboédrica de la celdilla unitaria cúbica de la austenita, aparece antes de la transformación martensítica. Es típica de las aleaciones termomecánicamente tratadas y con presencia de algún otro aleante [8].

Esta transformación también presenta memoria de forma y pseudoelasticidad, pero con un rango de histéresis mucho menor que en la transformación martensítica. Por ello, es una aleación indicada para aplicaciones donde el ancho de histéresis (Af-Ms) deba ser menor.

### **2.2.1. Aplicaciones de las aleaciones Ni-Ti.**

Existe un variado campo de aplicación para estas aleaciones (fusibles térmicos, detectores y accionadores de dispositivos de control térmico como alambres contra incendios, detectores de calentamiento excesivo de celdas en cuñas electrolíticas, anillos de ensamblaje rápido de tubería...). Pero sin duda el sector biomédico es el que más emplea aleaciones con memoria de forma base NiTi.

La aleación NiTi es la aleación más utilizada en aplicaciones biomédicas porque tiene buenas propiedades mecánicas, químicas (resistente a la corrosión, disolución y descomposición) y biológicas (biocompatibilidad, citotoxicidad, carcinogenicidad, etc). Las aplicaciones biomédicas actualmente propuestas se pueden dividir en diferentes campos: ortopedia, cirugía vascular y odontología [11] [12].

### **2.2.2. Aplicaciones Biomédicas**

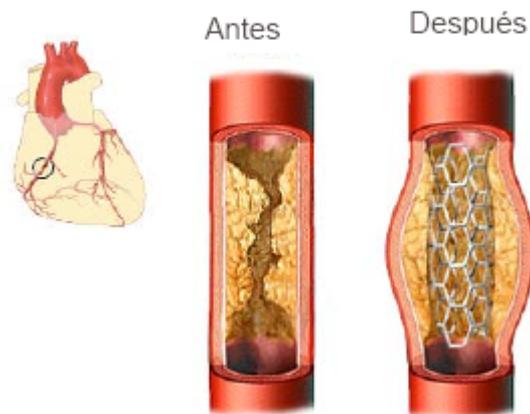
Las propiedades asociadas a la transformación martensítica termoelástica (memoria de forma, superelasticidad, pseudoelasticidad...), así como una buena resistencia a la corrosión, al desgaste, y aceptables propiedades mecánicas, hacen a las aleaciones Ni-Ti las más empleadas para las aplicaciones biomédicas [6].

Se puede notar que un biomaterial se define como un material sintético que se pretende actúe interfacialmente con sistemas biológicos, con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo. Asimismo, la biocompatibilidad se define como la capacidad de un material para llevar a cabo sus prestaciones con una respuesta apropiada del huésped en una situación específica. Es decir que no hace falta que la respuesta del huésped sea óptima, pero sí que presente una buena propiedad principal deseada para la aplicación [48].

Las aleaciones NiTi pueden contener una proporción de fase Ni puro. Esto es un inconveniente, pues se trata de una fase tóxica. Sin embargo, la liberación de átomos de Ni es en general baja, pues el NiTi es un compuesto intermetálico, donde las fuerzas de enlace entre el Ni y el Ti son mucho más fuertes que entre elementos de aleación. Además, normalmente el NiTi sufre un tratamiento de oxidación superficial, para pasivar la superficie con una fina capa de TiO<sub>2</sub>, de manera que obtenemos una superficie libre de níquel [13] [14].

Sus principales aplicaciones son:

-Cirugía cardiovascular. Principalmente se emplea para fabricar stents coronarios. Los stents (Fig.2.8) son generalmente implantes permanentes, que son insertados con la ayuda de un catéter que mantiene el dispositivo a una temperatura por debajo de  $A_s$  y en fase martensítica, hasta el momento del despliegue. Cuando el stent sale del catéter es calentado por el medio fisiológico y cambia de forma [15].



*Fig.2.8. Stent coronario introducido en vena obstruida*

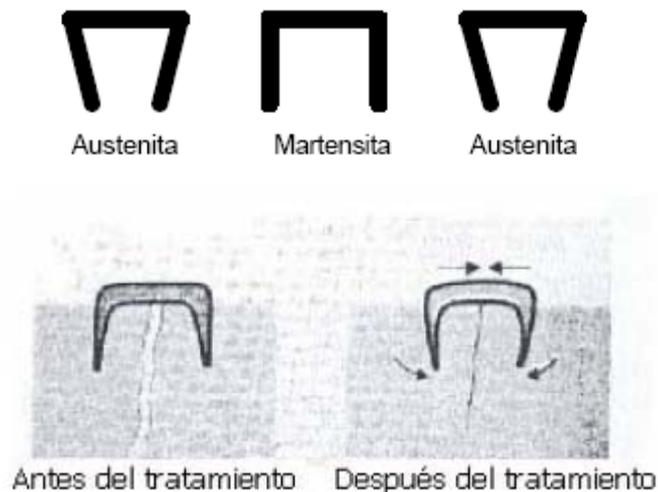
El principio de los stents cardiovasculares es mantener las arterias coronarias abiertas, cuando estas se encuentran obstruidas, y así normalizar la circulación sanguínea.

- -Ortopedia. Presentan múltiples aplicaciones en este campo [6]:
  - Placas de osteosíntesis. Éstas se fijan con tornillos al hueso en ambos lados de la fractura (Fig.2.9). El hueso se repara más rápidamente cuando las caras de fractura están sometidas a tensiones de compresión continuas. Utilizando un material con memoria de forma, una compresión de este tipo está asegurada por el retorno del material a su forma original [16].



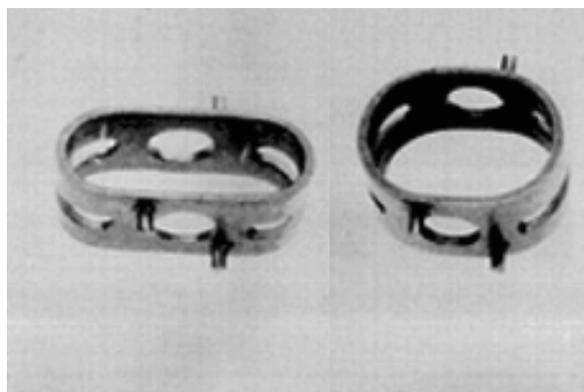
*Fig.2.9. Fractura metatarsal fijada con placas de osteosíntesis.*

- Clavos de fijación intramedular. Se colocan en la cavidad medular a fin de fijar huesos fracturados. Si la fijación del clavo en la cavidad medular está demasiado ajustada, es posible que el clavo no se pueda sacar sin dañar la estructura del hueso. Este problema se soluciona con el efecto de memoria de forma reversible. Primero, los clavos tienen que ser deformados en un diámetro más grande que el de la cavidad medular. En seguida el clavo se enfría, de manera que su diámetro disminuye. En el sitio deseado, se inserta el clavo, que calentado por el cuerpo, recupera su diámetro original y se fija así el hueso. Una vez curado el hueso, se puede sacar el clavo al enfriarlo de nuevo para disminuir su diámetro. [17].
- Grapas de fijación ósea para simplemente juntar partes de huesos fracturados (Fig. 2.10). Se fabrican en su forma original (estado austenítico). En frío, es decir en estado martensítico, la grapa está deformada, está abierta, y se inserta en ambos lados de la fractura sin aplicar fuerza. Por el calor del cuerpo, la grapa vuelve a tener su forma inicial austenítica, de modo que se cierra y junta así las dos partes del hueso fracturado. Las propiedades pseudoelásticas de la grapa permiten una fuerza constante en las superficies del hueso en contacto [8].



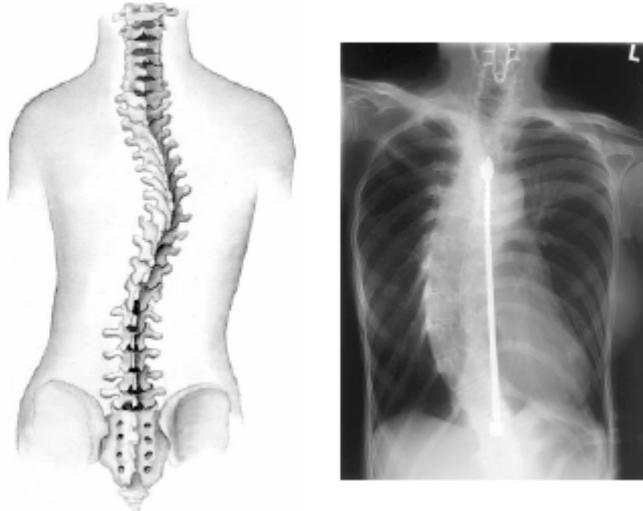
*Fig.2.10. Principio de funcionamiento de las grapas de fijación ósea.*

- Espaciadores para cirugía de columna vertebral. Se utilizan para abrazar las vértebras. El disco se inserta deformado por compresión (Fig. 2.11), una vez en el interior del cuerpo, cambia de forma por efecto del calor y se vuelve más circular [18].



*Fig.2.11. Espaciador de columna vertebral en estado martensítico y austenítico.*

- Varillas de Harrington (Fig. 2.12) para corregir la escoliosis. Se trata de varillas que se colocan a lo largo de la columna vertebral para corregir la desviación de ésta.



*Fig.2.12. Columna desviada corregida mediante varilla de Harrington.*

-Ortodoncia. La odontología es otro de los campos donde hay muchas aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma. Implantes orales e hilos de ortodoncia (Fig. 2.13) son dos de los ejemplos más comunes en odontología.

Los movimientos de los dientes en una terapia de ortodoncia se consigue aplicando tensiones sobre los dientes y eso se traduce en una remodelación del hueso. Los hilos de ortodoncia de NiTi permiten aplicar cargas débiles y casi constantes aprovechando el comportamiento superelástico de estas aleaciones [19].



*Fig.2.13. Ejemplos de usos en odontología: Resorte K (izqda.) e hilo de ortodoncia (dcha.).*

### 2.2.3. Las aleaciones de NiTi porosas.

Las aleaciones de NiTi de estructura interna porosa se vienen utilizando desde hace aproximadamente una década en diferentes procedimientos ortopédicos (Fig. 2.14) y maxilofaciales. Sin embargo las propiedades de memoria de forma hacen que su campo de aplicación vaya en aumento en los próximos años, sobre todo en implantes con requerimientos especiales.



*Fig.2.14. Prótesis discal para la sustitución de un disco dañado.*

Uno de los factores clave para la buena osteointegración es su capilaridad. Este factor permite la penetración de la médula del hueso en la estructura interna del implante. Esto ocasiona un buen anclaje tejido-implante, así como permite la circulación de fluidos.

Otro factor positivo son las propiedades mecánicas del material, mucho más parecidas a las del propio hueso ( $E_{\text{Hueso}} = 9.6 \text{ GPa}$ ) que la aleación maciza ( $E_{\text{Martensita}} = 28 \text{ GPa}$ ,  $E_{\text{Austenita}} = 75 \text{ GPa}$ ). Esto permite evitar la aparición de fenómenos como el apantallamiento de tensiones (stress shielding), y los problemas aparejados de reabsorción ósea [20].

## 2.3. “STATE OF THE ART” DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL NiTi.

El NiTi ha sido fabricado por diversos procedimientos desde su descubrimiento hasta el día de hoy, existiendo varias líneas de investigación abiertas en la actualidad para mejorar dichos procedimientos abaratando los costes todo lo posible.

Este capítulo pretende aportar un repaso a la evolución de estos métodos hasta llegar a los procesos actuales, centrándonos en el que va a ser empleado durante la realización del presente trabajo.

En sus inicios (años 60) el NiTi era fabricado a partir de la fusión de polvos elementales de Ti y Ni. Estos se fundían mediante varios sistemas basados en el arco eléctrico: *high frequency induction melting* (fusión por inducción de alta frecuencia), *electron beam melting* (fusión por haz de electrones), *argon arc melting* (fusión por arco en atmósfera de argón) y *plasma arc melting* (fusión por arco de plasma) [21].

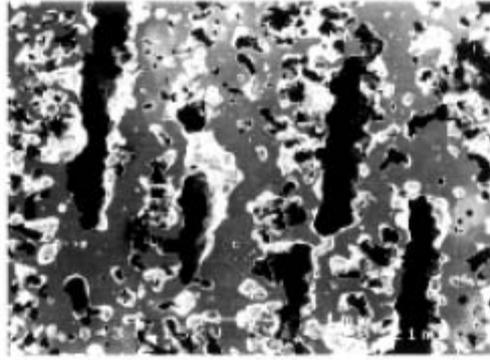
Estos procesos precisan enormes cantidades de energía, presentando además problemas derivados de la propia fusión. Por un lado tenemos una segregación entre los elementos aleados difícil de controlar, además de producirse un aumento del tamaño de grano no deseado. Todo esto unido a la baja maquinabilidad de las piezas obtenidas [22].

Los problemas derivados de los métodos por fusión abrieron el camino a investigar técnicas pulvimetalúrgicas para la obtención del NiTi a finales de la década de los 80. Se buscaba tanto un ahorro en materiales y energía, como un proceso sobre el que tuviéramos un mayor control en composición y estructura.

A finales de la década de los 80, se investigó el proceso de *combustion sintering* o *self propagating high temperature (SHS)*, para fabricar NiTi poroso. Consiste en la mezcla y aleado mecánico de polvos elementales de Ni y Ti, que posteriormente compactamos. Según la presión ejercida podemos variar la porosidad. En ese mismo molde se conecta un electrodo y un agente de ignición (TiC) que iniciará la reacción de combustión que se propagará a lo largo de todo el compacto [23].

Este método tiene dos inconvenientes principales:

- La aparición de fase líquida (alcanzamos temperaturas cercanas a los 1300°C), que ya comentamos los problemas que presenta.
- Una porosidad excesiva en muchos casos, y con una morfología preferente y paralela a la onda de combustión (Fig. 2.15).



Dirección de propagación →

*Fig. 2.15. Micrografía de NiTi obtenido mediante SHS donde se observa porosidad perpendicular a la dirección de propagación de la combustión.*

A comienzos de la década de los 90, se retoma la investigación sobre la vía pulvimetalúrgica, centrándose en el proceso de sinterización convencional, evitando la violenta reacción exotérmica del proceso SHS. Los inconvenientes respecto a éste vienen por la baja densidad lograda y la difícil homogeneización [24].

En 1992, se intentó combinar la presencia de fase sólida con fase líquida realizando la sinterización en dos etapas. La primera en fase sólida, controlando el tamaño de grano y la porosidad, y la segunda a mayores temperaturas, formándose fase líquida durante un corto espacio de tiempo, que ayudaba a homogeneizar la aleación [24].

La densidad de las muestras no fue muy satisfactoria, pero sí sus propiedades asociadas a la transformación martensítica (memoria de forma y superelasticidad).

A raíz de estas experiencias quedaron claras dos cosas:

- La aparición de fase líquida es indeseable durante la sinterización. Según el diagrama de fases, se tiene un eutéctico a 942°C, siendo esta fase líquida muy rica en Ti. Este líquido genera una porosidad de difícil control debido a las fuerzas de capilaridad, e induce la aparición de la fase  $Ti_2Ni$ . Por tanto, se debe evitar sinterizar por encima de esta temperatura, pero no muy por debajo para favorecer la difusión sólida.

- La rampa de calentamiento no debe tener una pendiente muy acusada, pues las reacciones  $x\text{Ni}+y\text{Ti} \longrightarrow \text{Ni}_x\text{Ti}_y$  son exotérmicas y con energías de formación más bajas que la  $\text{Ni}+\text{Ti} \longrightarrow \text{NiTi}$ , luego una velocidad de calentamiento baja evita la formación de fases no 1:1.

Durante la última década se han producido numerosos avances e investigaciones relativos a la fabricación de NiTi.

Se han ensayado procesos como el Hot Isostatic Pressing (HIP), basado en una aplicación controlada de presión para lograr estructuras de porosidad alta, presentando una distribución de poros no uniforme y con formas irregulares [25].

El Metal Injecting Molding (MIM), tampoco dio resultados satisfactorios. El proceso de Vacuum Induction Melting (VIM) no fue eficaz ya que se trata de una reacción en fases líquida y sólida, aunque se puede emplear seguido de procesos de realeado posteriores, como el Vacuum Arc Remelting (VAR), para homogeneizar la estructura [26].

Es por todo esto que las investigaciones se centraron en el proceso del Aleado Mecánico (AM).

En el 2000 se comenzaron a utilizar hidruros de titanio ( $\text{TiH}_2$ ) como agente formador de poros. Gracias a su uso partimos de polvos de Ti de muy alta pureza al producirse la deshidrogenación. Además el  $\text{H}_2$  que escapa de la aleación genera nuevos poros, consiguiendo así altas porosidades o incluso espumas [27] [28].

En 2005, la utilización del calcio como fuente de reducción del  $\text{TiO}_2$  en atmósfera de argón durante la sinterización, el llamado proceso VPRC (calcium reductant source during sintering in argón atmosphere), consiguió una mejor homogeneidad en la aleación final gracias a la disminución de oxígeno en la misma. En efecto, el oxígeno favorece la formación de la fase  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$  ( $0 < x < 1$ ), la cual es difícil de detectar, ya que posee la misma estructura cristalina que el  $\text{NiTi}_2$ . Esto provoca que el resto de la aleación se enriquezca con níquel. Este exceso de níquel tiene efectos indeseables tanto en la temperatura de transformación martensítica, que disminuye, como de cara a su biocompatibilidad, por la toxicidad del níquel puro [32] [33] [34].

Este estudio combinó la deshidrogenación del  $\text{TiH}_2$  con el VPCR, realizando la sinterización en dos etapas, la primera para deshidrogenar la matriz (a  $500^\circ\text{C}$  y  $10^{-3}\text{Pa}$ ) y la segunda para que se produjese la difusión en estado sólido [32]. Los resultados mostraron una buena homogeneidad en el NiTi, y una alta porosidad, que no siempre es deseable.

En el 2008, se constató la necesidad de templar el material obtenido por AM para que se pueda producir la transformación martensítica. Esto es debido a que el material que se obtiene no es cristalino, y recrystaliza tras el temple [30] [31].

Por las mismas fechas se investigó el Low Press Sintering (LPS), que condujo a una aleación con buenas propiedades mecánicas, superelasticidad y porosidades menores que al usar sinterización convencional [29].

Otros estudios se centran en añadir otros aleantes (Cu y Fe) para modificar las temperaturas de transición ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ). Estos elementos pueden bajar la temperatura de transformación martensítica, lo que puede ser útil en según que aplicaciones [22].

## **2.4. EL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL NiTi MEDIANTE ALEADO MECANICO (AM).**

El proceso de aleado mecánico tiene como finalidad alear dos o más metales a baja temperatura, consiguiendo partículas constituidas por las distintas especies formando una única solución sólida. El tamaño de partícula al finalizar el proceso no tiene por qué coincidir con los iniciales.

### **2.4.1. El equipo**

Existen tres equipos principales para realizar el proceso de aleado mecánico:

- *Spex shaker mill.* Se trata de una vasija en la que se introducen bolas de acero y los polvos a alear. Esta vasija es movida energicamente alrededor de dos ejes. Este movimiento de la vasija es el que transmite la energía a las bolas, que impactan sobre los polvos, triturándolo y mezclándolo.
- *Planetary ball mill.* Este equipo está formado por una vasija situada sobre un disco, simulando los movimientos de los planetas, pues existe un movimiento alrededor del eje principal de la vasija (rotación) junto al del disco sobre el que está situada (traslación). Permite colocar varias vasijas sobre el disco de forma simultánea.
- *Attritor mill.* Consiste en un tambor vertical que contiene bolas de pequeño diámetro y un rotor vertical con varios impulsores, (Fig. 2.16). El rotor gira y transmite energía a las bolas, que chocan contra el polvo (entre ellas y contra las paredes de la vasija) y permiten entonces una reducción del tamaño de partículas. A mayor velocidad de giro del rotor más energía se transmite a las bolas (a condición que la fuerza centrífuga no sea demasiado grande ya que en ese caso las bolas se pegarían a las paredes de la vasija) y por tanto más energética será la molienda. Durante este proceso el tamaño de las partículas del polvo va disminuyendo gracia a los impactos de las bolas de acero y sobre las paredes de la vasija. Así mismo, se van creando defectos en las estructuras cristalinas de los materiales que promueven la difusión atómica de los elementos, permitiendo la formación de nuevas fases con mayor facilidad.

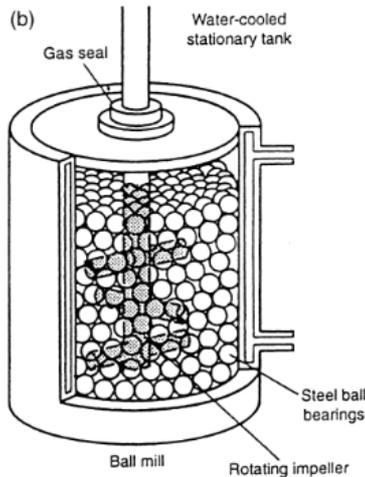


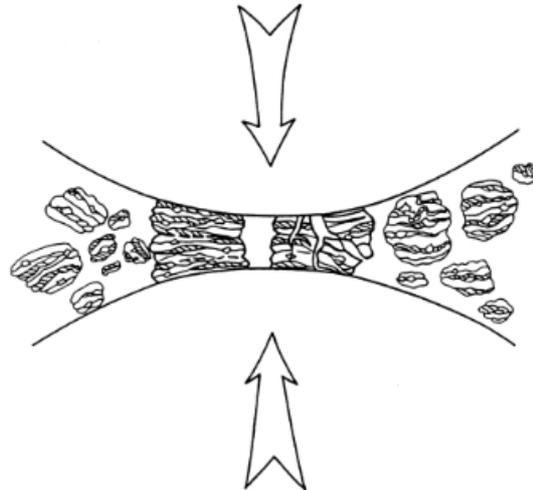
Figura 2.16. Molino tipo attritor

## 2.4.2. El mecanismo del aleado mecánico [35]

Durante el proceso de choque entre bolas, el polvo que está entre estas se va deformando, endureciendo, fracturando y/o soldando. En una primera etapa, el tamaño de partícula tiende a aumentar. El polvo, deformado, endurecido y fracturado (figura 2.17) genera una rápida producción de partículas pequeñas. Por tanto, la energía superficial de las partículas aumenta y se crean aglomerados. Esto provoca que el tamaño de partículas aumente. Las partículas formadas son entonces una mezcla de los polvos iniciales introducidos en la molienda.

En una segunda etapa, esas grandes partículas constituidas de varias partículas iniciales de polvo sufren cada vez más los choques, siendo endurecidas y fracturadas por fatiga. El tamaño de partícula por tanto tiende a disminuir. Este tamaño de partícula tiene un límite inferior definido por el radio de las bolas, y el espacio más pequeño que queda entre ellas al chocar.

Durante todo el proceso de AM, los defectos en el material aumentan por la energía recibida durante el proceso. Esos defectos mejoran la difusión de los elementos en la matriz. Además, la distancia de difusión se reduce al producirse microsoldaduras en los polvos.



*Figura 2.17. Impactos entre dos bolas y polvos durante el AM*

### **2.4.3. Los parámetros del aleado mecánico**

Existen diferentes parámetros en el aleado mecánico que influyen sobre el producto al final del proceso: el tiempo de molienda, la velocidad de giro del rotor, la relación de bolas, la atmósfera de molienda, los materiales de los equipos, el agente de control del proceso (ACP), la temperatura, etc.

#### **2.4.3.1. El Agente Controlador del Proceso (ACP)**

Suele tratarse usualmente de un compuesto orgánico formado por moléculas de cadena larga en forma de polvo, que se introduce en la vasija junto a las bolas antes de iniciar el proceso de AM. Al recubrirlas, dificulta la soldadura, tanto entre las propias bolas, como entre estas y la vasija y los elementos a alear. De este modo, favoreciendo o limitando los procesos de fractura y soldadura durante la molienda, ayuda a controlar el tamaño medio de partícula de los polvos molidos, pues favorece la formación de fases frágiles que ayudan a romper las partículas. Además tiende a disminuir la tensión superficial.

El ACP se elige en función de las propiedades del material a moler, de las propiedades que uno desea obtener y de la pureza necesaria.

En el presente trabajo se va a trabajar a baja energía con el fin de reducir al mínimo la necesidad de emplear ACP, aunque siempre será empleado, a proporciones muy bajas con respecto a la cantidad de polvo inicial para no comprometer el proceso de aleado mecánico. El objetivo es intentar reducir al mínimo la contaminación, ya que esta puede ser contraproducente durante la

etapa de la sinterización. Al contener oxígeno o carbono, se puede formar fases como  $Ti_4Ni_2O_x$  o  $TiC_{1-x}N_x$  que van a debilitar el producto.

#### **2.4.3.2. La velocidad de giro**

Al aumentar la velocidad de giro, se aumenta la energía de impacto entre las bolas, pero controlando que la velocidad no sea demasiado alta. En ese caso se podrían pegar las bolas a las paredes de la vasija o causar un aumento de la temperatura que puede ser nefasta según los casos.

#### **2.4.3.3. La temperatura**

La temperatura de molienda es un factor importante respecto al aleado. Al aumentar la temperatura se aumentan los coeficientes de difusión, pero puede tener también un efecto sobre la solubilidad en fase sólida de las especies y sus estructuras (amorfas o cristalinas). En el caso del NiTi, al aumentar la temperatura de molienda se necesita más tiempo para tener una estructura amorfa. Esto sucede porque a bajas temperaturas se forma más rápidamente una estructura nanocristalina por aumento de la energía superficial del grano, y por tanto se alcanza más rápido una estructura técnicamente amorfa [35].

#### **2.4.3.4. Relación de bolas**

Al aumentar la proporción de bolas respecto al polvo, se aumenta el número de colisiones con las bolas luego el proceso de molienda se desarrolla de manera más rápida, lo que hace que aumentar la cantidad de bolas sea equivalente a disminuir el tiempo de molienda. Por dar un orden de magnitud, para una pequeña vasija se emplea una proporción de bolas en peso del orden de 10:1, 20:1 mientras que para mayor capacidad se emplea una proporción del orden de 50:1 o 100:1.

#### **2.4.3.5. El tiempo de molienda**

El tiempo de molienda es el factor más importante para evaluar la evolución microestructural del polvo y el grado de aleado. Se debe intentar que el producto no esté aglomerado, pero a su vez la reducción de tamaño obtenida tiene que ser suficiente. Hay también que cuidar que el tiempo no sea demasiado grande para que no aparezcan fases indeseables o alcanzar niveles de contaminación elevados [35].

#### **2.4.3.6. La atmósfera**

Para disminuir al máximo la contaminación o la oxidación del polvo se puede trabajar con atmósferas inertes. Otro tipo de atmósfera, como la de hidrógeno puede permitir obtener la formación de hidruros metálicos,  $TiH_2$  en nuestro caso. Las partículas que se van rompiendo acumulan defectos y por efecto de la atmósfera de  $H_2$ , las nuevas superficies de las partículas reaccionan con el

H<sub>2</sub> para formar una capa de TiH<sub>2</sub>. La energía de Gibbs de la formación del TiH<sub>2</sub> es en efecto de -105,073 KJ/mol a la temperatura de 298,15K, lo que permite la reacción del titanio con el hidrógeno [36].

#### **2.4.3.7. La tasa de llenado de la vasija**

Para tener una molienda óptima no se debe llenar en totalidad la vasija. Si la vasija estuviese completamente llena las bolas no podrían chocar correctamente para moler el polvo. Se conoce que la tasa óptima es cerca del 50%. Se puede también moler con una tasa de llenado inferior, pero la productividad será en ese caso menor.

#### **2.4.4. La sinterización**

La sinterización es el proceso mediante el cual un cuerpo formado por polvos metálicos, cerámicos o una combinación de estos, densifica, empleando para ello la temperatura como medio de activación difusional. Una consecuencia inmediata de la sinterización es la reducción de poros al igual que un aumento en las propiedades mecánicas.

Existen tres tipos de sinterización: en fase sólida, en fase líquida y por vitrificación.

La sinterización en fase sólida se define como el tratamiento térmico de un polvo compacto, a temperatura inferior a la de fusión de la aleación, que va a permitir una difusión atómica, en estado sólido, de las especies presentes. Como se comentó en el apartado 2.3 sobre la fabricación del NiTi, la sinterización sólida es la óptima para reducir la formación de los poros.

Estos procesos son afectados por varios factores: la solubilidad, las energías superficiales, los tratamientos térmicos, el conformado de las piezas, la velocidad de calentamiento, el tiempo de sinterización...

Los factores más influyentes durante el proceso de sinterización son:

- La rampa de calentamiento

La rampa de calentamiento tiene un gran efecto sobre el compacto. En efecto, la reacción de formación del TiNi es exotérmica y el tener una velocidad de calentamiento elevada favorece las reacciones exotérmicas y violentas en el titanio y el níquel, con la consiguiente pérdida de control del proceso.

- La temperatura de sinterización ( $T_s$ )

Como se comentó anteriormente, para evitar la aparición de la fase líquida, hay que trabajar a una temperatura inferior a la de su aparición ( $942^\circ\text{C}$ ). Además hay que elegir una temperatura elevada para facilitar la difusión de las especies, luego se sinterizará a temperaturas próximas a los  $940^\circ\text{C}$ .

- La difusión

La sinterización se realiza a temperatura inferior a la de fusión de los elementos individuales. A esa temperatura, hay difusión entre los átomos de Ti y Ni, lo que permite tener una sola fase NiTi y enlaces fuertes entre las partículas.

- La formación de los poros

Durante la sinterización, la cantidad de poros tiende a disminuir, pero siempre aparecerá una cantidad de poros del orden del 10-40%, cosa que parece inevitable. Varias causas explican esta porosidad final del compacto.

En presencia de una fase líquida durante la sinterización se produce el fenómeno de capilaridad. Esa fase líquida podría aumentar el efecto de la homogeneización, pero también lo hace con la proporción de poros.

La diferencia entre los coeficientes de difusión del titanio y el níquel, siendo mayor el de éste último, justifica la aparición del efecto Kirkendall, en forma de huecos diminutos (pocas micras) dentro de las fases ricas en níquel [49].

Los poros pueden también aparecer durante el proceso de compactación ya que no se pueden alcanzar densidades relativas cercanas al 100%, y también porque las densidades finales de la fase de NiTi y del  $\text{TiH}_2\text{-Ni}$  completamente denso son muy diferentes [37].

### **2.4.5. La formación del $\text{TiH}_2$ por aleado mecánico**

El método tradicional para producir  $\text{TiH}_2$  consiste en desoxidar los óxidos de Titanio a temperaturas del orden de  $1000^\circ\text{C}$  y posteriormente exponerlo a una atmósfera de  $\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  durante varias horas, y enfriar de manera lenta. Este proceso además de lento implica el gasto de mucha energía (y por tanto dinero) [38].

Sin embargo actualmente se puede obtener  $\text{TiH}_2$  mediante aleado mecánico a temperatura ambiente. Esto es posible gracias a los defectos introducidos en el titanio al alearlo mecánicamente, facilitando la difusión del hidrógeno en solución sólida. Esta difusión se ve además favorecida por la disminución del tamaño de cristal, lo que disminuye las distancias de difusión [39].

La ventaja que presenta el hidruro de titanio es la alta capacidad de almacenaje que se consigue, y la posibilidad de doparlo con diferentes proporciones de hidrógeno.

En el presente trabajo el  $TiH_2$  será obtenido a partir del aleado mecánico del Ti en atmósfera de  $H_2$  a 2 bares. Este hidruro de titanio posee unas propiedades diferentes del hidruro industrial debido a la energía de deformación acumulada por los defectos introducidos en la estructura cristalina tras los impactos de las bolas de acero.

Respecto al tiempo necesario para producir el  $TiH_2$ , procesos de AM de 0,5 horas presentan  $TiH_{1,8}$ , y tras 3 horas, ya se tiene  $TiH_2$  [39].

Experimentalmente se constató en 2003 que la temperatura de deshidrogenación difiere según el tiempo que dure el AM [40].

Esta deshidrogenación se produce en dos etapas, eliminándose una cantidad diferente de H en cada etapa. De forma experimental se comprueba que el rango de temperaturas de la deshidrogenación se sitúa en los 400-600°C, aunque investigaciones del año 2006 relacionan estas temperaturas con la presión parcial de  $H_2$ , partiendo de 300°C a  $7,5 \cdot 10^{-2}$  Pa y aumentando conforme aumenta la presión. Pese a todo, el rango de temperaturas de deshidrogenación se inicia a 150°C aproximadamente [41].

El proceso se produce en dos etapas, eliminándose un átomo de H en la primera y el resto en una segunda (en el caso de lograr una deshidrogenación completa). Ambas etapas son espontáneas al ser la energía libre de Gibbs negativa para las dos fases.

Esquemáticamente tendríamos la siguiente reacción [40]:

$TiH_2 \xrightarrow{300 - 400^\circ C} TiH_x \xrightarrow{500 - 600^\circ C} Ti$ , siendo x un valor entre 0.7 y 1.1.

#### **2.4.6. Reducción del oxígeno presente**

En un principio, el método de desoxidación en atmósfera reductora fue investigado entre los años 1985 y 1990 para ahorrar energía y aumentar la producción del titanio metálico con respecto al método Kroll (1950). Este método consiste en la conversión de  $TiO_2$  (presente en la naturaleza) en  $TiCl_4$  y la conversión de  $TiCl_4$  en una esponja de Ti gracias al magnesio líquido. Con la reducción del  $TiO_2$  se ahorra la etapa con el  $TiCl_4$  y el reciclaje del  $MgCl_2$  por electroquímica. En 1936 se intentó la reducción del  $TiO_2$  con calcio pero el titanio formado era frágil al quedar una gran cantidad de oxígeno (miles de ppm) dentro del material [42].

A partir de mediados de la década de 1980, fue investigada de nuevo la desoxidación del titanio con calcio. El calcio elemental tiene las siguientes propiedades:

- La formación del óxido de calcio es termodinámicamente más favorable que el óxido de titanio, según el diagrama de Ellingham (Fig. 2.18).

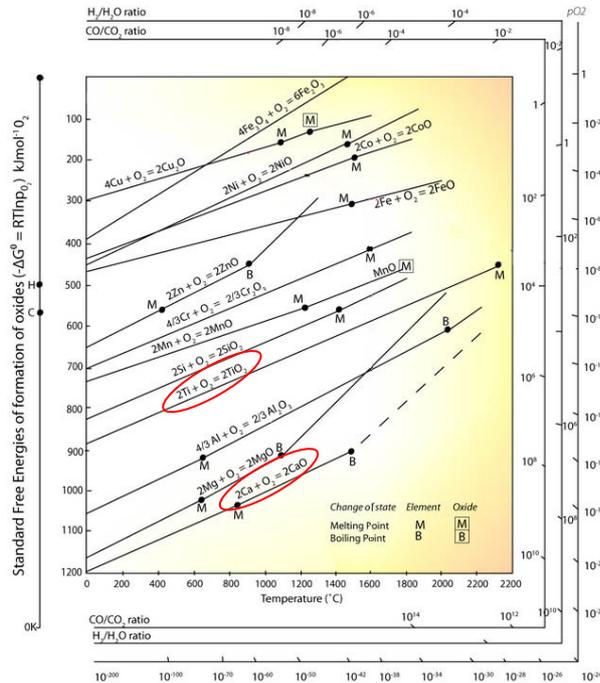


Fig.2.18. Diagrama de Ellingham.

- Tiene una solubilidad muy pequeña con el titanio, lo que evita el uso del magnesio, vía investigada en 1957.
- Permite la desoxidación total del  $TiO_2$ .

Además de esos criterios existen otros como el precio, la toxicidad y el grado de reciclaje (las tierras raras son demasiado caras y elementos radioactivos son excluidos también).

La desoxidación del titanio se realiza por la transferencia lenta de masa a la superficie de las partículas de titanio. Además el calcio puede ser capturado fácilmente en las superficies de los granos de titanio y eliminado por ataque ácido.

## **2.5. METODOS DE ANALISIS EMPLEADOS**

### **2.5.1. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)**

Para caracterizar las fases presentes en las muestras obtenidas, se emplea un equipo de difracción de rayos X, D8C, difractómetro D8 de Bruker (Fig. 2.19).



*Fig. 2.19. Difractómetro D8C.*

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie puntos. Si cogemos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar “d”, tendremos infinitos planos paralelos a distancias

múltiplos de “d” (Fig. 2.20). Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, se da el siguiente fenómeno:

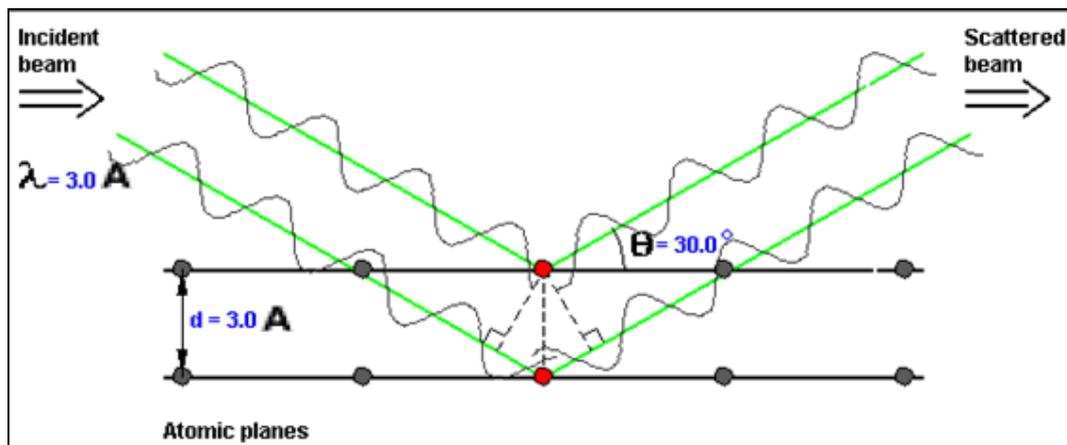


Fig. 2.20. Esquema del principio de funcionamiento de la difracción de rayos X.

Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo  $q$ , el frente de ondas del segundo plano también se va a difractar con un ángulo  $q$ , con esta nueva trayectoria que se describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable, esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda  $\lambda$  y matemáticamente:  $2d \sin q = n\lambda$  (Ley de Bragg), como cada familia de planos tiene una distancia  $d$ , vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase, para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos [44].

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite obtener información cuantitativa y cualitativa sobre la estructura cristalina. Otra ventaja es que no requiere una preparación especial de las muestras, solamente una superficie plana.

### 2.5.2. Calorimetría diferencial de barrido o Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Se trata de una técnica termoanalítica, donde la diferencia del flujo de calor entre una referencia y una muestra se mide en función de la temperatura. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a la misma temperatura en todo el experimento, aumentando esta linealmente en función del tiempo.

La muestra de referencia tiene una capacidad calorífica definida en todo el intervalo de temperaturas que alcance el ciclo empleado, para poder realizar la comparativa con la muestra a observar.

Este método se basa en la necesidad del intercambio de más o menos calor cuando la muestra experimenta transformaciones de fase o de estructura, siendo este positivo o negativo según la transformación sea exotérmica o endotérmica respectivamente. La diferencia entre los flujos de calor entre la referencia y la muestra será captada por los calorímetros, quedando reflejado todo esto en las curvas DSC. Estas curvas presentan el resultado del experimento en una gráfica que representa la transferencia de calor respecto a la temperatura [45].

El método DSC es uno de los más comunes a la hora de caracterizar el comportamiento de transformaciones martensíticas en las aleaciones con memoria de forma. El DSC proporciona una medida clara del calor desprendido y absorbido durante cada transformación.

La transformación es exotérmica cuando la martensita se forma a partir de la fase austenita durante el enfriamiento y es endotérmica cuando la fase austenita se forma desde la fase martensítica en el calentamiento. Con este método es posible identificar las temperaturas de inicio y final de la transformación  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  y  $M_f$ .

### 2.5.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La imagen en un microscopio electrónico de barrido (MEB) se forma al incidir un haz de electrones sobre una muestra determinada. Al incidir los electrones sobre la muestra, esta emite una serie de señales que permiten ser transformadas en imagen o que proporcionan información acerca de su composición química (Fig. 2.21).

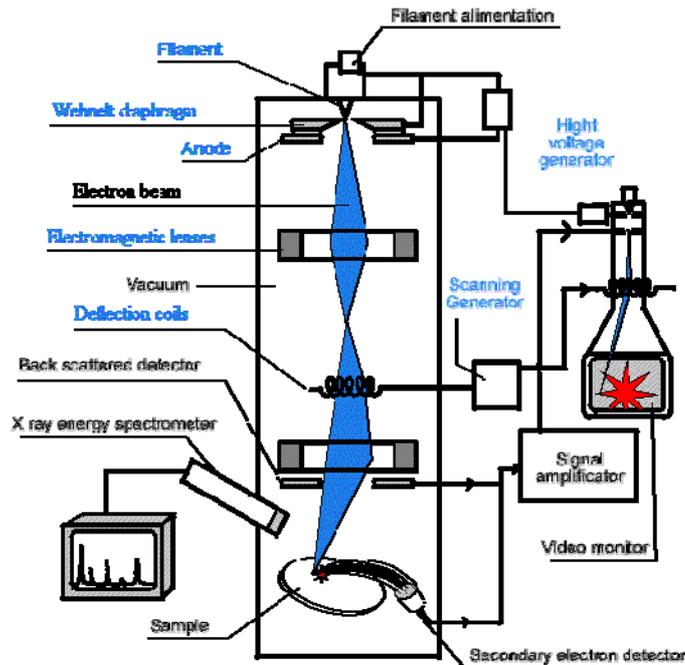


Fig. 2.21. Esquema de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido.

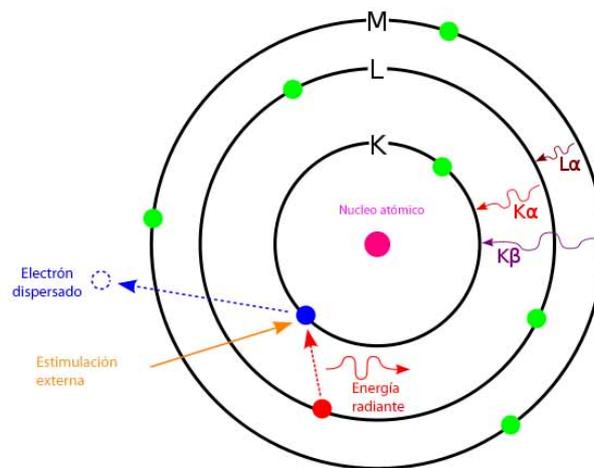
Las principales diferencias entre una imagen formada a partir de electrones (microscopio electrónico) y otra formada a partir de luz (microscopio óptico) son:

- Mayor profundidad de campo. La profundidad de campo es la capacidad de tener enfocados a la vez dos puntos que se encuentran a distinta altura. Esta capacidad permite, por ejemplo, realizar estudios de superficies de fractura a grandes aumentos, que sería imposible en microscopía óptica.
- Mayor resolución de imagen. El límite de resolución en un microscopio óptico es consecuencia de la longitud de onda de la luz visible (unos 2000 Å), por lo que la máxima magnificación que se puede obtener ronda los 2000 aumentos. En un microscopio electrónico la longitud de onda de los electrones es menor de 0.5 Å, por lo que teóricamente en un microscopio electrónico se podrían alcanzar más de 800.000 aumentos. Sin embargo, debido a parámetros instrumentales, la magnificación práctica ronda los 75.000 aumentos [46].

Por otro lado, además de la imagen también existe la posibilidad de realizar análisis químicos en la muestra de estudio. Para ello, el microscopio lleva acoplada una sonda de análisis de energías dispersivas de rayos X. Una de las señales que emite la muestra al incidir sobre ella el haz de electrones es la de rayos X. Estos rayos son característicos de cada elemento, por lo que se puede determinar y cuantificar la cantidad de cada elemento que posee la muestra, es decir, su análisis químico.

### **2.5.4. Análisis de Energía Dispersiva de Rayos-X o Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)**

Cuando contamos con un microscopio SEM existe la posibilidad de realizar análisis químicos en la muestra de estudio. Para ello, el microscopio lleva acoplada una sonda de análisis de energías dispersivas de rayos X. Una de las señales que emite la muestra al incidir sobre ella el haz de electrones es la de rayos X (Fig. 2.22). Estos rayos poseen una energía característica según cada elemento sobre el que incide el electrón, por lo que se puede determinar y cuantificar la cantidad de cada elemento que posee la muestra, es decir, su análisis químico [46].



*Fig.2.22. Principio de funcionamiento del análisis mediante EDS.*

### 2.5.5. Granulometría Láser

Se trata de una técnica para conocer la distribución de tamaño de partícula del polvo proveniente del AM. El principio de funcionamiento de la técnica es el siguiente:

Las partículas en suspensión atraviesan momentáneamente la luz colimada de un rayo, el cual causa una difracción tipo Fraunhofer a lo largo de la sección si las partículas son de mayor tamaño que la longitud de onda de la luz (figura

2.23). La intensidad de la luz difractada es proporcional al cuadrado de la medida de la partícula, pero el ángulo de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula.

La resolución (el tamaño de partícula mínimo que es capaz de medir el equipo) viene limitada por la longitud de onda de la luz emitida.

Los datos son tratados mediante un software propio de la máquina que transforma los datos de intensidad en una distribución aproximada del tamaño de partículas en suspensión.

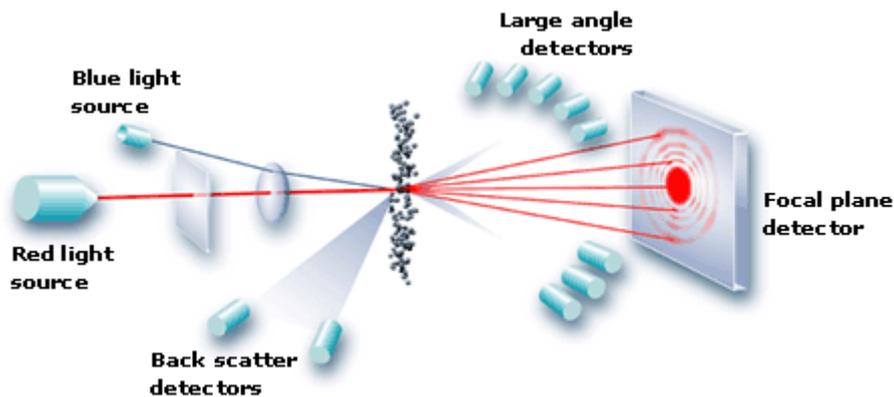


Figura 2.23. Esquema de funcionamiento de un equipo de granulometría láser.

## 2.6. BIBLIOGRAFIA

1. ÖLANDER, A. Z. *Kristal* 83 (A). 145. (1932)
2. GRENINGER, A.B.; MOORADIAN, V.G. *Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*. *Trans.AIME*.128. (1938).
3. OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*. ISBN 0 521 44487 X, 1998.
4. MELTON, K.N. *Ni-Ti Based Shape Memory Alloys*. En: *Metallurgy of Shape Memory Materials* de T. W. Duering (ed.), (1983), 21-35
5. OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Mechanism of shape memory effect and superelasticity*. En *Shape memory materials*. Ed Otsuka, K; Wayman, C.M. Cambridge University Press. Cambridge. pp27-48.
6. GIL, F.J.; PLANELL, J.A. *Shape memory alloys for medical applications*, *Proc Instn Mech Engr Vol 212 Part H*, 1998.
7. BUEHLER, W.J.; WANG. F.E. *A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential applications in ocean engineering*. *Ocean Eng* 1.
8. DUERIG, T.W.; MELTON, K. N.; STOCKEL, D.; WAYMAN, C. M. *Engineering aspects of shape memory alloys*. ISBN 0-750-61009-3 (1990).
9. HODGSON, Darel E., WU, Ming M H., y BIERMANN, Robert J. *Shape memory alloys*. Cited 2005 Nov 13
10. <http://www.tinialloy.com/pdf/introductiontosma.pdf>
11. MORGAN, N.B. *Medical shape memory alloy applications – the market and its products*. *Materials Science and Engineering A* 378 (2004), 16-23.
12. <http://jmmedical.com/nitinol.html>
13. THIERRY B.; TABRIZIAN M.; TREPANIER C. ET AL. *Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy*. *Journal of Biomedical Materials Researchs*. Vol. 51(4), 2000, p.685-693.
14. WEBER, D.J.; VELDHUIZEN, A.G.; VRIES J. ET AL. *Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy*. *Biomaterials* 19, 1998, p.761-769.
15. DOMINGO, S.; PUÉRTOLAS, S., SÁNCHEZ, F.; GRACIA-VILLA, L.; PUÉRTOLAS, J.A. *Aplicación De La Superelasticidad Del Niti A Los Stents: Consideraciones Termomecánicas*. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002 pp. 417-424.  
  
[http://www.upv.es/pms2002/Comunicaciones/028\\_DOMINGO.PDF](http://www.upv.es/pms2002/Comunicaciones/028_DOMINGO.PDF)
16. BAUMGART, F., BENSMANN, G. AND HARTWIG, H *Tech Mitt. Krupp, Forsch.-Ber.*, 35,157-158 (1977). In *Shape Memory in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* (Eds T. W. During, K. N. Melton, D. Stöckel and C. M. Wayman), 1990, pp. 426-427.
17. HAARSTERS, J.; SALIS-SOLIO, G. *The use of NiTi as an implant material in orthopaedics*. En *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* (Eds T. W. During, K. N. Melton, D. Stöckel and C. M. Wayman), 1990, p. 429.

18. BENSMANN, W. P.; v.SALIS-SOGLOIO, G. Tech Mitt. Krupp, Forsch.-Ber. 42, 25 (1984). In *Shape Memory in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* (Eds T. W. During, K. N. Melton, D. Stöckel and C. M. Wayman), 1990, pp. 426-427.
19. <http://dentalnetla.com/>
20. KOKUBO T. *Novel bioactive materials with different mechanical properties*. Biomaterials, Vol.24, 2003.
21. OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*. ISBN 0 521 44487 X, 1998.
22. LUCACI, M.; ORBAN, R. L.; TSAKIRIS, V.; CIRSTEAN, D. *Shape Memory Alloys for MEMS Components made by Powder Metallurgy Processes*. 2nd Electronics Systemintegration Technology Conference Greenwich, UK, 2008.
23. CHU, C.L. et al. *Fabrication of Porous Nitinol Shape Memory Alloy For Hard Tissue Implants by Combustion Synthesis*. Materials Science and Engineering. Vol. 1, 2002.
24. ZHANG, N.; KHOSROVABADI, P. B.; LINDENHOVIUS, J. H.; KOLSTER, B. H. *TiNi shape memory alloys prepared by normal sintering*. A150 (1992) 263-270.
25. YUAN, B.; CHUNG, C.; ZHU, Y. M. Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing. Materials Science and Engineering A 382 (2004) 181-187.
26. DE LA FLOR, S. *Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma*. Universidad Politécnica de Cataluña, Tesis Doctoral, Departamento de Resistencia de Materiales, (2005) Sofart 6
27. BING-YUN LI, LI-JIAN RONG, YI-YI LI. *The influence of addition of TiH<sub>2</sub> in elemental powder sintering porous Ni-Ti alloys*. Materials Science and Engineering A281 (2000) 169-165.
28. ZHANG, H.; KISI, E.H. *Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling*. J.Phys.: Condens. Matter 9 (1997) L185-L190.
29. H. LI, B. YUAN, Y. GAO, C. Y. CHUNG, M. ZHU. *High porosity NiTi superelastic alloys fabricated by low pressure sintering using titanium hydride as pore-forming agent*. J Mater Sci (2009) 44: 875-881.
30. MOTEMANI, Y.; NILI-AHMADABADI, M.; TAN, M.J.; BORNAPOUR, M.; RAYAGAN, SH. *Effect of cooling rate on the phase transformation behavior and mechanical properties of Ni-rich NiTi shape memory alloy*. Journal of Alloys and Compounds 469 (2009) 164-168
31. MENTZ, J.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. *Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods*. Materials Science and Engineering A 481-482 (2008) 630-634.
32. BERTHEVILLE, B. *PM Processing of single-phase NiTi shape Memory alloys by VPCR process*. Materials Transactions, Vol. 47, No. 3 (2006) pp. 698 to 703. Special Issue on Shape Memory Alloys and Their Applications.

33. BERTHEVILLE, B.; BIDAUX, J.E. *Enhanced powder sintering of near equiatomic NiTi shape-memory alloys using Ca reductant vapor*. Journal of Alloys and Compounds 387 (2005) 211-216.
34. BERTHEVILLE, B.; BIDAUX, J.E. *Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape memory alloys*. Scripta Materialia 52 (2005) 507-512.
35. SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184
36. KANG, X.D.; WANG, P.; CHENG, H.M. *In Situ formation of Ti hydride and its catalytic effect in doped NaAlH<sub>4</sub> prepared by milling NaH/Al with metallic Ti powder*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 2943-2948.
37. ZHANG, N.; KHOSROVABADI, P. B.; LINDENHOVIUS, J. H.; KOLSTER, B. H. *TiNi shape memory alloys prepared by normal sintering*. Materials Science and Engineering A150 (1992) 263-270.
38. MACKAY, K. M. *Hydrogen compounds of the metallic elements* (1965).
39. ZHANG, H.; KISI, E. H. *Formation of titanium hydride at room temperature by ball milling*. J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 185-190.
40. BHOSLE, V.; BABURAJ E.G.; MIRANOVA, M.; SALAMA, K. *Dehydrogenation of TiH<sub>2</sub>*. Materials and Engineering, A356 (2003) 190–199
41. Y. LI, X. M. CHOU, L. YU. *Dehydrogenation debinding process of MIM titanium alloys by TiH<sub>2</sub> powder*. Powder Metallurgy Vol. 49 No 3 (2006).
42. RYOSUKE O. SUZUKI AND SHUICHI INOUE. *Calciothermic reduction of Titanium oxide in molten CaCl<sub>2</sub>*. Metallurgical and Materials transactions B, vol. 34B (2003).
43. RYOSUKE O. SUZUKI, KOH TERANUMA AND KATASUTOSHI ONO. *Calciothermic reduction of Titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl<sub>2</sub>*. Metallurgical and Materials transactions B, vol. 34B (2003).
44. <http://www.institucional.us.es/labrayx/difrayosx.htm>
45. [http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa\\_diferencial\\_de\\_barrido](http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido).
46. <http://www.itma.es/esp/03/equipamiento/idi/equipamientometal5.html>
47. <http://www.malvern.com/LabEng/products/Mastersizer/MS2000/mastersizer2000.htm>
48. RYHÄNEN, Jorma. *Biocompatibility Evaluation of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy*. Ph.D. Thesis, Oulu University, Finland 1999
49. Li, B-Y.; Rong, L-J.; Li, Y-Y. *Anisotropy of dimensional change and its corresponding improvement by addition of TiH<sub>2</sub> during elemental powder sintering of porous NiTi alloy*. Materials Science and Engineering A255 (1998) 70–74.

