

Resumen

Las aleaciones de níquel-titanio son aleaciones que se utilizan cada vez más en aplicaciones biomédicas, por sus propiedades interesantes de superelasticidad, de memoria de forma, de resistencia a la corrosión y de biocompatibilidad. Sin embargo, los resultados obtenidos de su resistencia a la corrosión son muy variables, dependiendo del estado de superficie.

Así, para mejorar, la resistencia a la corrosión de este material, se diseñó en un trabajo anterior un nuevo tratamiento térmico superficial: una oxidación que se realiza a baja presión.

En este proyecto, se determina principalmente la resistencia a la corrosión y especialmente la resistencia electroquímica después de un ensayo de rayado de las aleaciones níquel-titanio tratadas por este tratamiento de superficie. El estudio se hace con dos tipos de aleaciones: una austenítica y una martensítica.

Una análisis previa de la resistencia a la corrosión de las aleaciones tratadas por el nuevo tratamiento permitió concluir sobre la eficiencia de dicho tratamiento. En efecto, se mejoraron las propiedades electroquímicas medidas.

Respeto al ensayo de rayado, se concluyó que una raya no tiene ninguna influencia en la resistencia electroquímica de la aleación 27 que es austenítica, mientras que la superficie de la aleación 28 sufre una desestabilización, su resistencia a la corrosión se ve fragilizada y la cantidad de iones de níquel que se liberaron puede tener efectos tóxicos.



INDICE

1	INTRODUCCIÓN - OBJETIVOS	4
2	LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	4
2.1	Preámbulo	5
2.2	Histórico.....	5
2.3	La transformación martensítica termoelástica	6
2.4	Superelasticidad	9
2.5	Efecto de memoria simple	10
2.6	Efecto de memoria doble.....	12
3	ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS	15
3.1	Ortodoncia	15
3.2	Ortopedia.....	17
3.3	Cirugía vascular	19
4	LAS ALEACIONES DE NITI	21
4.1	Metalurgia	21
4.2	Propiedades mecánicas	22
4.3	Propiedades químicas	23
4.4	Propiedades biológicas.....	24
5	CORROSIÓN DE LOS MATERIALES IMPLANTABLES	25
5.1	Nociones de electroquímica.....	25
5.1.1	Celda de corrosión.....	26
5.1.2	Potenciales de electrodo y energía libre : termodinámica de la corrosión.	28
5.1.3	Velocidad de corrosión	33
5.2	Pasivación.....	35
5.3	Rotura de la capa pasiva	35
5.4	Diferentes tipos de corrosión	36
5.4.1	Corrosión uniforme	36
5.4.2	Corrosión por picadura	36
5.4.3	Corrosión por tensiones y corrosión por fatiga	37
5.4.4	Corrosión intergranular	37
5.4.5	Corrosión galvánica	37
6	CORROSIÓN Y BIOCOMPATIBILIDAD DE LAS ALEACIONES NI-TI UTILIZADAS COMO BIOMATERIALES.	39
6.1	Introducción	39



6.2	Superficie de las aleaciones NiTi.....	40
6.2.1	Tratamientos de superficie posible con el NiTi.....	40
6.2.2	Efecto de la esterilización en las propiedades de superficie.....	41
6.3	Comportamiento a la corrosión de las aleaciones NiTi.....	41
6.4	Biocompatibilidad.....	42
7	NUEVO TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE OXIDACIÓN DE LAS ALEACIONES DE NITI	44
7.1	Introducción.....	44
7.2	Elección del tratamiento adecuado.....	44
7.3	Conclusiones.....	46
8	MATERIALES Y MÉTODOS	47
8.1	Materiales.....	47
8.2	Métodos.....	49
8.2.1	Preparación superficial.....	49
8.2.2	Tratamiento de oxidación.....	50
8.2.3	Ensayo de rayado.....	52
8.2.4	Ensayos de corrosión.....	53
8.2.5	Técnicas electroquímicas empleadas.....	57
8.2.6	Caracterización del rayado.....	59
8.2.7	Análisis de liberación de iones.....	60
9	RESULTADOS	61
9.1	Perfilometría.....	61
9.2	Corrosión electroquímica.....	65
9.2.1	Muestras sin rayar.....	65
9.2.2	Muestras rayadas.....	72
9.3	Observación por SEM.....	74
9.3.1	Muestras sin rayar.....	74
9.3.2	Muestras rayadas.....	76
9.4	Liberación de iones.....	79
9.4.1	Muestras sin rayar.....	79
9.4.2	Muestras rayadas.....	80
10	DISCUSIÓN	81
11	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	84
	BIBLIOGRAFÍA	86
	PRESUPUESTO	92
	AGRADECIMIENTOS	93



1 Introducción - Objetivos

Las aleaciones NiTi tienen propiedades muy interesantes, como el efecto de memoria de forma, la superelasticidad y una buena resistencia a la corrosión, que hacen que se utiliza mucho para aplicaciones biomédicas. Sin embargo su biocompatibilidad está controvertida por los problemas de liberación de iones níquel al cuerpo humano que puede implicar su implantación. El Ni es un elemento muy tóxico que puede provocar alergias, reacciones cancerígenas.

La formación de una capa de óxido de titanio casi libre de Ni en la superficie del NiTi por un nuevo tratamiento de oxidación térmica, desarrollado en un trabajo anterior, permitió disminuir la liberación de níquel al medio.

En este contexto, los objetivos de este trabajo son:

Ø determinar la influencia del tratamiento de oxidación sobre la resistencia a la corrosión electroquímica de las aleaciones NiTi.

Ø determinar la influencia del rayado sobre NiTi tratadas por oxidación y sin tratar. Además, de estudiar el efecto del tratamiento, también se estudiará el efecto de la fase del material.

Se llevarán a cabo ensayos de potencial libre y de voltametría cíclica sobre superficies NiTi sin tratar y superficies oxidadas. Y por otra parte, se estudiarán de la misma manera superficies tratadas y sin tratar, que habrían rayadas con un dispositivo de scratch test. Esto permitirá simular el daño que le podría ocurrir al material al colocarlo en el cuerpo, por ejemplo. Se medirá también en cada caso la cantidad de iones liberados en el electrolito con el fin de evaluar la toxicidad de las aleaciones en función del estado de la superficie



2 Las aleaciones con memoria de forma

2.1 Preámbulo

En la última década se ha experimentado un gran avance en el campo de los materiales inteligentes asociado fundamentalmente a la madurez tecnológica alcanzada en su desarrollo. Los materiales inteligentes han conseguido precios competitivos, lo cual ha fomentado el desarrollo de estructuras inteligentes capaces de cambiar la concepción de la ingeniería. Este trabajo se centrará especialmente en las aleaciones con memoria de forma (AMF).

El cambio de forma con el calentamiento no es una cualidad especial de los materiales pero el cambio a una forma específica sí lo es. Por ejemplo, el acero experimenta deformaciones cuando se calienta, pero no toma una forma particular al contrario de una AMF para la cual se comenta el siguiente experimento.

Una cinta de material similar al latón, en forma de semicírculo, se aproxima a una llama. Pronto empieza a enderezarse hasta tomar la forma de una regla, es decir, ahora está recta. A continuación se sumerge en un vaso que contiene agua y inmediatamente se curva para tomar su forma inicial de semicírculo. El experimento se repite una y otra vez, y la cinta invariablemente "recuerda" que cuando está en presencia de una llama (60°C) debe estar recta, y que cuando está expuesta al ambiente (20°C) debe tomar la forma de semicírculo. Es decir que el material guarda memoria de las formas que debe adoptar cuando se encuentre a dos temperaturas bien determinadas. Este fenómeno es lo que se suele llamar efecto memoria de forma.

2.2 Histórico

El primer fenómeno de memoria de forma fue observado por Ölander in 1932 cuando descubrió el comportamiento pseudoelástico de la aleación Au-Cd. [1]



Las primeras observaciones del efecto de memoria de forma las hicieron Greninger y Mooradian [2] en 1938 al darse cuenta de que al incrementar o al bajar la temperatura de una aleación de Cu-Zn la fase martensítica aparecía o desaparecía respectivamente.

Pero, fue 10 años después que Kurdjumov y Khandros estudiaron de manera más intensiva el comportamiento termoelástico de la martensita como base del efecto de memoria de forma [3].

Fue en 1962, y nuevamente en el Naval Ordnance Laboratory donde se encontraron aleaciones de Níquel-Titanio que presentaban este fenómeno de manera significativa. Pero, ¿cual es el fenómeno que rige el comportamiento tan peculiar de estos materiales?

2.3 La transformación martensítica termoelástica

Microscópicamente, el llamado efecto memoria de forma consiste en el desplazamiento de los átomos en ciertas aleaciones cuando éstas se enfrían bruscamente. Técnicamente se trata de un cambio de fase denominado transformación martensítica.

Al principio, se solía llamar martensita una fase de alta dureza y que se encontraba en los aceros tras un proceso de templado que permitía la transformación de una fase cúbica centrada en las caras llamada austenita en una fase tetragonal centrada denominada martensita. Esta transformación de estado sólido de primer orden se llama transformación martensítica.

Pero, después se ha generalizado esta denominación a otras transformaciones de fase que tienen una características típicas de la transformación de los aceros que tienen lugar en otro tipo de materiales, como una aleaciones no férrreas. [4, 5].

Así, hoy en día se habla de transformación martensítica solo cuando la dicha transformación es displaciva, o sea que ocurre sin ninguna difusión atómica, de primer



orden y si hay una deformación de la red cristalina, es decir que hay un cambio de la estructura, provocada casi exclusivamente por cizalladura. [6]

El hecho de que la transformación no esté difusiva implica que se consigue una nueva fase mediante pequeños desplazamientos de átomos, o sea desplazamientos en distancias inferiores a las interatómicas, lo que implica que la transformación permite mantener la composición y el orden atómico de la fase inicial. [7,8]

También, como no hay difusión, esta transformación no solo puede ocurrir de manera totalmente instantánea a temperaturas altas sino también a temperaturas ambiente o más bajas, como -150°C . [4]

Al ser transiciones de primer orden llevan asociadas un cambio de entalpía, aunque no se desarrollen a una temperatura fija de equilibrio, como las transiciones de primer orden más comunes (fusión, vaporización, ...). Las transformaciones martensíticas tienen lugar en un intervalo finito de temperaturas durante el cual existe una coexistencia de las dos fases: austenita, o fase matriz, y martensita. La transformación directa se induce al enfriar, y la temperatura a la cual comienza el proceso se conoce habitualmente como M_s (*martensite start*), mientras que M_f (*martensite finish*) es la temperatura a la cual finaliza. Si el material está totalmente en martensita ($T < M_f$), al calentarlo se produce la transformación inversa o retransformación, denominándose de manera análoga A_s (*austenite start*) a la temperatura a la cual empieza la formación de la austenita y A_f (*austenite finish*) a la que termina el proceso. Siempre se cumple que $A_s > M_f$ y $A_f > M_s$, lo que significa que existe histéresis térmica.

Las temperaturas de transformación dependen, entre otros factores, de la composición de la aleación, lo que hace necesario la producción de aleaciones con elevada precisión en la composición, si se quiere obtener una transformación controlada en temperatura. [9, 10, 11]

La inducción de la martensita también es posible mediante la aplicación de un esfuerzo externo sobre el material aunque a una temperatura mayor que A_f . A la propiedad por la cual la deformación conseguida es reversible al relajar el esfuerzo, a través de la transformación inversa, se le denomina habitualmente superelasticidad.



En la figura 1 se muestra un resumen de las posibilidades para inducir la martensita en el caso de un esfuerzo de tensión.

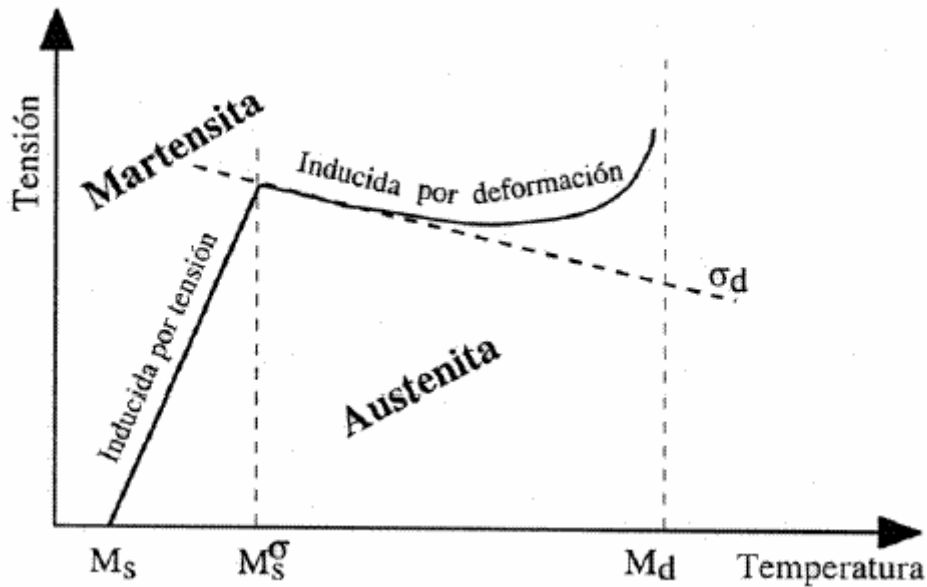


Figura 1: Esquema de las posibles maneras de inducir la transformación en función de la temperatura y el esfuerzo externo.

Cuando no se aplica ningún esfuerzo externo y la martensita se induce exclusivamente por temperatura, ésta se produce de manera espontánea a una temperatura M_s . Si aumentamos la temperatura se necesitará una tensión para inducir la transformación, obteniendo lo que habitualmente se llama martensita inducida por tensión (MIT).

Cuanto más alta sea la temperatura, mayor será el esfuerzo necesario para inducir la transformación.

Se puede clasificar también este tipo de transformaciones en dos grupos.

Por un lado, están las transformaciones martensíticas termoelásticas. Se caracterizan por un histéresis de mas o menos una decena de grados, un cambio de volumen muy pequeño y por una cizalladura producida en el material.

En este grupo, la transformación se desarrolla mientras la temperatura disminuye. Si el enfriamiento se detiene, manteniéndose la temperatura constante, el proceso de



transformación también se para. De forma análoga, la transformación inversa sólo avanza mientras existe calentamiento. Se dice que la transformación es atérmica porque la transformación es sólo función de la temperatura a la que la aleación se enfría o calienta, independientemente del tiempo. Están presentes en los sistemas Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ni-Mn-Ga,..., los cuales son importantes desde el punto de vista tecnológico por el efecto memoria de forma y otras propiedades peculiares relacionadas con la transformación.

El otro grupo importante son las transformaciones martensíticas tipo *burst* o no típicamente termoelásticas, que pueden tener lugar en intervalos muy pequeños de temperaturas y son menos reversibles que las anteriores. El cambio de volumen es notablemente superior al producido en las transformaciones termoelásticas, lo que produce fuertes irreversibilidades en el proceso reflejándose en histéresis muy elevadas (varios cientos de grados). Algunos de los sistemas que típicamente se incluyen en este grupo son el Fe-Ni, Fe-Cr,...

2.4 Superelasticidad

Es posible inducir la transformación martensítica por esfuerzo cuando el material está en austenita, a una temperatura mayor que A_f . Aunque el mecanismo de la deformación sea también la transformación martensítica termoelástica, habitualmente se pueden conseguir deformaciones microscópicamente hasta un 10 % en monocristales [12], ya que las variantes de martensita inducidas preferencialmente son aquellas que deforman el material en la dirección más próxima a la del esfuerzo externo aplicado. Al aplicar este esfuerzo, el material inicialmente en austenita, se deforma elásticamente. Cuando se retira el esfuerzo externo tiene lugar la transformación inversa, existiendo también histéresis (Figura 2.b).



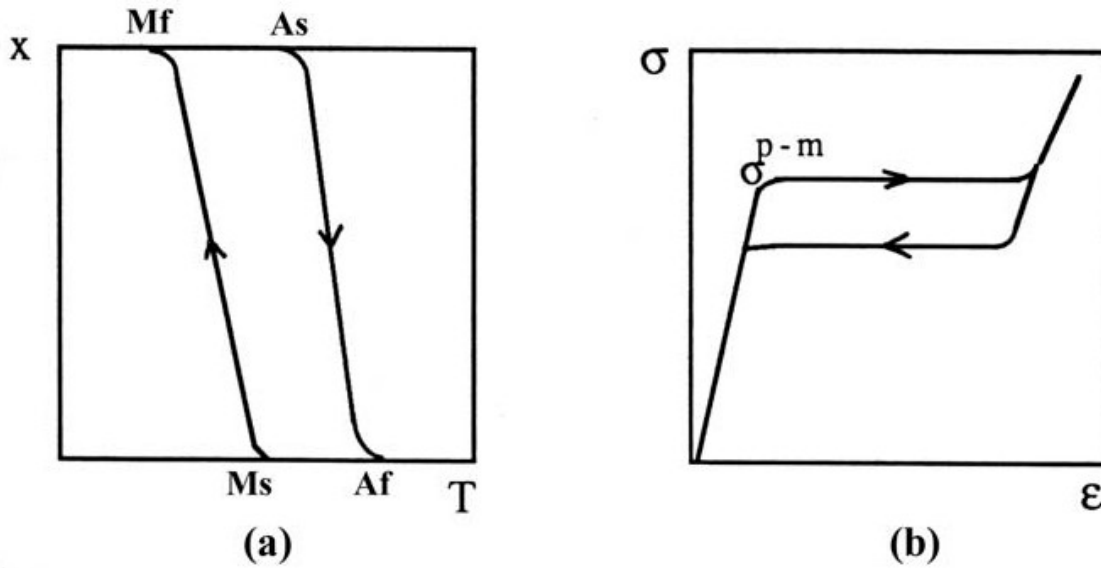


Figura 2. Gráfico mostrando la fracción de material transformado (x) en función de la temperatura (T) (a) y la transformación inducida por esfuerzo (b). En ambos gráficos puede apreciarse con claridad la histéresis del proceso.

Este efecto se define como superelasticidad. A pesar de que la transformación es inducida de manera mecánica, la temperatura juega un papel muy importante. Así por ejemplo, si la temperatura no es suficientemente alta (sólo ligeramente superior a M_s) puede darse el caso de que la MIT no retransforme. En algún caso particular esta deformación puede ser incrementada, una vez completamente formada la primera martensita, si se sigue aumentando el esfuerzo externo. En caso de producirse, se obtiene deformaciones aún mayores (hasta un 18 % para monocristales de Cu-Al-Ni [13]), gracias a nuevas transformaciones martensita-martensita que, eventualmente, pueden tener lugar en el material y que, a su vez, son reversibles al relajar el esfuerzo aplicado.

2.5 Efecto de memoria simple

Si bien fue el acero el primer material en el que se observó este tipo de transformación, no es el único en el que ocurre, y tal proceso cobra particular significación cuando se



observa en aleaciones no ferrosas como níquel-titanio, en la que se traduce en el efecto memoria de forma.

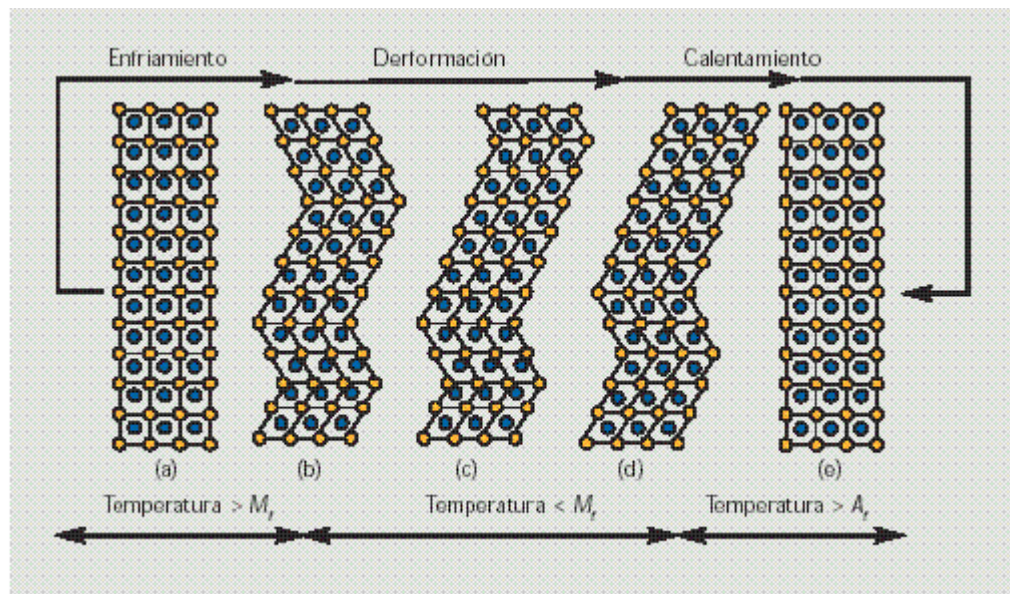


Figura 3: (a) Ilustración del efecto de memoria de forma: la estructura cristalina del monocristal original; (b) enfriamiento hasta M_f donde se transforma en martensita sin cambio significativo en las dimensiones externas (b); (c y d) deformación mecánica: el sistema minimiza la energía por medio de maclado (cizallamiento invariante de la red) mientras se conservan los enlaces atómicos; (e) calentamiento por encima de donde revierte la fase madre a la orientación original).

Como se comentó anteriormente, también se puede inducir martensita por tensión; Así, por ejemplo, una placa de la aleación níquel-titanio en fase austenítica (A) a la temperatura T_1 (Figura 3 (a)). Mediante enfriamiento rápido pasamos la muestra a su fase martensítica (M) (Figura 3 (b)), en la que la placa tendrá la misma forma geométrica pero estará en una fase distinta (martensítica) y a temperatura T_2 . Si en esta fase y a la temperatura T_2 se aplica un esfuerzo creciente, la plaqueta se deformará en dos etapas: primero de manera elástica, para continuar deformándose por reorientación de granos de diferente orientación cristalográfica (Figuras 3 (c) y 1 (d)). En esta segunda etapa se llegan a obtener deformaciones hasta de un 10% sin que se inicie la deformación plástica del material. Al retirar el esfuerzo la muestra se encuentra en las condiciones siguientes: en fase martensítica, deformada en relación con su forma original, sin

esfuerzo externo y a temperatura T2. Si ahora se eleva la temperatura de T2 a T1, lo que ocurre es que la placa regresa a su fase austenítica y recubre su forma original (Figura 3(e)). Dicho de otra manera, el material recuerda la fase y forma que tenía a la temperatura T1, y de aquí el nombre de fenómeno de "memoria de forma simple".

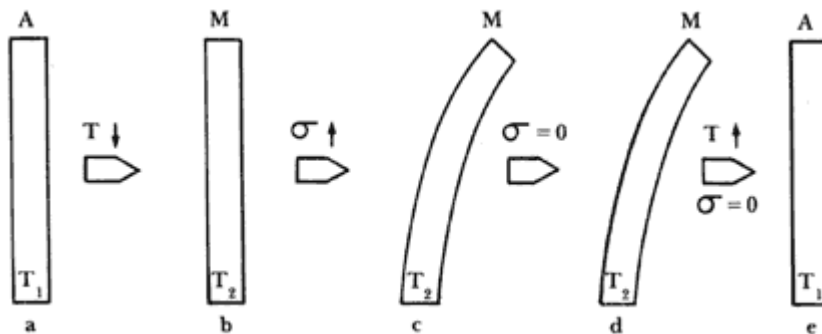


Figura 4: Efecto de memoria de forma simple

2.6 Efecto de memoria doble

Existe también el fenómeno de "memoria de forma doble", que consiste en que el material recuerda tanto la forma geométrica observada en la fase austenítica o fase a alta temperatura, como la de la fase martensítica o de baja temperatura, de tal modo que siempre que el material se encuentre a la temperatura T1 tomará la forma que "aprendió" en tal condición y ocurrirá lo mismo a la temperatura T2.

La aleación con memoria de forma la más comercial es el Nitinol, o sea níquel y titanio combinados, NI de níquel, TI de titanio y NOL de Naval Ordinance Laboratory.

Menos populares pero utilizables son las de oro cadmio, plata cadmio, Cu-Al-Ni, cobre estaño, cobre zinc y Cu-Zn-Al.

En el la tabla 1 se muestran ejemplos de la gran variedad de aplicaciones del efecto memoria de forma [14].



Aplicación	Aleación (es)	Observaciones
EFFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE		
Fusibles térmicos	Cu-Zn-Al	Rearmables
	Cu-Zn-Ni	Rearmables
Detectores y accionadores de dispositivos de control térmico (alambres contra incendios, por ejemplo)	Cu-Zn-Al	El elemento con memoria de forma puede efectuar las dos funciones al mismo tiempo
Detectores de calentamiento excesivo de celdas en cuñas electrolíticas	Cu-Zn-Al	Elimina la detección manual
Anillos de ensamblaje rápido de tubería	Cu-Zn-Al	Elimina la necesidad de soldadura en tubería submarina (Ti-Ni).
	Cu-Al-Ni	Procesos económicos
Barras de tratamiento de escoliosis severas (desviaciones de la columna vertebral)	Ti-Ni	Implantable en el cuerpo humano Aleación inerte
Grapas para ligadura de Trompas de Falopio	Ti-Ni	Contracepción
Dispositivos diversos para ortopedia	Ti-Ni	Aleación inerte. Buena resistencia mecánica
DOBLE EFFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE		
Controles térmicos de flujo de agua o gas	Cu-Zn-Al	Válvulas térmicas



	Cu-Al-Ni	
Relevadores térmicos	Cu-Zn-Al	No necesitan ser rearmables
	Cu-Al-Ni	
Motores de estado sólido	Cu-Zn-Al	De baja eficiencia pero económicos y de mantenimiento simple
	Cu-Al-Ni	
Alambres para guías de fibras ópticas	Ti-Ni	Ayudan a la introducción de una fibra óptica en el interior del cuerpo humano
Sistemas de abertura automática de aereación	Cu-Zn-Al	Invernaderos, automóviles, etc.

Tabla 1: Aplicaciones tecnológicas de las aleaciones con memoria de forma.



3 Aleaciones con memoria de forma para aplicaciones biomédicas

Las aleaciones con memoria de forma presentan varias propiedades interesantes lo que permite su utilización en ingeniería y especialmente en aplicaciones biomédicas.

Cuando se elige un material metálico para aplicaciones medicas no solo se ha de mirar las propiedades mecánicas sino también sus capacidades biológicas: biocompatibilidad, citotoxicidad, liberación de iones, etc...Desde el primer intento para utilizar este tipo de materiales en la ingeniería biomecánica en los años setenta muchos progresos se desarrollaron [18].

El NiTi es la aleación con memoria de forma la más utilizada por sus buenas propiedades mecánicas, químicas (su resistencia a la corrosión) y por fin sus buenas propiedades biológicas como su biocompatibilidad, citotoxicidad, carcinogenicidad, etc. Así, como los tejidos humanos aguantan la presencia de la aleación níquel-titanio, este puede ser utilizado en varias aplicaciones internas sin perder sus propiedades. Dicho esto, las aleaciones base cobre pueden ser utilizados también pero mas en aplicaciones externas, donde la biocompatibilidad no es tan imprescindible.

A continuación se presentan las posibles aplicaciones de las AMF como biomateriales.

3.1 Ortodoncia

Ø Hilos de ortodoncia

Primero, podemos recordar que los hilos de ortodoncia de NiTi fueron la primera aplicación de esta aleación [19].

Los movimientos de los dientes en una terapia de ortodoncia se consigue aplicando unas tensiones sobre los dientes y eso se traduce por una remodelación del hueso. Se asume que para que los dientes vuelvan en su posición idónea, hace falta aplicar unas



tensiones de amplitud baja pero de manera continua en el tiempo. Estas fuerzas limitan la destrucción del tejido adyacente. Los hilos de ortodoncia en NiTi permiten aplicar cargas débiles y casi constantes aprovechando el comportamiento superelástico de estas aleaciones [20]. Se introduce el hilo bajo forma martensítica y una vez fijado sobre las dientes, los hilos tienen tendencia, con el aumento de temperatura a volver a la forma austenítica. Es decir que así al recuperar la forma van generando la carga que se necesita.



Figura 5: Alambres dentales de NiTi

Ø Implantes:

Otra aplicación en este campo son las dientes artificiales.

La raíz de un implante dental se introduce deformado. Ira volviendo a su forma inicial al calentarse a la temperatura del cuerpo y apretara la mandíbula. De este modo, conseguimos una unión bastante fija. [21-23].



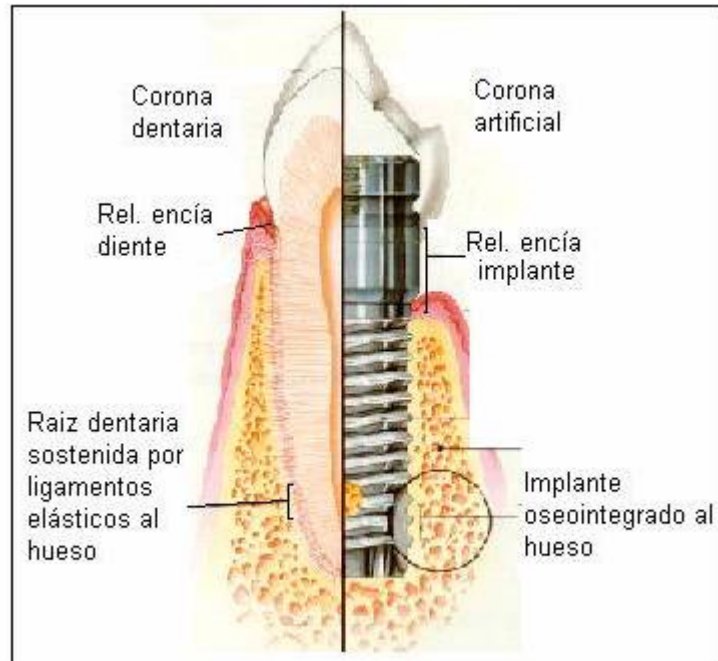


Figura 6: Implante dental

3.2 Ortopedia

Ø Placas de osteosíntesis:

Son placas que vienen colocados en cada parte del hueso que fracturó y que permiten la regeneración del hueso mediante la aplicación de un esfuerzo de compresión que es imprescindible para que crezca el hueso. Cuando los platos son de NiTi, la compresión se hace por el hecho de que los platos vayan volviendo a su forma inicial, la forma que tienen a la temperatura del cuerpo humano. Así, se consigue un esfuerzo de compresión continuo, ya que perseguirá hasta que los platos consigan su forma inicial [24-25].



Ø Grapas

Las grapas en forma de “U” se usan para inmovilizar fracturas, especialmente cuando la área de las extremidades es muy pequeña.

Tienen un ángulo de 60° a cada extremidad. Antes de introducirlas se alargan a los 0°, y después se fijan en los lados de la fractura. El material con memoria de forma sufre un calentamiento hasta 37°C (cuando introducido en el cuerpo humano) con lo cual el material vuelve a su forma original y ejerce una fuerza de compresión sobre los dos fragmentos de hueso. Estas tensiones de compresión son las que favorecen la regeneración ósea y una buena recuperación [20].

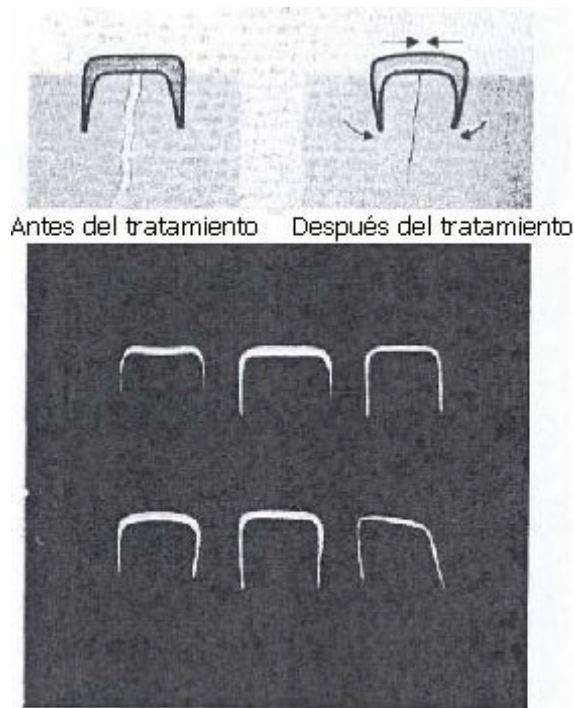


Figura 7: Principio de funcionamiento de las grapas.



3.3 Cirugía vascular

Ø - Stents:

En el campo de la cirugía vascular, una de las aplicaciones más importantes son los stents. Suelen ser implantes permanentes.

El principio de los stents cardiovasculares es mantener las arterias coronarias abiertas, cuando estas se encuentran obstruidas, y así normalizar la circulación sanguínea [26].

Los stents impiden la vuelta elástica de una arteria después de una angiografía clásica (o sea una dilatación gracias a un balón soplado por dentro de la arteria).

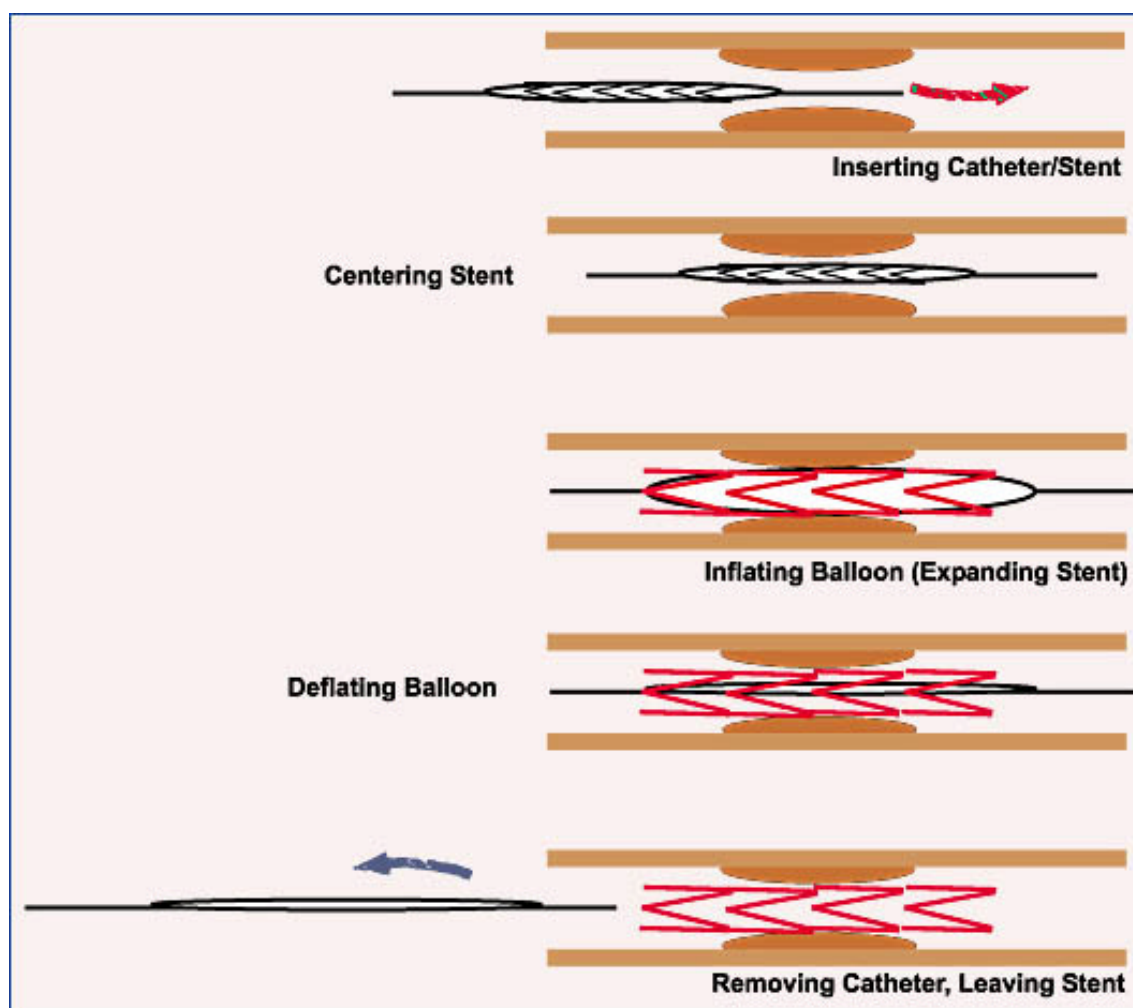


Figura 8: Colocación de un stent



Hay dos principales maneras de desplegar el stent al lugar de la arteria herida:

- con una solución salina fría. En este caso la aleación tiene una temperatura de transformación cercana a la temperatura del cuerpo humano. Se transforma el stent a baja temperatura y durante la inserción, gracias a un catéter, se hace pasar una solución fría para que no se expanda. Una vez alcanzado el emplazamiento de la herida, se expulsa el stent y al calentarse a la temperatura del cuerpo, vuelve a su forma original.
- Con una solución caliente; eso implica que la aleación utilizada tenga una temperatura de transformación justo superior a la del cuerpo. Se introduce con un catéter y cuando se inyecta la solución caliente, se expande el stent para volver a su forma original.



4 Las aleaciones de NiTi

4.1 Metalurgia

Las aleaciones de NiTi se basan en compuestos intermetálicos propios a la composición equiatómica. En los diagramas de fase (Figura 9) se ve que estos compuestos, a temperaturas más altas, pueden existir como fase estable. Al contrario, a temperaturas cercanas al ambiente, el rango de NiTi estable es muy estrecho y, por entonces, tendremos precipitados intermetálicos de segunda fase. Estos precipitados son dúctiles y muy resistentes al impacto, es decir que tienen propiedades de amortiguamiento únicas y además, se pueden endurecer mediante temple para ciertas composiciones. La microestructura del NiTi se caracteriza entonces por una matriz con precipitados dentro de ella. Como se sabe, el titanio reacciona muy fácilmente con el oxígeno para formar óxidos de titanio y, la presencia de oxígeno llevará a la formación de una tercera fase.

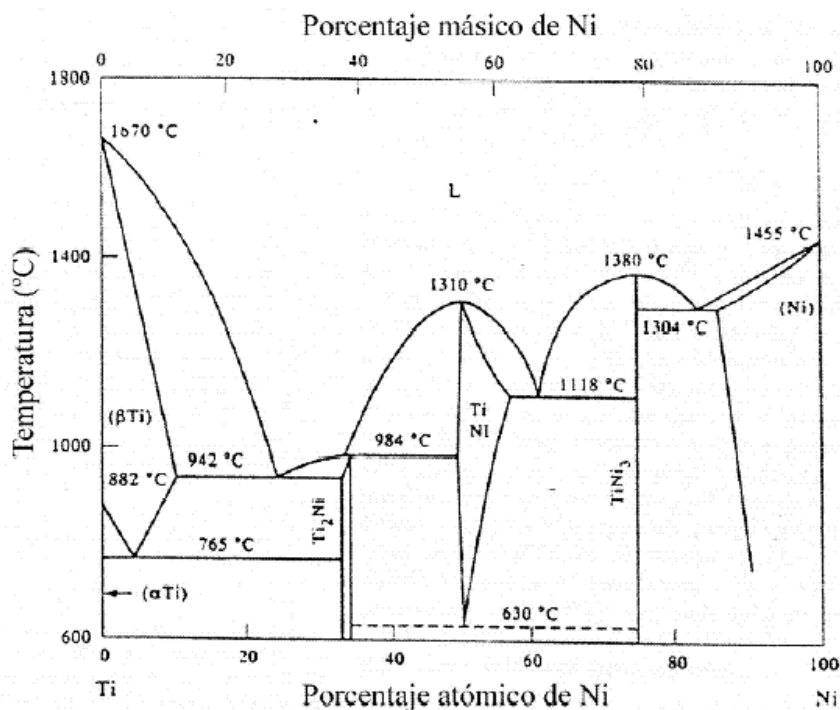


Figura 9: Diagrama de equilibrio de la aleación NiTi.



4.2 Propiedades mecánicas

Unas de las características más relevantes de las aleaciones con memoria de forma es que las propiedades mecánicas varían dependiendo de la fase existente (martensita o austenita). La curva tensión-deformación del NiTi en la fase martensítica puede dividirse en tres zonas diferentes como se puede ver en la figura .

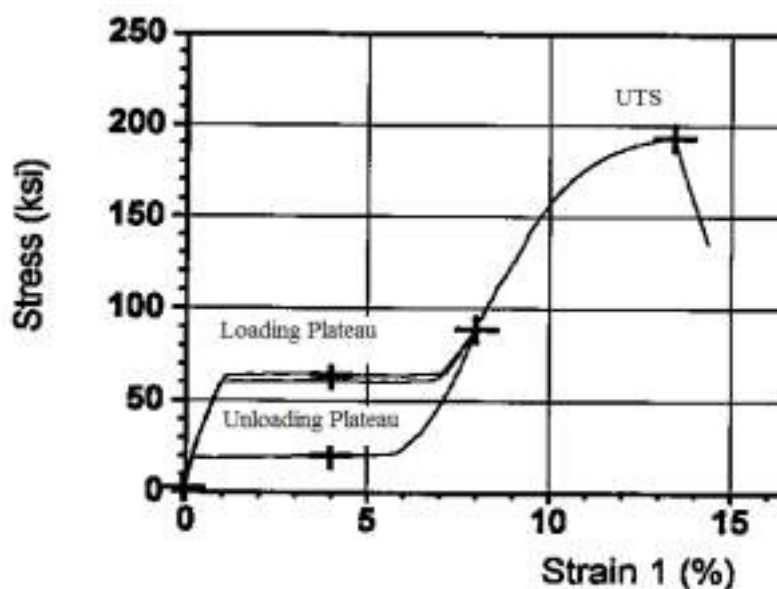


Figura 10: Curva tensión-deformación típica para la aleación NiTi

La primera zona corresponde al “plateau” inicial que ocurre a bajas tensiones, la martensita orientada en el sentido de la carga crece. Para tensiones más altas, aparece la segunda zona de la curva lineal. Ahí, el mecanismo de deformación domina: es una combinación de la deformación elástica de la martensita formada en la primera zona y un crecimiento de nuevas placas de martensita orientadas en una dirección distinta y que se entrecruzan con las placas ya existentes.

Esta etapa tiene como consecuencia la generación de una deformación recuperable con la temperatura. La última región es donde ocurre la deformación plástica por formación de dislocaciones no recuperable (igual que en los metales convencionales).



Además, la resistencia al desgaste es un parámetro muy importante en el campo de los biomateriales utilizados como implantes.

El hecho de que las aleaciones NiTi tengan una gran deformación elástica es una ventaja respecto a la resistencia al desgaste. Así, con una tensión de 400-500 MPa (tensión que sufre el femoral), el implante constituido por NiTi no puede deformarse plásticamente. Con lo cual, no habrá fallo por desgaste.

Aquí viene una tabla con unos valores característicos de las propiedades mecánicas de la aleación en función de su fase.

Propiedades	Austenita	Martensita
Resistencia máxima (MPa)	800-1500	13-1100
Límite elástico (MPa)	100-800	50-30
Módulo de Young (GPa)	70-110	21-69

Tabla 2: Propiedades mecánicas de la aleación NiTi según su fase

4.3 Propiedades químicas

La aleación NiTi es muy conocida por su buena resistencia a la corrosión, desarrollado más adelante. Sin embargo, como introducción se puede decir que el comportamiento a la corrosión de la aleación NiTi es similar al acero inoxidable 316L.

Según algunos autores, de todas las aleaciones con memoria de forma, el NiTi es el que tiene el mejor comportamiento a la corrosión., aunque la capa de oxido protectora formada principalmente por óxidos de titanio puede romperse y permitir la formación de picaduras.



Sin embargo se puede aumentar la resistencia a la corrosión haciendo varios tratamientos superficiales (químicos, térmicos, ...).

4.4 Propiedades biológicas

La aleación de NiTi tiene una bastante buena biocompatibilidad. Sin embargo, puede variar según algunos factores que se comentarán más adelante.



5 Corrosión de los materiales implantables

La corrosión es uno de los procesos que pueden causar más problemas cuando el material metálico se utiliza como implante en el cuerpo humano [27-28]

Para minimizar estos problemas, hay que tener en cuenta los principios del proceso de degradación por corrosión a la hora de usar al implante. En este capítulo se introducirán los principios y se descubrirán los diferentes mecanismos que pueden llegar al fallo del material por corrosión.

5.1 Nociones de electroquímica

La corrosión ocurre en un medio acuoso como el del fluido humano. Una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión. Así pues:



siendo M un metal de valencia n, M^{n+} su forma iónica y e el número de electrones cedidos (Figura 11).

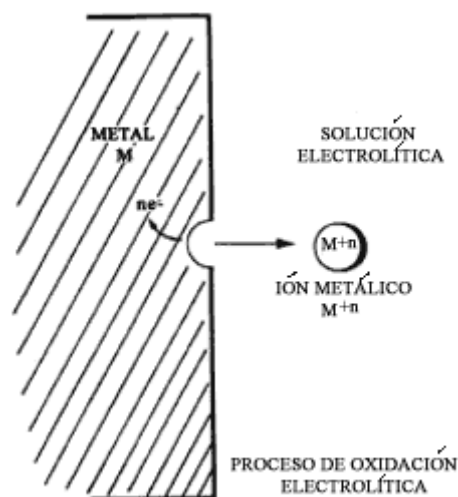


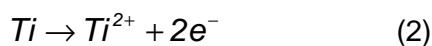
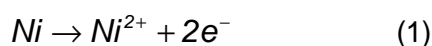
Figura 11: Oxidación electroquímica de los metales.



5.1.1 Celda de corrosión

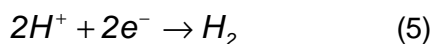
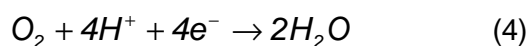
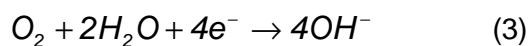
En un proceso de corrosión electroquímica, la superficie de un metal se llama electrodo (es el sitio donde ocurren las reacciones químicas) y la solución en que el metal se sumerge se llama electrolito (es la solución que conduce los iones). En una superficie metálica expuesta a un electrolito suceden dos tipos de reacciones:

Reacción anódica (oxidación):



Así, tenemos la pérdida de electrones y la disolución del metal (Ti y Ni) o sea una reacción de oxidación. Para que esta reacción tenga lugar, también tiene que haber una reacción de reducción al mismo tiempo.

Reacción catódica (reducción) que consume los electrones liberados en el medio:

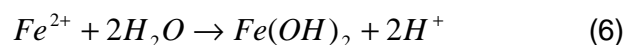


En la reacción catódica se ganan electrones, consumiendo los electrones de la reacción anódica. En una celda electrolítica estos dos tipos de reacciones tienen de ocurrir y ellas son dependientes una de la otra. Cuando hablamos de un proceso de corrosión acuosa las reacciones de reducción más frecuentes son: la reducción del oxígeno disuelto



(la reacción (3) en medio básico; la (4) en medio ácido), y la liberación de hidrogeno (gas) como resultado de la reducción de los protones (5).

En el caso de los implantes, la reacción que normalmente es la más importante es la (3) porque en el cuerpo humano, el pH es de 7.4 en medio fisiológico (pero hay determinadas zonas del cuerpo humano, donde se aplican implantes, en que el pH es ácido, entonces se utiliza la ecuación (4). Pero las otras reacciones pueden ser consideradas cuando hay picaduras y el pH en estos sitios aumenta, alcanzando valores ácidos debido a las reacciones de hidrólisis como, por ejemplo:



Como se producen iones que no pueden salir del sitio, la concentración de estos iones aumenta mucho, bajando el pH. Las reacciones anódicas e catódicas ocurren simultáneamente, provocando la creación de una pila electroquímica (Figura 12).

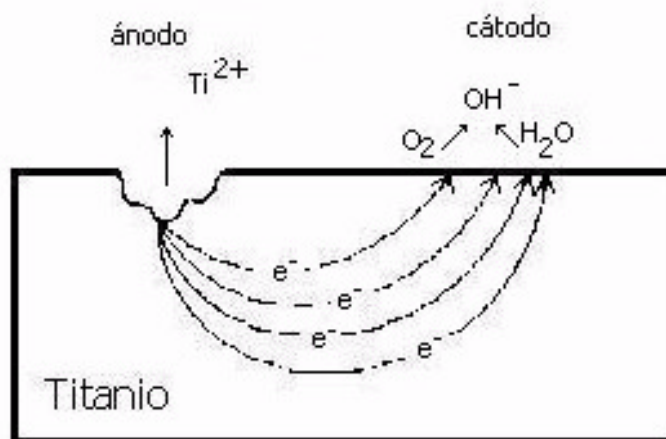


Figura 12: Pila electroquímica producida entre las zonas anódicas y catódicas en el caso del Titanio.

Entonces, en la superficie del material tenemos el ánodo donde ocurre la disolución del metal (titanio) en iones metálicos en el electrolito. Esta disolución se llama corrosión y la corriente de electrones que pasa del ánodo al cátodo es la corriente de corrosión. Se puede determinar su valor por la velocidad de producción de electrones de la reacción anódica y por su consumo por la reacción catódica.

5.1.2 Potenciales de electrodo y energía libre : termodinámica de la corrosión.

El proceso de corrosión acuosa solo puede ser entendido si entendemos el origen de la diferencia entre los potenciales de las reacciones de oxidación y las reacciones de reducción. Un metal sumergido en una solución establece un potencial con respecto a la solución. El potencial así establecido está generado por la liberación de cationes metálicos. Como el metal pierde cargas positivas se queda cargado negativamente, y se crean un excedente de electrones en el metal. No se puede medir la diferencia de potencial de un electrodo solo, porque no hay circulación de electrones, lo que se puede hacer es medir la diferencia de potencial entre dos electrodos.

Si uno de los electrodos es el de referencia, y conocemos su potencial, entonces podemos medir el potencial del otro electrodo. Además, dos celdas pueden ser relacionadas si son medidas con respecto al mismo electrodo de referencia [29]. En la tabla 3, tenemos los potenciales de los electrodos de referencia. Por convención, el electrodo estándar de hidrogeno, tiene un potencial igual a cero.



Electrodo	Ecuación de Nernst	Potencial
	(V vs. SHE)	(V vs. SHE)
Hidrogeno (SHE)	$E_0 - 0.059 \text{ pH}$	0.00
Cloruro de plata	$E_0 - 0.059 \log a_{\text{chloride}}$	0.2224
	0.1 M KCl	0.2881
	1.0 M KCl	0.235
	Saturado (KCl)	0.199
	Agua de mar	~-0.250
Calomelanos	$E_0 - 0.059 \log a_{\text{chloride}}$	0.268
	0.1 M KCl	0.3337
	1.0 M KCl	0.280
(SCE)	Saturado (KCl)	0.241

Tabla 3: Potenciales de los distintos electrodos de referencia

Así, para medir correctamente el potencial de un metal es importante saber siempre que electrodo de referencia se está utilizando.

La tabla 4 presenta lo que llamamos la serie electromotriz. Esta se realiza midiendo el potencial de los metales respecto al electrodo de referencia de hidrógeno. La serie electromotriz sólo toma en cuenta aquellos equilibrios electroquímicos que involucran a los metales y a sus cationes simples, o sea para reacciones que sólo dependen del potencial [30].



Reacción en equilibrio	E_H (volts)
$Au^{2+} + 2e^- = Au$	+ 1.7
$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	+ 1.23
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+ 1.20
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+ 0.85
$Ag^+ + e^- = Ag$	+ 0.80
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+ 0.34
$2H^+ + e^- = H$	+ 0.00 por definición
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	- 0.13
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	- 0.25
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	- 0.40
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	- 0.44
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	- 0.70
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	- 0.76
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	- 1.63
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	- 1.66
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	- 2.38

Tabla 4: Serie electromotriz

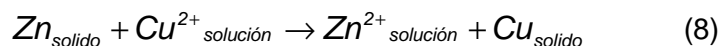
La energía libre de una reacción, ΔG , esta relacionada con el potencial de una reacción, E , por la ecuación:

$$\Delta G = -nEF \quad (7)$$

n es el numero de electrones que entran en la producción de especies ionizadas, y F es la constante de Faraday. Para que una reacción sea espontánea, ΔG tiene que ser negativo y entonces como F es una constante positiva y n solo puede ser positivo, E tiene que ser positivo.



Por ejemplo, si el Zn (Zinc) se pone en contacto con una solución de Cu (Cobre), el Cu se deposita sobre el electrodo Zn y el Zn se disuelve dentro de la solución, como se ve en la reacción (8):



Los electrones están atraídos por el electrodo más positivo (Cu), que es el cátodo. Sustrayendo los potenciales de las dos reacciones (oxidación y reducción), se obtiene un potencial resultante positivo.

$$+0,337 - (-0,763) = +1,1 \text{ V} \quad (9)$$

Entonces, como el potencial de la reacción es positivos, la energía libre $\bullet G$ es negativa y la reacción es espontánea. El ánodo libera electrones para el cátodo, debido a la reacción de oxidación, y el cátodo consume estos electrones. Por lo tanto, se crea una celda de corrosión, donde hay un flujo de electrones que pasan del ánodo al cátodo. En una celda galvánica la energía química se convierte en energía eléctrica [31].

En muchas reacciones de corrosión los valores de la tabla 4 no se aplican directamente por dos motivos. Primero, la superficie de los metales está cubierta por una capa de óxido, que cambia el potencial. Segundo, la actividad de los iones metálicos en solución es más bajo que la unidad, y también cambia el potencial. El término actividad se refiere a la concentración efectiva o termodinámica. Para conocer el fenómeno de corrosión en su totalidad es necesario saber que productos son posibles. Los datos termodinámicos de las reacciones.

entre metales y el agua fueron calculados y estudiados por Pourbaix [32]. Un ejemplo de diagrama de Pourbaix se muestra en la figura 13.



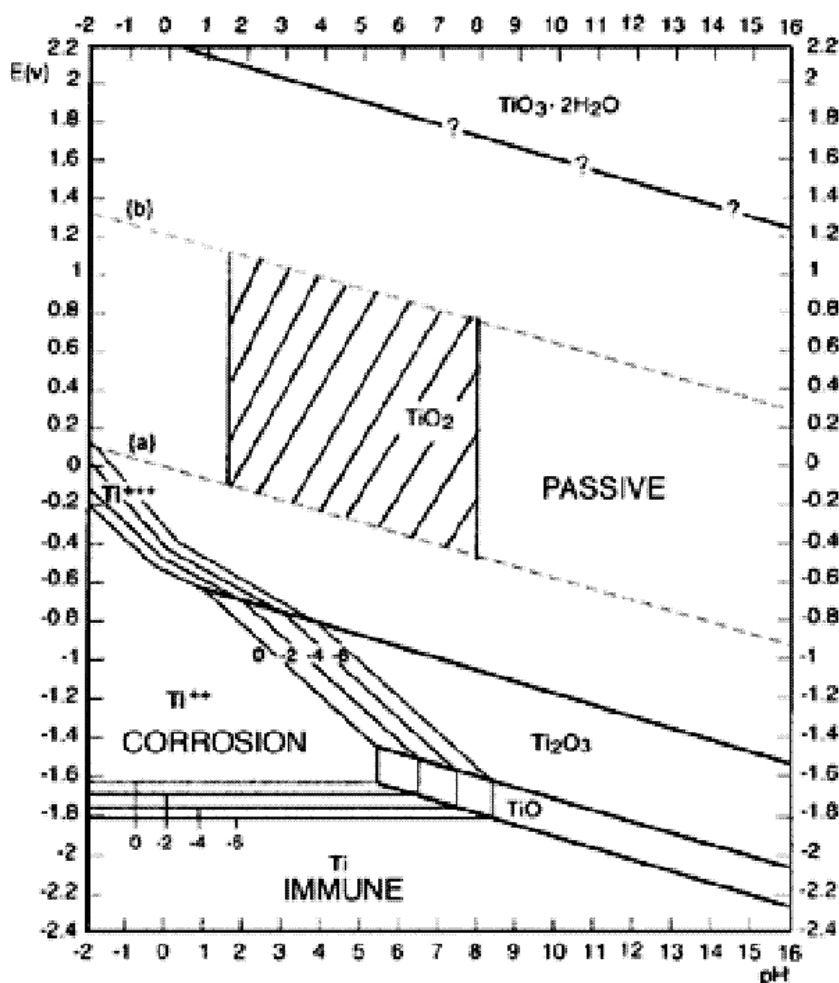


Figura 13: Diagrama de Pourbaix del Titanio

Los diagramas tienen tres zonas distintas: inmunidad, corrosión y pasividad. La zona de inmunidad (*immune*) es la región en la cual el metal está estable, i.e. no hay corrosión; la zona de corrosión (*corrosion*) es la región en la cual el “film” de óxido es soluble; y la región de pasividad (*passive*) es la región en la cual se forma un “film” insoluble, que impide la corrosión [31].

La zona rayada es la zona en la cual las condiciones de potenciales y pH son similares a las del cuerpo humano.



Los diagramas de Pourbaix son una representación gráfica de los dominios de estabilidad de iones metálicos, óxidos, y otras especies en solución. Las líneas que dividen dos dominios expresan el valor del potencial de equilibrio entre dos especies en función del pH. Los diagramas potencial-pH contienen muchas informaciones útiles en el campo de la corrosión, permitiendo conocer las especies estables según determinadas condiciones de potencial y de pH.

De esta manera, se puede determinar conociendo el potencial y el pH si en la superficie del metal utilizado como implante tendrá lugar o no algún fenómeno de corrosión y ver si se podrá formar una capa de pasivación.

El problema de los diagramas de Pourbaix es que no toman en cuenta los factores cinéticos y consecuentemente no pueden dar informaciones sobre las velocidades de reacción de corrosión.

5.1.3 Velocidad de corrosión

Un factor muy importante en el fenómeno de corrosión es la cinética de corrosión. En efecto, aunque la tendencia a la corrosión sea muy importante, si la velocidad es muy lenta casi no tendrá lugar ninguna corrosión sobre la superficie del metal o de la aleación. En una muestra que se está corroyendo, la corriente total de oxidación y la corriente total de reducción son iguales. Esta afirmación es muy importante porque provee dos caminos para evitar la corrosión. Primero, se puede impedir una de las dos reacciones (oxidación o reducción) y segundo se puede “ralentizar” usando inhibidores. Cuando un metal se empieza a corroer en una solución, tiene que haber por lo menos un proceso de oxidación, disolución del metal, y uno proceso de reducción, por ejemplo la reducción del oxígeno. Se puede medir la corriente que pasa entre el ánodo y el cátodo en función del potencial aplicado y podemos obtener las curvas de polarización (Figura 14)



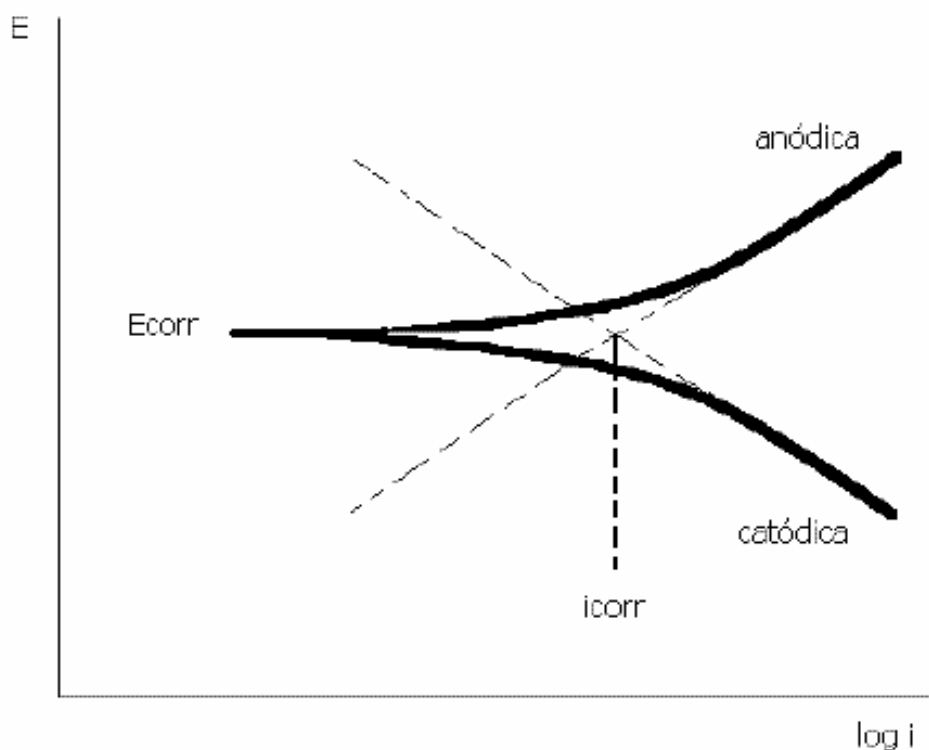


Figura 14: Curvas de polarización

En el potencial de corrosión, la velocidad de corrosión de la reacción catódica y la velocidad de corrosión de la reacción anódica son iguales, y estas velocidades corresponden a la velocidad de corrosión. Extrapolando las partes lineales de las curvas de polarización hasta el potencial de corrosión, E_{corr} , obtenemos el valor de la velocidad de corriente, i_{corr} .

El potencial de corrosión, E_{corr} , se obtiene dejando el metal en el medio sin aplicar ninguna corriente. Así, se mide el potencial frente al tiempo en el circuito abierto.

Lo que pasa en el medio si no aplicamos ninguna corriente son interacciones entre el medio y la superficie del metal hasta que se alcance un estado de equilibrio. Esto se traduce en las curvas de potencial frente al tiempo por una estabilización que viene después de unas variaciones del potencial. El valor de estabilización se llama el potencial libre y da informaciones sobre la tendencia que puede tener las aleaciones a la corrosión. Cuanto más positivo es el potencial, más resistente tiene que ser la aleación.



5.2 Pasivación

Para evaluar la resistencia a la corrosión, en un metal, es necesario conocer, la energía inicial (tendencia a la corrosión) y la cinética de corrosión del metal. Otro factor muy importante es la existencia de un fenómeno de pasivación en algunos metales (por ejemplo: Ti, Fe). El fenómeno de pasivación es la capacidad de formar una capa superficial fina de óxido que protege la superficie. Esta capa pasiva hace bajar los valores de corriente de corrosión que pasa en la superficie del metal, por lo tanto hace disminuir la velocidad de corrosión. Una capa eficiente es la que resiste a la rotura.

Al principio, la corriente aumenta con el potencial hasta que alcance el valor del potencial de pasivación, E_p , donde la corriente sufre bruscamente una disminución hasta la densidad de corriente de pasivación, i_p . Luego, aunque aumentamos el potencial, la densidad de corriente permanece estable pero cuando se alcanzan valores de potencial altos, la densidad de corriente empieza a aumentar debido a la existencia de corrosión por picadura o de regiones transpasivas.

La formación de una capa protectora de pasivación se puede hacer de diferentes maneras según el material y su aplicación:

- aplicar una corriente para conseguir una protección anódica
- hacer un tratamiento de superficie sobre una aleación que se puede pasivar.
- utilizar aleaciones que forman espontáneamente una capa de pasivación. Sobre estos metales se suele hacer un tratamiento de superficie.

5.3 Rotura de la capa pasiva

La rotura de la capa de pasivación es una de las mayores causas de corrosión. Así, para que sea eficiente la capa de pasivación, tiene que aguantar los procesos de rotura. Este tema es muy importante dado que los iones metálicos producidos por la corrosión



localizada pueden ser tóxicos para los tejidos humanos. Los tipos de corrosión que pueden surgir son la corrosión por picadura, por hendiduras, intergranular y corrosión por tensiones. Estos tipos de corrosión dañan la capa pasiva, poniendo a descubierto pequeñas zonas de la superficie metálica, donde la tendencia al ataque por el medio es muy grande.

Existen dos tipos de procesos de rotura: rotura electroquímica, que tiene un potencial de rotura específico [33], y la rotura mecánica que ocurre como resultado de tensión o desgaste abrasivo.

Por suerte, existe un proceso que compite con la pasivación: la repasivación. Entonces, un material adecuado para los implantes no solo sería un material en cuya superficie se forma una capa de óxido muy fácilmente sino también un material con una gran capacidad de regeneración de la capa de pasivación [8].

5.4 Diferentes tipos de corrosión

5.4.1 Corrosión uniforme

La corrosión uniforme ocurre en zonas grandes, y no en sitios muy localizados. Estas zonas están distribuidas por toda la superficie del metal donde hay reacciones anódicas y catódicas. Los daños de la corrosión uniforme, a veces llamados desgaste, se manifiestan normalmente por una disminución de espesor de la muestra, porque ocurre una disolución del metal.

5.4.2 Corrosión por picadura

La corrosión por picadura ocurre cuando una pequeña parte de la superficie del metal está expuesta a especies nefastas como iones cloruro. Los lugares donde empieza la corrosión por picaduras pueden ser sitios rayados o donde hay heterogeneidades en la superficie (inclusiones).

La superficie se seguirá picando si no hay ningún mecanismo de repasivación. En este caso pueden suceder dos cosas. Primero, los productos de la corrosión pueden recubrir la



superficie, protegiendo la picadura del medio exterior; segundo dentro de las picaduras, la concentración de los iones Cl^- aumentan y por consecuencia aumenta la disolución del metal.

En este tipo de corrosión, la picadura es ánodo y cátodo es el resto de la superficie. Como la superficie anódica es muy pequeña en comparación con la área catódica, la densidad de corriente anódica aumenta mucho.

5.4.3 Corrosión por tensiones y corrosión por fatiga

La corrosión por tensiones es una forma de corrosión que produce grietas en metales por una simultánea acción de corrosión y un estado de tensiones. La corrosión por tensiones está asociada a un mecanismo de rotura de la capa de óxido por acción mecánica.

La corrosión por fatiga es muy similar a la corrosión por tensiones, la diferencia es que la tensión es aplicada cíclicamente y no estáticamente.

5.4.4 Corrosión intergranular

Los metales utilizados para aplicaciones médicas están compuestos de pequeños cristales o granos que se unen los unos a los otros formando límites de granos que son más reactivos que el interior de los granos (lugares más anódicos). El tipo de corrosión que ocurre en los límites de granos se llama corrosión intergranular. Eso puede causar una disminución de las propiedades mecánicas del implante, como por ejemplo la reducción de la tensión a rotura.

5.4.5 Corrosión galvánica

Existe una diferencia de potencial entre dos metales diferentes cuando se ponen en una solución corrosiva o conductiva. Si estos metales se ponen en contacto (eléctricamente conectados), esta diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre ellos. El



metal que sea más anódico sufrirá corrosión galvánica. Este mecanismo es diferente de los otros porque el ánodo y el cátodo no están en el mismo metal [34].



6 Corrosión y biocompatibilidad de las aleaciones Ni-Ti utilizadas como biomateriales.

6.1 Introducción

Como se comentó anteriormente, las principales propiedades de las aleaciones Ni-Ti son su efecto de memoria de forma, su superelasticidad y su bastante buena biocompatibilidad.

El diagrama tensión-deformación es muy distinto de los biomateriales convencionales. En cambio, es un de las pocas aleaciones metálicas cuyo diagrama parece bastante al de los tejidos humanos como el hueso. [34]

Se destaca 2 zonas:

- en la primera, la deformación es linear, proporcional a la tensión aplicada
- en la segunda casi no hay incremento de tensión al aumentar la deformación. Hasta una deformación de un 8%, se puede volver al estado inicial (zona elástica)

La similitud que existe entre el comportamiento del NiTi y el del hueso permite su utilización como implantes que pueden sufrir muchos ciclos de carga / descarga [35].

Respeto a la biocompatibilidad, se debe considerar dos parámetros: la reacción inducida por el material y la degradación del material.

El problema mayor de la aleación que hay que resolver es la liberación de iones Ni^{2+} que puede generar alergias tóxicas [36-37].

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de NiTi es muy variable, puede ser débil como excelente en función de la estabilidad de la superficie.

Entonces, el parámetro muy importante en este caso es la estabilidad de la superficie. En efecto, un tratamiento de superficie es imprescindible para estabilizar el comportamiento a la corrosión.



Otro punto a tomar en cuenta es el efecto del proceso de esterilización, último paso de la fabricación de los implantes, sobre la resistencia a la corrosión, ya que se demostró que la mayoría de los procesos empleados inducen cambios superficiales.

6.2 Superficie de las aleaciones NiTi

En el estudio de S. A. Shabalovskaya, *Surface, Corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material*, se comenta muy bien este tema de la estabilidad de la superficie y se describe los distintos tratamientos posibles.

6.2.1 Tratamientos de superficie posible con el NiTi

El primer de ellos es la modificación de la superficie con fuente de energía y vapor química, así como el tratamiento por láser, la implantación iónica. [38-39] Este tipo de tratamiento induce una amorfización de la capa superficial que permite el incremento de la resistencia a la corrosión. Sin embargo, el problema es que la capa así formada no es uniforme, enriquecida en Ni.

Se puede modificar también la superficie al tratarla con TiN o TiCN [38], y este proceso permite también mejorar la resistencia a la corrosión. Pero, la deformación inducida por el efecto de memoria de forma puede inducir grietas.

Otra manera de impedir la liberación de iones de Ni es lo que se llaman superficies bioactivas (*bioactive surfaces*) [39].

El tratamiento más común es la oxidación al aire con presencia de O₂. Consiste en un proceso electroquímico que permite la formación de una capa pasiva de óxido bien adherida y que no se quita fácilmente del sustrato. Esta capa superficial puede ser de diferentes espesores y tener distintas propiedades de adherencia según el tipo de óxido formado. El óxido que se forma más es el TiO₂.

A altas temperaturas, puede ocurrir una segregación con un enriquecimiento en Ni, y es este Ni que puede salir del implante y así contaminar el cuerpo humano. Además, la



superficie puede ser heterogénea con formación de varios óxidos lo que empeora la resistencia a la corrosión.

La oxidación en agua caliente y vapor de agua [40] necesita unos pasos previos como el ataque químico. Con este tipo de oxidación se obtiene superficies con bajo contenido en Ni pero se introducen defectos y heterogeneidades. Se consigue una superficie uniformemente amorfa con un espesor de unos 50nm lo que proporciona una resistencia a la corrosión excelente y una buena respuesta biológica

Por fin , la pasivación química o electroquímica es una técnica muy utilizada con otras aleaciones, pero el proceso no es tan sencillo para el NiTi ya que con esta aleación la pasivación es incompleta.

6.2.2 Efecto de la esterilización en las propiedades de superficie.

En el artículo de Shabalovskaya se comenta también la influencia del tratamiento de esterilización. [41].

Este paso de la fabricación de los implantes puede implicar la difusión de Ni hasta la superficie e así llegamos a un elevado contenido en Ni en la superficie.

También, se nota una modificación del espesor de la capa de óxido (puede aumentar hasta dos veces).

6.3 Comportamiento a la corrosión de las aleaciones NiTi

El cuerpo humano es un sistema electroquímico complejo. Es un medio corrosivo. Algunos flujos del cuerpo tienen una alta acidez, lo que puede perjudicar los implantes metálicos.

Además, la acidez puede aumentar bruscamente y localmente por reacción inflamatoria. Este tipo de cambios puede ser generado por las características del implante (geometría, tensiones inducidas...) [42].



Aquí, se presenta las conclusiones que se obtuvieron en el trabajo de Shabalovskaya.

El Ti puro se repasiva fácilmente aun con potenciales altos mientras que las aleaciones de NiTi solo se repasivan a bajos potenciales.

Ambos materiales llevan TiO_2 en superficie pero tienen un comportamiento distinto.

El titanio es muy reactivo ya que tiene cuatro electrones libres mientras que el níquel no es fácil de oxidar porque no tiene un potencial de ionización muy alto y es muy electronegativo.

Así, cuando el NiTi sufre de un rayado, el titanio reacciona con el oxígeno del aire dejando el níquel libre, y este níquel puede liberarse al cuerpo humano [43].

Eso puede ocurrir si el implante sufre cualquier daño y por esta razón hay que impedir la liberación del Ni estabilizándolo con elementos de aleación.

Al añadir elementos estabilizadores del níquel (tal como Nb, Cr, Mo), se mejora la resistencia a la corrosión, pero hay cambios de temperatura de transformación martensítica.

6.4 Biocompatibilidad

En el artículo de Shabalovskaya también se comenta lo de la biocompatibilidad de las aleaciones de NiTi.

El problema que se debe hacer caso es la toxicidad del níquel. En efecto, se ha de reducir la cantidad de Ni^{2+} para evitar alergias o otras reacciones no deseables. La toxicidad de un elemento depende de su forma química. La cristalinidad es también un factor. Se observó que la liberación de níquel es más importante con aleaciones de NiTi que con aceros inoxidable durante los primeros días de inmersión. La cantidad de iones que se liberan al cuerpo humano va variando con el tratamiento superficial que se puede hacer.



Otro aspecto es lo de la biocompatibilidad con la sangre. Esta ventaja es imprescindible para aplicaciones cardiovasculares ya que el implante está en contacto permanente con la sangre. La capa de óxido de TiO_2 amorfa permite disminuir la descomposición del fibrinógeno (mientras que si fuera cristalina la capa, habrá descomposición) [44].

Los implantes cuya superficie es pulida mecánicamente o electropulida favorece la coagulación.

En cambio, un tratamiento térmico a $400\text{-}500^\circ\text{C}$ reduce esta coagulación. (pero hay que recordar que este tipo de tratamiento puede empeorar la resistencia a la corrosión)

No es la topografía de la superficie que influye en el comportamiento de las plaquetas sino que es la composición química superficial del implante. Nuevo tratamiento superficial de oxidación de las aleaciones NiTi.



7 Nuevo tratamiento superficial de oxidación de las aleaciones de NiTi

7.1 Introducción

Las aleaciones NiTi tienen varias aplicaciones biomédicas. Los principales problemas que se debe enfrentar son la toxicidad debida a la liberación de iones de níquel. Es por eso que se suele hacer tratamientos de superficie.

Varias soluciones pueden ser propuestas:

El recubrimiento de polímeros es rechazado ya que es inadecuado en la mayoría de los casos [45].

Recubrir de hydroxyapatita o TiO_2 proporciona un enlace demasiado débil entre superficie y substrato.

Sin embargo, la presencia de una capa de oxido de titanio proporciona una buena biocompatibilidad.

La resistencia a la corrosión y la intensidad de la salida de níquel varia en función del espesor, de la composición y de la morfología de la capa superficial.

Todavía no existe realmente un tratamiento idóneo para conseguir un material con superficie sin Ni y biocompatible. Es por eso que se pensó desarrollar un nuevo tratamiento.

7.2 Elección del tratamiento adecuado

Previamente a este trabajo se realizó en el laboratorio de biomateriales un estudio de distintos tratamiento superficiales con el fin de elegir el más adecuado para conseguir una capa libre de níquel [50].

Se estudiaron los tratamientos siguientes:



- autoclave: a 121°C, durante 30 minutos.
- Oxidación en un baño de agua caliente durante 30 minutos
- Electropulido en una solución de mezcla de ácidos (acético y perclórico), a 30 V durante 2 minutos 15 segundos. [46]
- Tratamiento de oxidación en agua caliente durante 1 hora.
- Tratamiento de oxidación térmico a 400°C durante 2h30 y bajo de una presión de $3 \cdot 10^{-2}$ mbars.

En función de los resultados que se obtuvieron, se puede decir que el tratamiento que nos satisface más es el nuevo tratamiento térmico diseñado en atmósfera controlada.

En efecto, con este se consigue un bajo contenido superficial en Ni, un espesor de capa de óxido bastante profunda. De hecho, el bajo contenido en oxígeno en la atmósfera en la que se trata las muestras permite una oxidación selectiva del Ti [47]. Así, no hay óxidos de Ni mientras que bajo presión atmosférica, sí que hay.

Además, la presencia de una zona libre de Ni por debajo de la superficie consiste otra ventaja. Se forma preferencialmente óxido de Ti ya que su entalpía de formación es mucho más negativa que la del óxido de Ni.

El espesor de óxido obtenido, un 60nm, podría mejorar la resistencia a la corrosión. También la capa de óxido impide que el Ni se libere al medio (la cantidad de Ni liberado puede variar en función de la composición de la aleación). De todos modos, se ha de controlar la cantidad de iones liberados porque, aunque la cantidad de Ni que sale del implante sea menor que la cantidad que induce reacciones alérgicas [48], esta cantidad puede afectar la actividad de las células, tal como la disminución de la síntesis de ADN, la secreción de sustancias parecidas a las que inducen el proceso inflamatorio.

Respecto a la rugosidad, podemos notar que la de las tratadas térmicamente es cinco veces mejor que la de las no tratadas. La rugosidad puede modificar el comportamiento de las células. La formación de hueso está más favorecida cuanto más rugoso es el implante [49] y más importante el espesor de capa de óxido. En cambio, la rugosidad no tiene la misma



influencia según la naturaleza de las células. Por ejemplo, mejora la diferenciación de las células osteoblastos.

7.3 Conclusiones

Según los resultados obtenidos, el tratamiento que se escoge es un tratamiento térmico a 400°C, bajo presión ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) y durante 2h30.

Este permite la formación de un óxido TiO_2 con un muy bajo contenido en níquel. El espesor de capa puede alcanzar unos 60nm, y la zona sin Ni unos 25-30nm. La capa generada permite la disminución de la cantidad de Ni que sale del implante en servicio.

Además con este tratamiento se consigue una rugosidad notable.

Así, con este tratamiento de oxidación se debería mejorar las propiedades de corrosión, de biocompatibilidad y disminuir la toxicidad.



8 Materiales y métodos

8.1 Materiales

El material estudiado es una aleación de níquel-titanio con diferentes contenidos en Ni.

A continuación se presentan las temperaturas de transformaciones de fase de las diferentes aleaciones estudiadas (Tabla 5). La aleación 27 es la única totalmente austenítica a temperatura ambiente y a temperatura fisiológica.

Aleaciones	Entalpia (J/g)	M _s (°C)	M _f (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)	Fase a T _{amb} *
Ale 1	28	71.8	52.7	86.5	131.7	Martensita
Ale 12	28.5	56	38.3	70.8	115.1	Martensita
Ale 15	24	62,1	48,3	74,6	103.3	Martensita
Ale 2	27	57.7	40.4	70	112.8	Martensita
Ale 27	5.5	10.9	6	8.9	20.8	Austenita
Ale 28	25.5	41.6	15.4	51.3	84.8	Martensita**
Ale 3	25	51	34	63.5	106	Martensita**
Ale 31	36	80	54.1	88.4	139.1	Martensita

*T_{amb} corresponde a la temperatura ambiente de 21°C.

**A 37°C, temperatura fisiológica, estas aleaciones son de fase martensita con restos de fase austenita.

Tabla 5: Temperaturas de transformación y entalpias de las aleaciones de NiTi estudiadas



La variación de la M_s en función del contenido de Ni ha sido estudiada (Figura15) .Así que a mayor M_s , menor contenido en Ni.

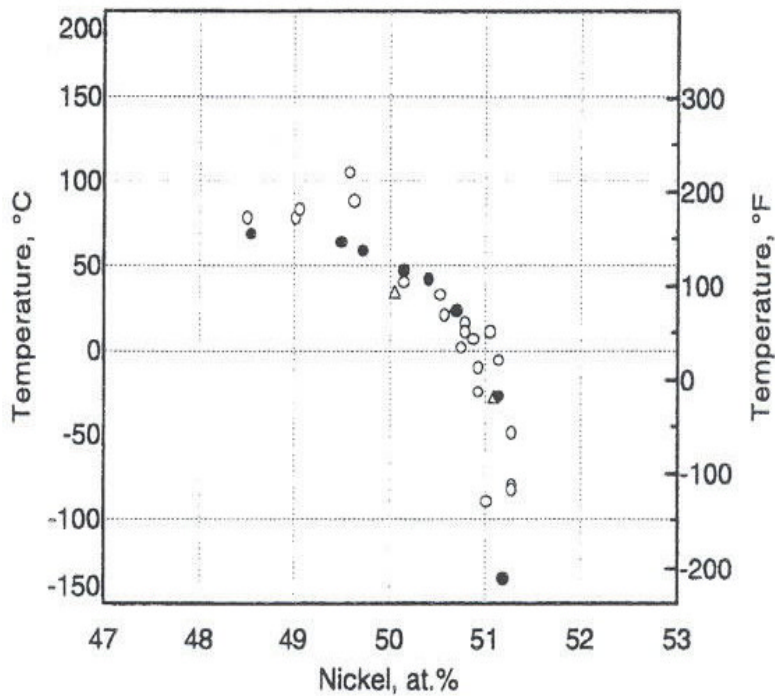
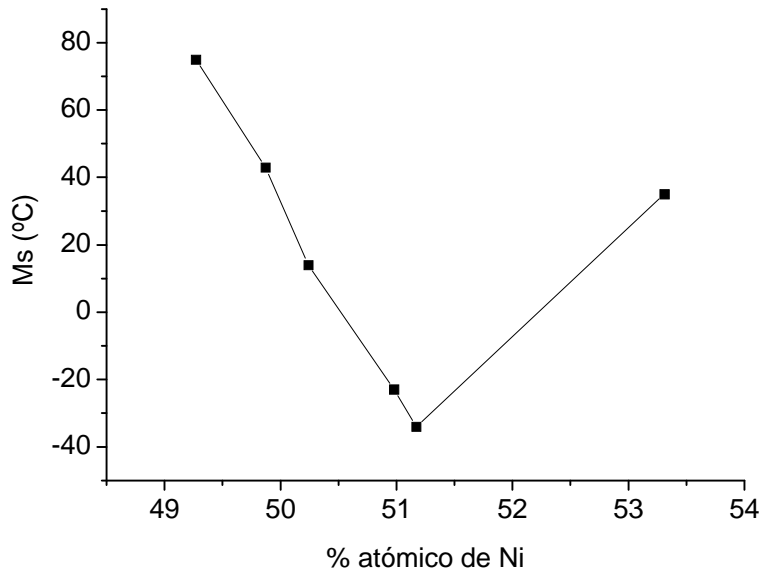


Figura 15: Relación entre composición en Ni y temperatura M_s



Lo que se hizo es ensayar muestras sin rayar y muestras rayadas. Para las muestras sin rayar se estudió el caso de todas las aleaciones que teníamos sin tratar como tratadas.

En cambio, para las muestras rayadas sólo se ensayó dos aleaciones, la 27 y la 28, ya que no presentan la misma fase. En efecto, a temperatura ambiente como a temperatura fisiológica, la aleación 27 está en fase austenita mientras que la aleación 28 está en fase martensita.

Sin embargo, en todos los casos se repitió los ensayos entre 2 y 3 veces.

Las muestras son discos que se cortaron de una barra cilíndrica. Su espesor varía entre 0.5 y 2mm, y dependiendo de la aleación el diámetro es de 8mm o de 12mm.

8.2 Métodos

8.2.1 Preparación superficial

Se desbastaron todas las superficies de las muestras, con un papel abrasivo de carburo de silicio desde una granulometría de 25 hasta 5•m en corriente de agua (de P400 a P1200 según la nomenclatura europea FEPA).

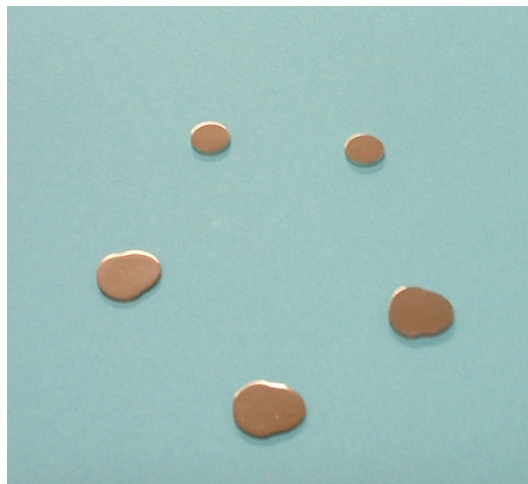


Figura 16: Probetas pulidas

Luego, se pulieron las muestras con alúmina de 1•m con discos de paño, con la finalidad de obtener una superficie pulida espejo para que la corrosión no se vea afectada por irregularidades en la superficie. Finalmente, limpiamos todas las muestras en ultra-sonidos con acetona durante 10 min.

8.2.2 Tratamiento de oxidación

Una vez preparadas las muestras como descrito en la parte 8.2.1 , se realizó el tratamiento de oxidación.

Este tratamiento se hace a una presión de $2,8 \cdot 10^{-2}$ mbar y consiste en un calentamiento hasta 400 °C en 20 min., seguido de un mantenimiento a esta temperatura durante 150 min. y un enfriamiento dentro del horno (Figura 17).

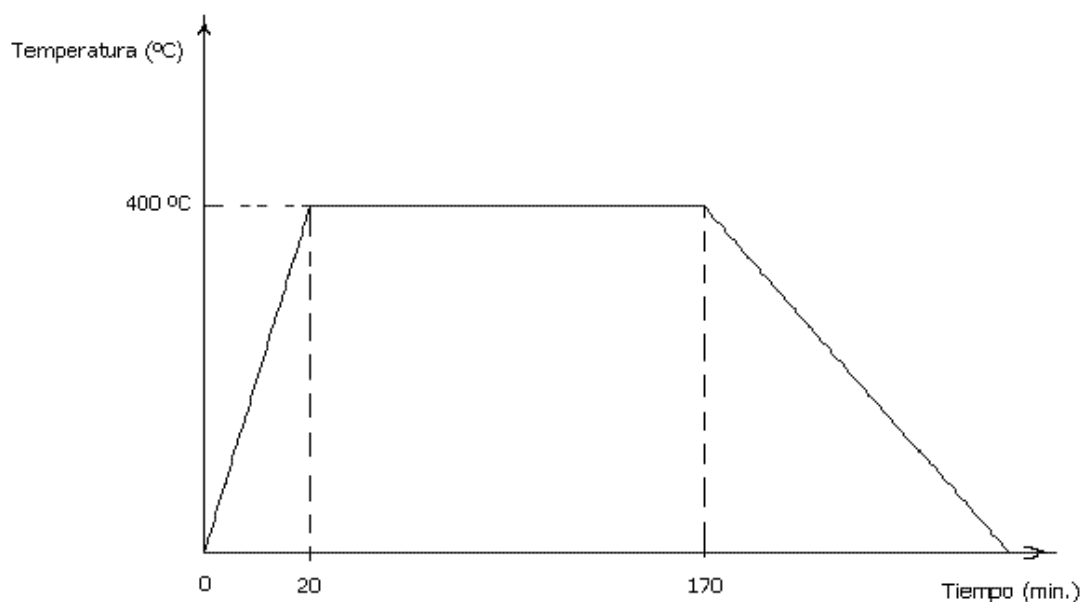


Figura 17: Tratamiento térmico efectuado.

Se utilizó un horno tubular “Hobersal MOD.ST 16” que tenía acoplado una bomba de vacío “Telstar modelo 2F3” y una válvula de presión.





Figura18: Horno tubular Hobersal MOD.ST 16

Para conseguir el vacío de $2.8 \cdot 10^{-2}$ mbar fue necesario poner la bomba a trabajar en continuo durante 15-20 horas, antes de realizar el tratamiento.

Para evitar la dilatación de la junta de la tapa del horno se utilizó un sistema de refrigeración. También, se utilizó vaselina para optimizar la estanqueidad del sistema.

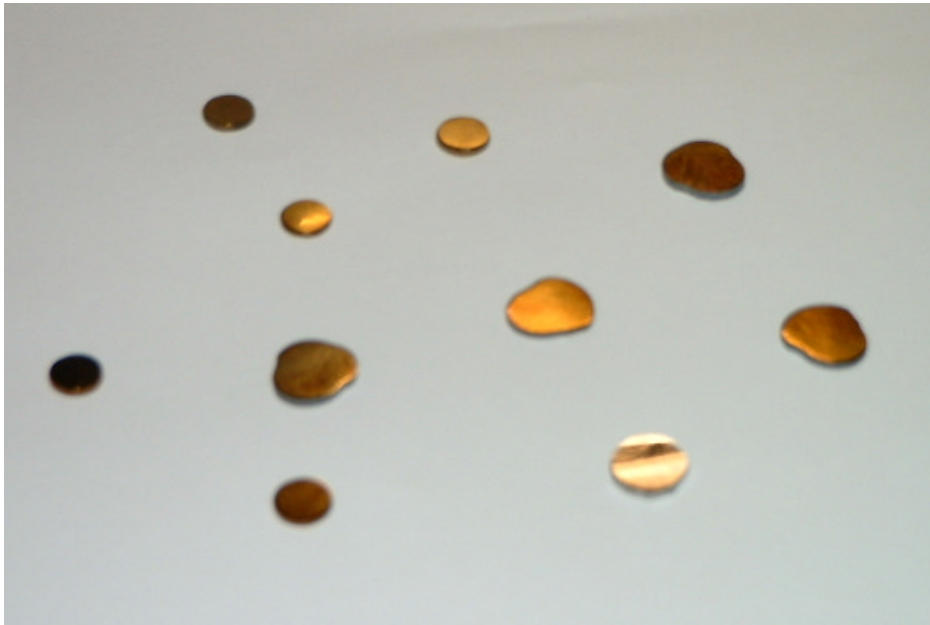


Figura 19: Probetas obtenidas tras el tratamiento de oxidación

8.2.3 Ensayo de rayado

El rayado tiene como objetivo dañar localmente la superficie de la muestra para simular un daño que podría ocurrir por la manipulación o la colocación de un implante de NiTi tratado por una herramienta de cirugía por ejemplo.

Para realizar la raya en la superficie de las muestras se utilizó el equipo Revetest de CSM Instruments junto con el Scratch tester software.

Se rayaron las superficies mediante la aplicación de una carga impuesta a un indentador de punta esférica (200 μ m de diámetro) de diamante tipo Rockwell.

La muestra se va desplazando mientras sufre la carga que le imponemos mediante el indentador en contacto con la superficie. De esta manera se va generando la raya (Figura 20). Con este dispositivo se puede controlar la fuerza con la cual se rayan las superficies.



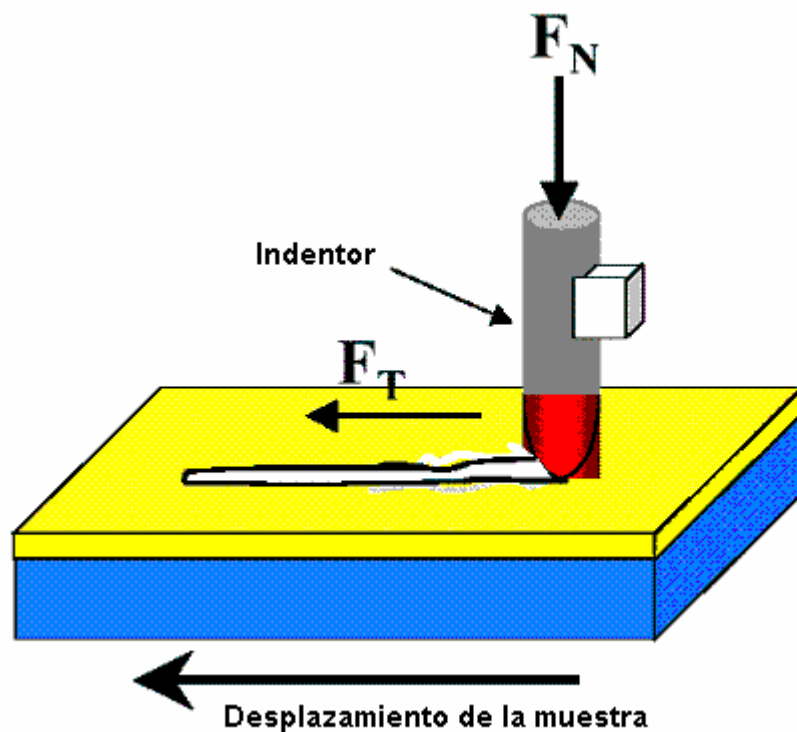


Figura 20: Ensayo de rayado

Se utilizaron dos fuerzas distintas, 10 y 0,9N, para influir sobre la profundidad de penetración del indentador, pensando que con la primera se rayaría el sustrato además de la capa de óxido, mientras que con la segunda solo se penetraría el óxido.

Todas las rayas tienen una longitud de 2mm y se produjeron a una velocidad de $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

8.2.4 Ensayos de corrosión

Los ensayos de corrosión (potenciales libres y polarización cíclica) se realizaron con un potencióstato “Voltalab 40 PGZ031 Dynamic” acoplado a un ordenador. En el potencióstato se enchufan 3 cables que son conectados a los electrodos utilizados en los ensayos: el electrodo de referencia (Ag/AgCl) que tiene un potencial de 0.195V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, el electrodo auxiliar que es un electrodo de platino y el electrodo de trabajo que es la muestra que se quiere ensayar. Entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo se mide el potencial $E(V)$ del electrodo de trabajo, y



entre el electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo se mide la corriente $i(A)$ que circula a través del electrodo de trabajo.

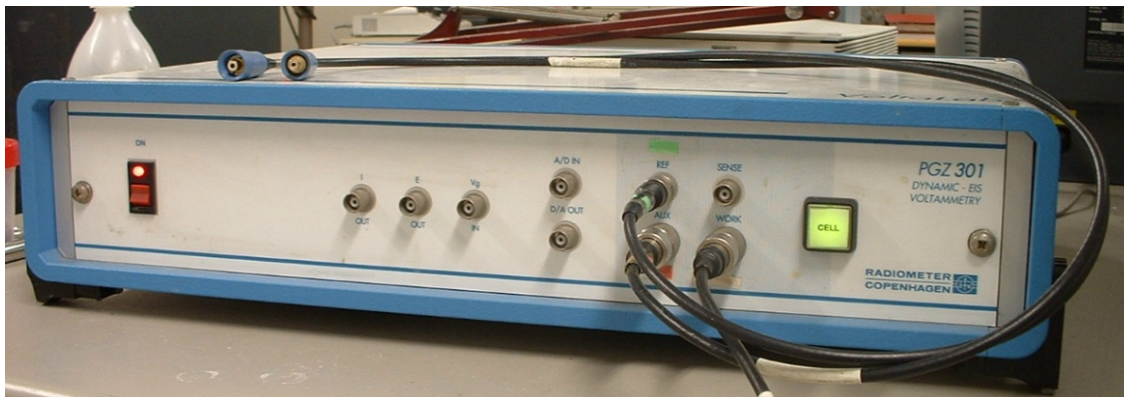


Figura 21: Potenciostato Voltalab 40 PGZ031 Dynamic

El electrolito utilizado fue una solución que simula el fluido fisiológico del cuerpo humano (HBSS – Hanks Balanced Salt Solución).

La composición de la solución de Hanks aparece en la tabla 6.



Composición	Cantidad (g/l)
NaCl	8.00
CaCl ₂	0.14
KCl	0.40
NaHCO ₃	0.35
Glucosa	1.00
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.10
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0.06
KH ₂ PO ₄	0.06
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.06

Tabla 6: Composición de la solución de Hanks

Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 37 °C, en un baño termostático. Todo el dispositivo fue colocado en una caja de Faraday para aislar el experimento del ruido electromagnético de todos los aparatos presentes en el laboratorio (ordenadores, maquinas de ensayos,...) (Figura 22).



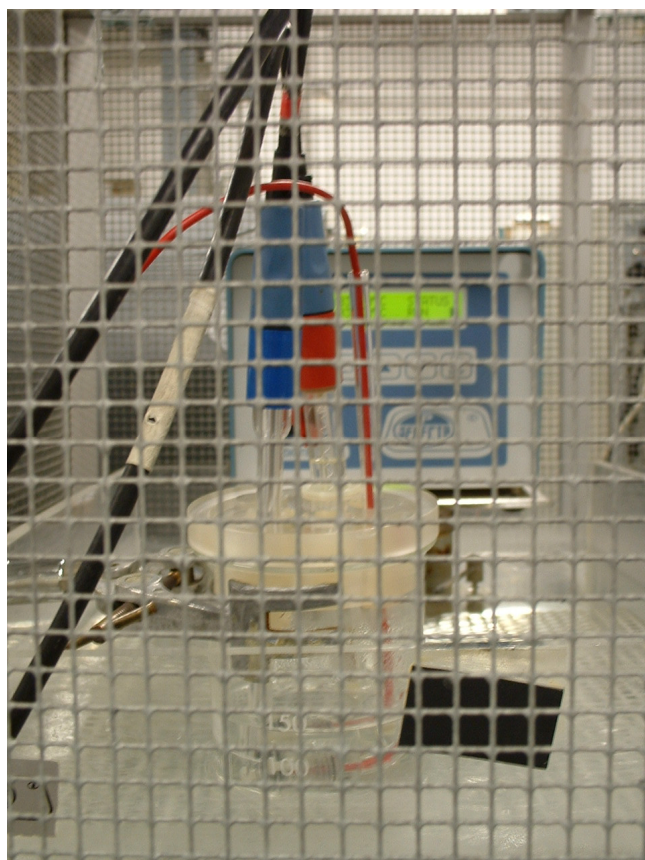


Figura 22: Ensayo de corrosión

Como célula electrolítica, se utilizó un vaso de 250 cm³ de capacidad y una tapa de metacrilato transparente. Para todos los ensayos utilizamos 125mL de electrolito de HBSS. Un parámetro muy importante a tener en cuenta es la superficie del electrodo de trabajo, porque dependiendo de la área del electrodo de trabajo, la densidad de corriente varia.

Así, se colocaron las muestras en una celda (Figura 23) especialmente mecanizada que permitía tener una superficie de contacto muestra/electrolito de 0.5cm². el contacto eléctrico estaba siempre asegurado por un cable de cobre debajo de cada muestra. Juntas tóricas por encima de la muestra permitían un buen aislamiento y evitaban las problemas de aeración diferencial.



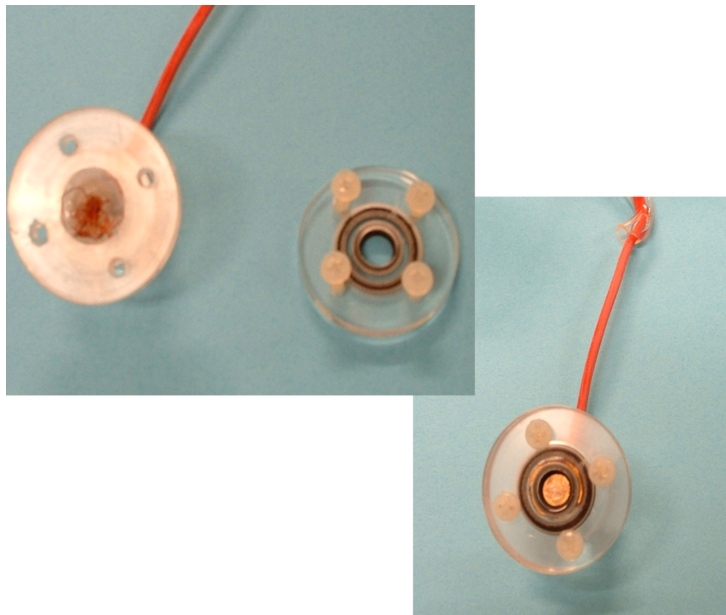


Figura 23: Celda donde se coloca la muestra

8.2.5 Técnicas electroquímicas empleadas

Para estudiar el comportamiento a la corrosión de los metales disponemos de distintos métodos electroquímicos. La mayor parte de ellos se basan en imponer al sistema objeto de estudio, desde el exterior, una pequeña excitación eléctrica y analizar la respuesta.

8.2.5.1 Potencial libre

El ensayo de potencial libre consiste en medir el potencial del electrodo de trabajo frente al potencial de referencia. El potencial de corrosión (E_{corr}) es el potencial que adquiere en un medio determinado después de un cierto tiempo necesario para que se estabilice. En este tipo de ensayos lo que se hace es poner el electrodo de trabajo en una solución y, sin aplicar ninguna corriente, se mide el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Durante los ensayos de potenciales libres, se establecen una serie de interacciones entre el material y el electrolito hasta que se alcance un equilibrio.

Se midió el potencial libre entre unos 60 y 180 minutos (para llegar a una estabilización correcta) en función de la muestra, tomando un punto cada segundos.

8.2.5.2 Voltametría cíclica

Los ensayos de voltametría cíclica se basan en la aplicación de un potencial eléctrico variable entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia. Esto genera un paso de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar (Figura 24). Se obtiene curvas de polarización del potencial E en función de la corriente i [$E = f(i)$]

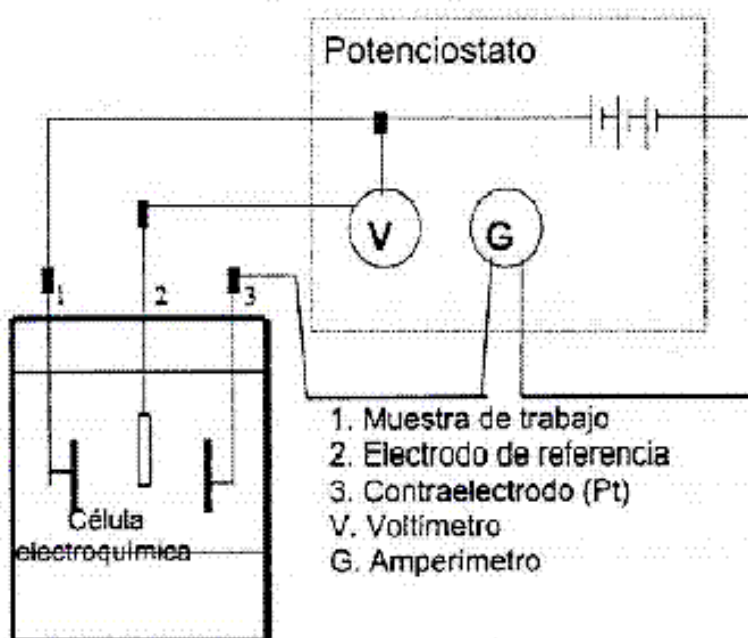


Figura 24: Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.

Antes de cada ensayo potenciodinámico, se hizo un ensayo de potencial libre .

A partir del potencial libre de la muestra se barrió todo un rango de potenciales entre -300mV por debajo del potencial libre hasta 2500mV por encima con variaciones de 1mV/s.



8.2.6 Caracterización del rayado

Para caracterizar la raya que se realizó durante el ensayo de rayado, utilizamos un interferómetro WYKO NT1100 de la marca Veeco junto con el programa WYKO Vision 32.



Figura 25: El interferómetro WYKO NT1100 (Veeco)

Es un aparato que permite la obtención de imágenes tridimensionales de superficies. La resolución vertical es inferior al nanómetro y la horizontal es de 400 nm.

Es un método óptico sin contacto con la superficie. Se trata de hacer reflejar un haz de luz y producir interferencias mediante una un espejo.

Las franjas de interferencias producidas al llegar en la superficie van a hacer un camino distinto dependiendo de la rugosidad de la superficie.

La diferencia de camino se traduce por una diferencia de energía de cada interferencia. Podemos así reproducir la topografía de la superficie a partir de la diferencia de luminosidad de las interferencias reflejadas.

Podemos obtener la topografía de la superficie en 3D. Además, lo que nos interesa, es la obtención de las características de la raya superficial que hemos hecho. Se determina así la anchura y la profundidad de esta.

Se analizó la superficie de una muestra de la aleación 28 tratada donde se realizó 3 rayas a 3 fuerzas distintas: 10N, 0,9N, 0,5N.

8.2.7 Análisis de liberación de iones

Se midió la cantidad de iones Ni^{2+} liberados en el electrolito durante el ensayo de corrosión por una espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La AAS es una técnica analítica para la determinación de los elementos basado en la adsorción de la radiación por los átomos libres.

El primer paso consiste en la conversión de la solución en vapor atómico y después se mide la absorbancia del vapor a una longitud de onda característica del níquel.

El método que se utilizó es el de la atomización electrotérmica: un horno tubular se calienta mediante resistencias eléctricas hasta temperaturas de 3000°C. La muestra (5 a 100µL) se introduce en un pequeño agujero del tubo. Se alcanza la atomización mediante una subida de temperatura lo más rápida posible. Los átomos se forman rápidamente y difunden en el horno dando lugar a una señal en forma de pico del cual se mide la altura o la área.



9 Resultados

9.1 Perfilometría

Para todas las fuerzas, excepto la de 0,5N, se obtuvieron rayas homogéneas en anchura y profundidad. (Figura 26, 27, 28)

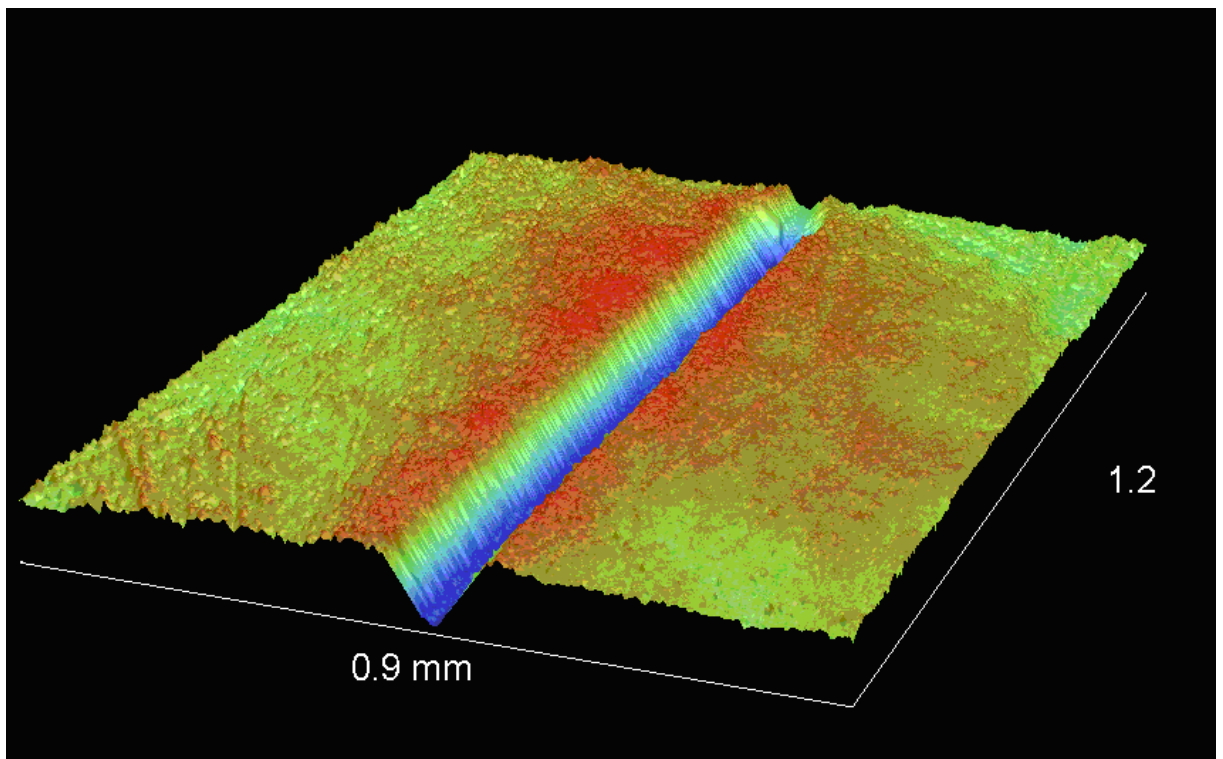


Figura 26: Topografía 3D de la raya realizada con carga de 10N

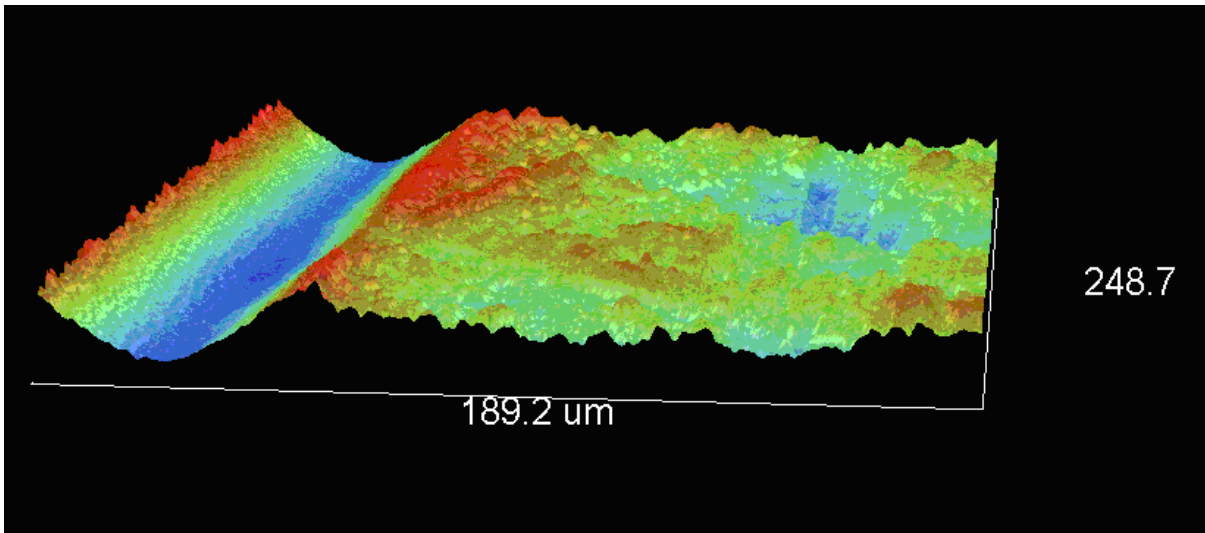


Figura 27: Topografía 3D de la raya realizada con carga de 0,9N

A partir de esa carga, se empieza a notar que la raya ha sido hecha por un indentador esférico.

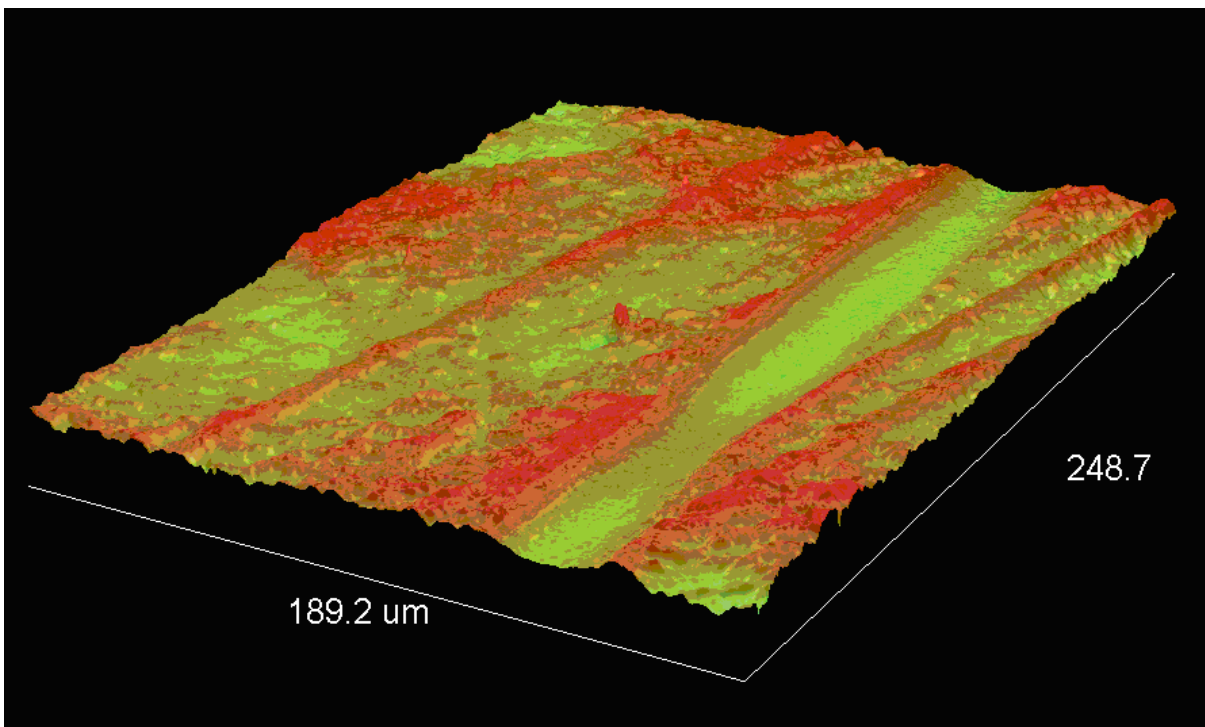


Figura 28: Topografía 3D de la raya realizada con carga de 0,5N



Aquí, se nota que se ve que la raya se hace menos ancha y profunda como si el indentador no hubiera tenido un buen contacto con la superficie en aquella zona. Esto podría indicar una imprecisión del equipo cuando se utiliza a baja carga de indentación.

Los perfiles 2D (Figura 29) nos permitieron determinar las anchuras y las profundidades (Tabla 7)

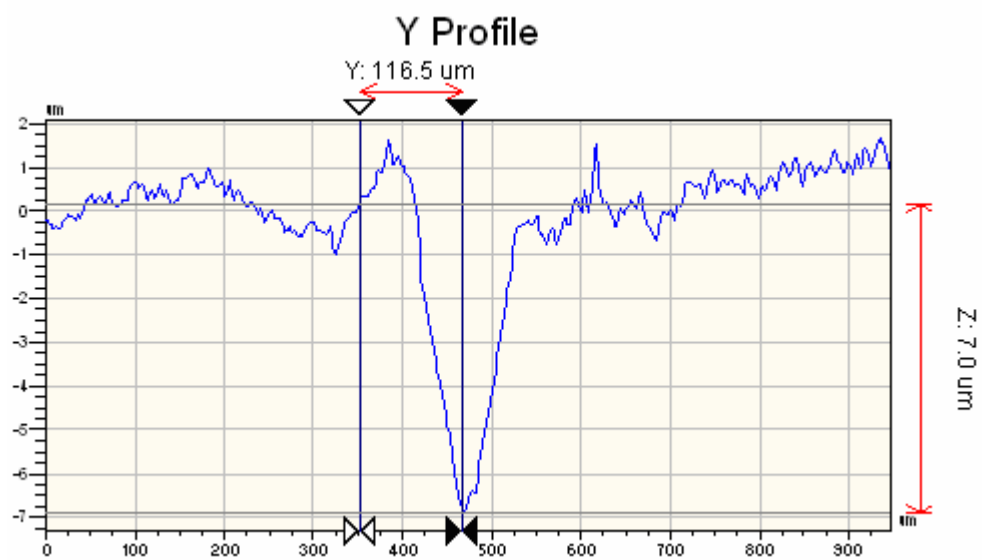


Figura 29: Ejemplo de perfil 2D obtenido por interferometría – Rayado bajo carga de 10N.



Carga (N)	Anchura media (μm)	Profundidad media (μm)
10	130 (+/-13)	6,5 (+/- 1,1)
0,9	60 (+/- 8)	1,1 (+/-0,3)
0,5		0,41 (0,05)

Tabla 7: Anchura y profundidad media de cada raya

Más precisamente , al aplicar una fuerza de 10N se obtuvieron rayas de 130 μm de anchura y 6,5 μm de profundidad. En el caso de 0,9N, las rayas median 60 μm de anchura y 1,1 μm de profundidad. Finalmente, la raya de 0,5N presentaban irregularidades en la profundidad como en la anchura.

Estos resultados permiten determinar la presión que se aplicaba en la superficie de la aleación para cada nivel de carga, suponiendo que la carga aplicada se reparte sobre una superficie de diámetro la anchura de la raya.

Se calculó la presión así: $P=F/S$, F siendo la carga (N), S la superficie (mm^2) y P la presión (MPa).

Con la carga $F=10\text{N}$, se consigue una presión de 750MPa.

Mientras que con la carga $F=0,9\text{N}$, la presión que se aplica es de 320MPa.



9.2 Corrosión electroquímica

9.2.1 Muestras sin rayar

9.2.1.1 Potencial libre

Fue muy difícil conseguir una estabilización del valor del potencial de corrosión. Además, el valor conseguido puede variar mucho para una misma aleación según el ensayo. Eso puede provenir de la solución de Hanks que no está tamponada, o sea que su pH puede variar. Y como la sabemos también, las características electroquímicas de la aleación de NiTi son muy sensibles a la estabilidad de la superficie.

Para poder determinar la influencia del tratamiento de oxidación, se estudiaron los potenciales libres de muestras no tratadas como de las tratadas (Figura 30 y 31).

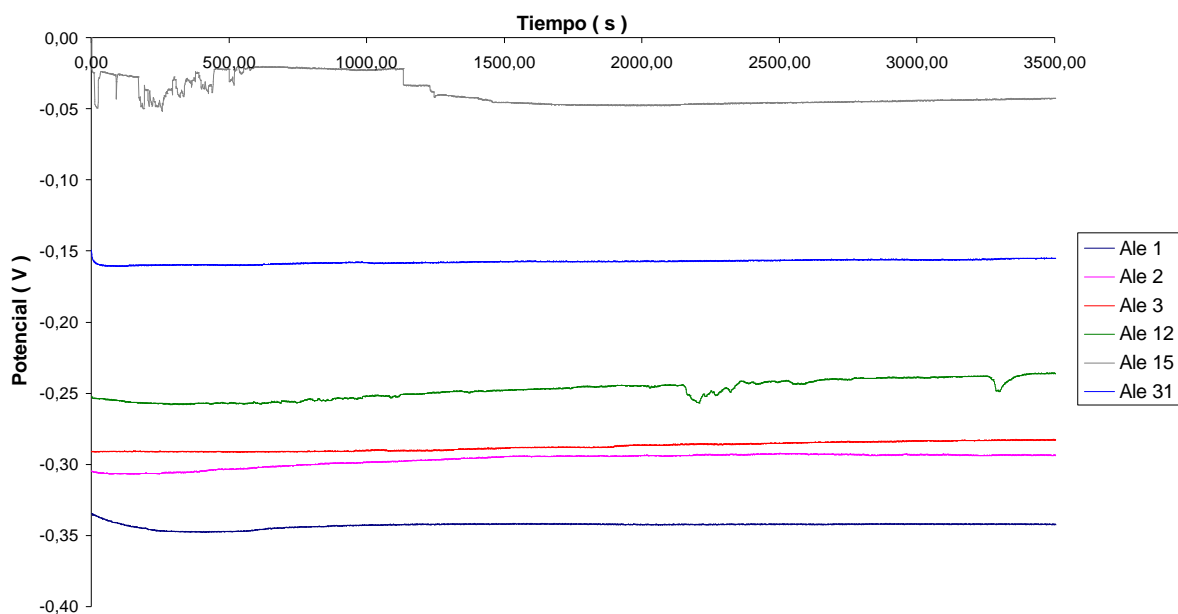


Figura 30: Potencial libre de las muestras sin tratar



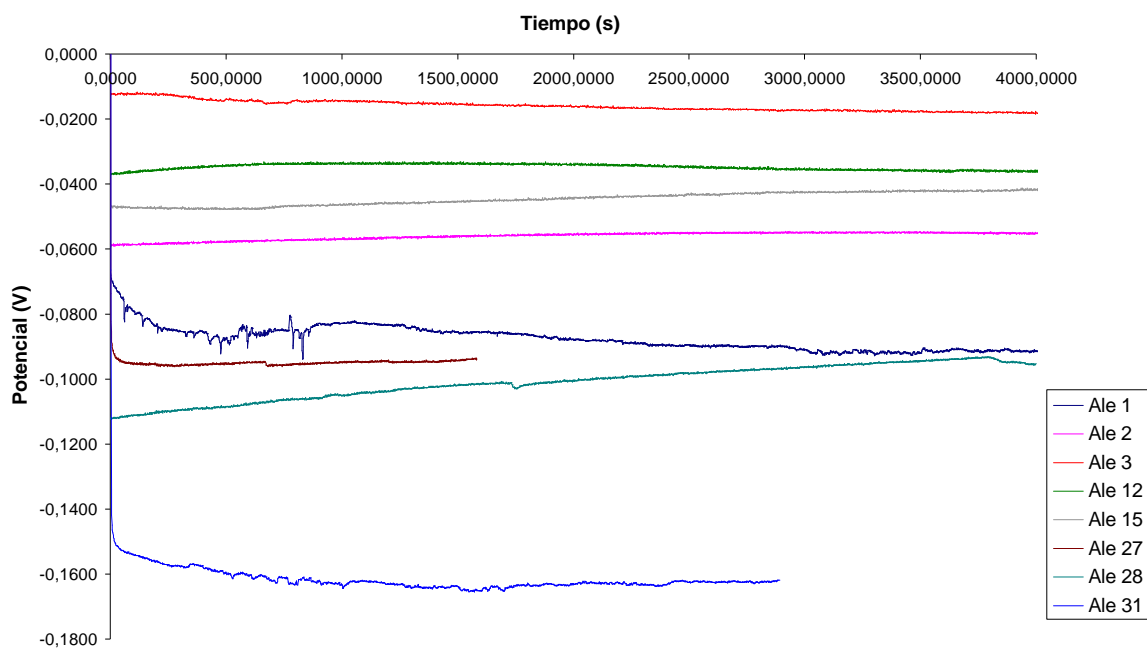


Figura 31: Potencial libre de las muestras tratadas

Los valores de potenciales libres (Tabla 8) de las superficies no tratadas se sitúan entre -123 y 300mV.

En cuanto a los valores obtenidos para la superficie oxidadas se sitúan entre -20 y -162mV. Es decir que los valores de los potenciales libres se desplazan hacia valores menos negativos con el efecto del tratamiento (Figura 32).



Aleación	1	2	3	12	15	27	28	31
E(mV)	-221	-300	-202	-230	-150	-123	-150	-244
Sin tratar	(+/-82)	(+/-49)	(+/-79)	(+/-28)	(+/-50)	(+/-32)	(+/-48)	(+/-74)
E(mV)	-80	-55	-20	-93	-45	-136	-105	-162
Tratada	(+/-10)	(+/-19)	(+/-22)	(+/-54)	(+/-5)	(+/-36)	(+/-38)	(+/-27)

Tabla 8: Potencial libre de las aleaciones sin tratar y tratadas (mV), +/- desviación estándar.

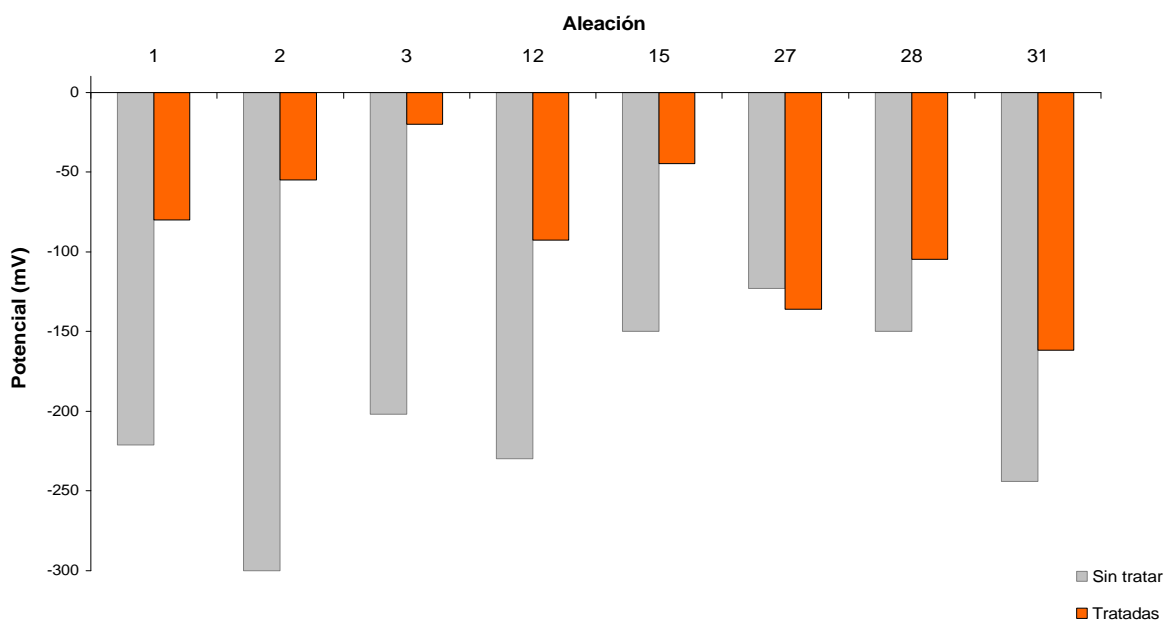


Figura 32: Efecto del tratamiento térmico en el potencial libre de cada aleación



9.2.1.2 Voltametría cíclica

A partir de las curvas de voltametría cíclica obtenidas (Figura 33 y 34), se determinó el potencial de rotura de capa como el potencial a partir del cual hay un aumento brusco de la densidad de corriente.

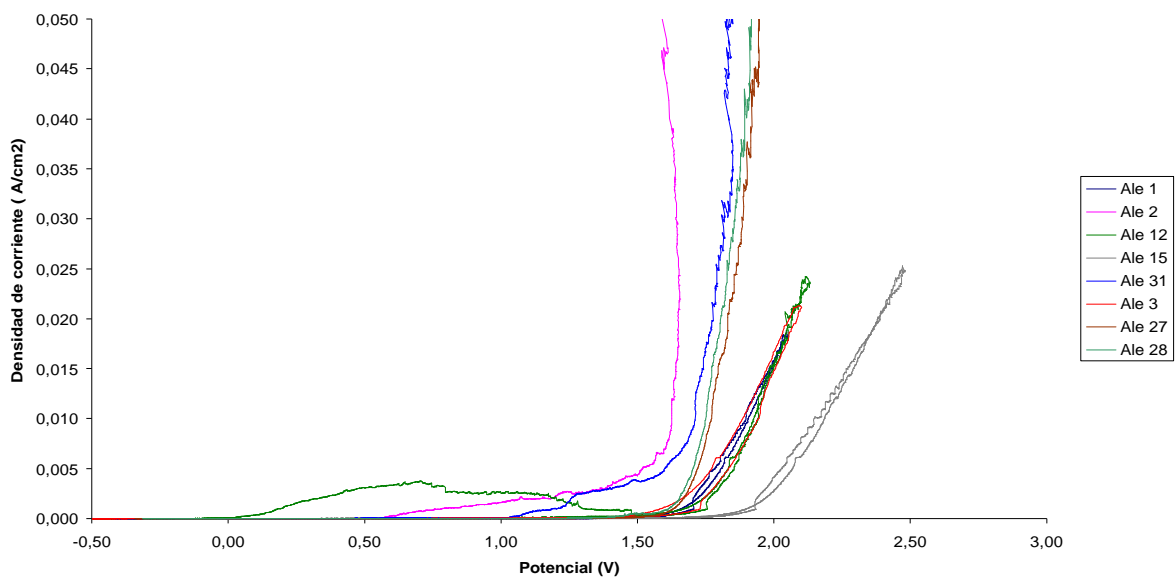


Figura 33: Curvas de voltametría cíclica de las muestras sin tratar



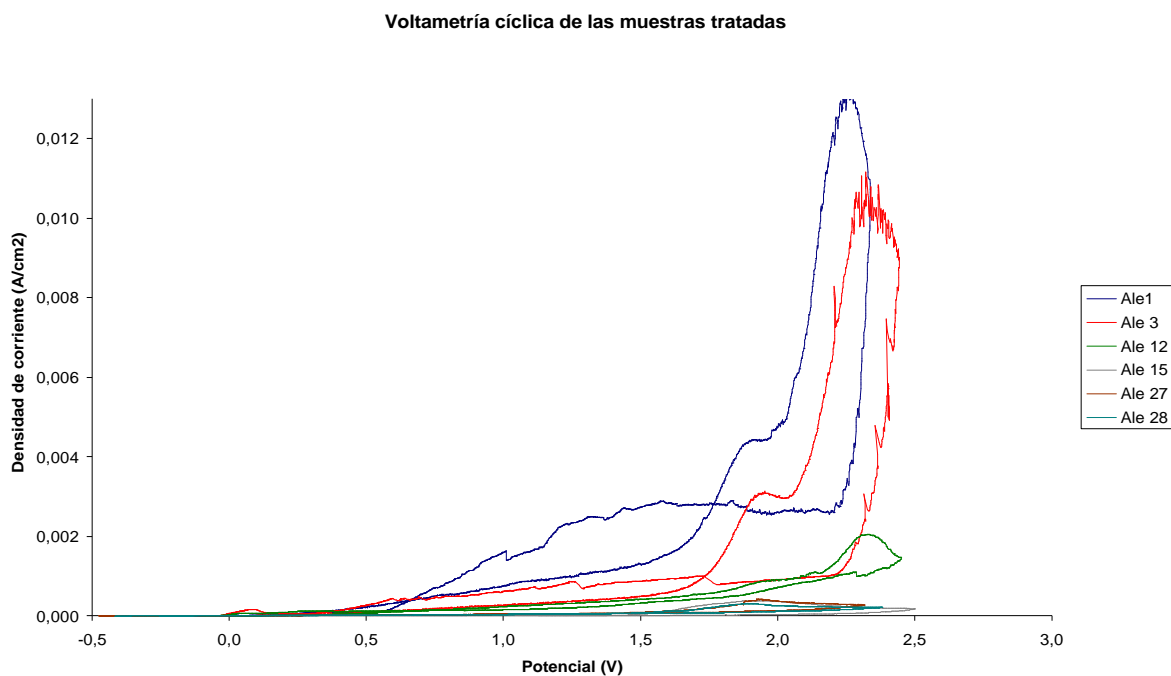


Figura 34: Curvas de voltametría cíclica de las muestras tratadas

Los potenciales de rotura obtenidos para las muestras sin tratar están comprendidos entre 1,4 y 1,7V.

Mientras que para las muestras tratadas se sitúan entre 2,3 y 2,5V.(Tabla 9)



Aleación	Potencial de rotura media (V) Sin Tratar	Potencial de rotura media (V) Tratadas
1	1,63 (+/- 0,05)	2,3 (+/- 0,1)
2	1,6(+/- 0,1)	2,5 (+/- 0,2)
3	1,7(+/- 0,2)	2,4 (+/- 0,1)
12	1,5(+/- 0,3)	2,4 (+/- 0,1)
15	1,4(+/- 0,3)	2,35 (+/- 0,05)
27	1,65(+/- 0,05)	**
28	1,6(+/- 0,1)	**

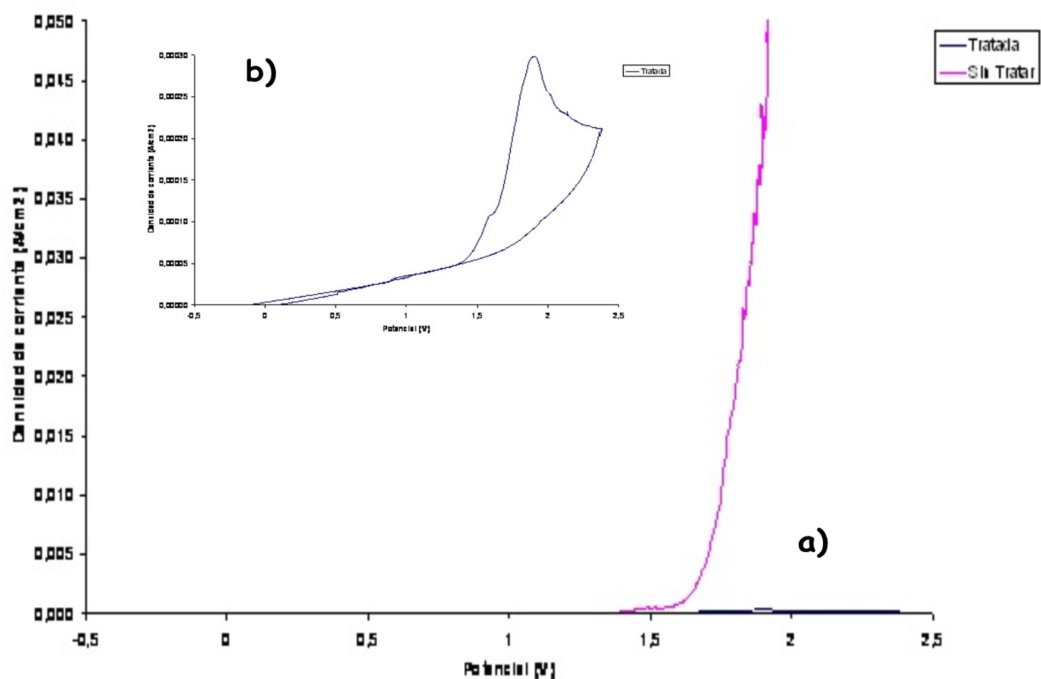
** Aleaciones para las cuales no se puede determinar potencial de rotura.

Tabla 9: Comparación de los potenciales de rotura de las aleaciones tratadas y sin tratar.

Los potenciales de rotura de las muestras tratadas son como mínimo de unos 0,7V superiores a los de las superficies sin tratar.

Para ciertas aleaciones aún no se puede determinar el potencial de rotura (Figura 35). En efecto, cuando la densidad de corriente era muy baja (inferior al miliamperio) se consideró que no había rotura de capa y en consecuencia en el rango de potenciales estudiados algunas aleaciones tratadas no presentan potencial de rotura.





*Figura 35:*a) Curvas de voltametría cíclica de la aleación 28 sin tratar y tratada. b)Detalle de la curva de la muestra tratada a una escala de corriente inferior al miliamperio. Ausencia de potencial de rotura en la tratada

Además, respecto a la densidad de corriente máxima que la aleación deja pasar no se puede realmente calcular una media ya que a veces la intensidad sobrepasa los 200mA/cm^2 y entonces se para el ensayo y nos se consigue el valor de la densidad de corriente que pasó realmente.

Pero podemos notar que por lo general, las aleaciones sin tratar dejan pasar una densidad de corriente de unos 50 hasta más de 200mA/cm^2 .

Las valores de densidades de corriente obtenidas para las muestras tratadas no sobrepasan los 10mA/cm^2 .



9.2.2 Muestras rayadas

Para las muestras rayadas, se obtuvieron los mismos resultados independientemente de la carga utilizada para realiza la raya.

La figura 36 nos enseña bien que las muestras sin tratar que sean o no rayadas presentan más o menos los mismos resultados y eso para las dos aleaciones ensayadas. Es decir que aunque las curvas de voltametría cíclica no tengan exactamente la misma forma, se nota que en ambos casos la densidad de corriente que dejan pasar las muestras son elevadas (más de 40mA), y también los potenciales de rotura son parecidos (entre 1,6 y 1,8V).

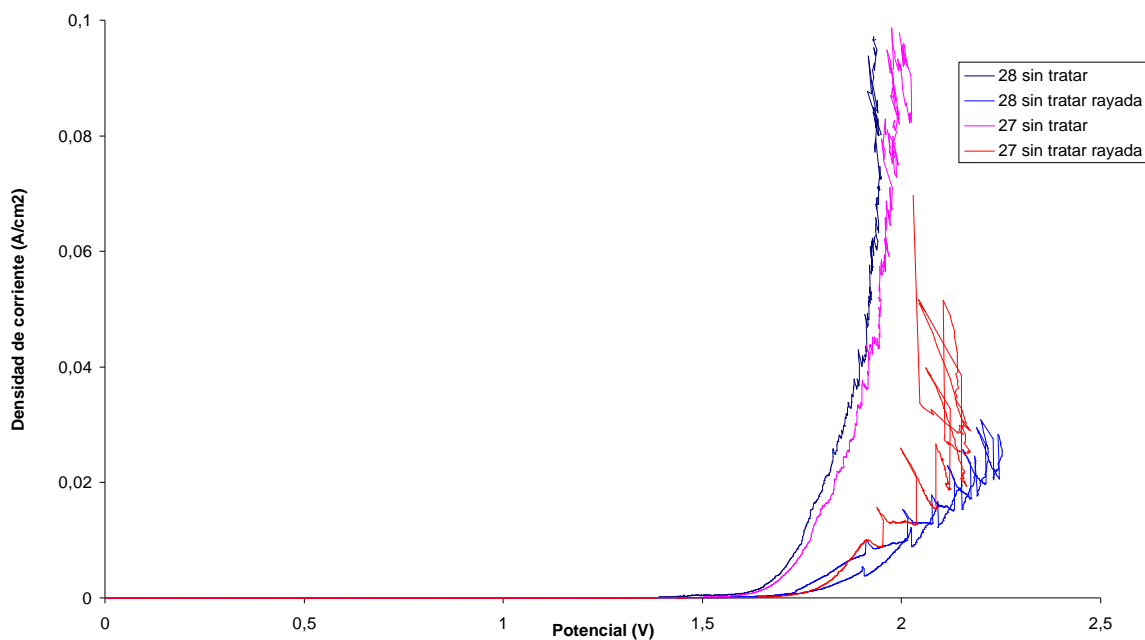


Figura 36 : Curvas de voltametría cíclica de las muestras sin tratar rayadas



Respecto a las muestras tratadas (Figura 37), se nota que el comportamiento es distinto según la aleación.

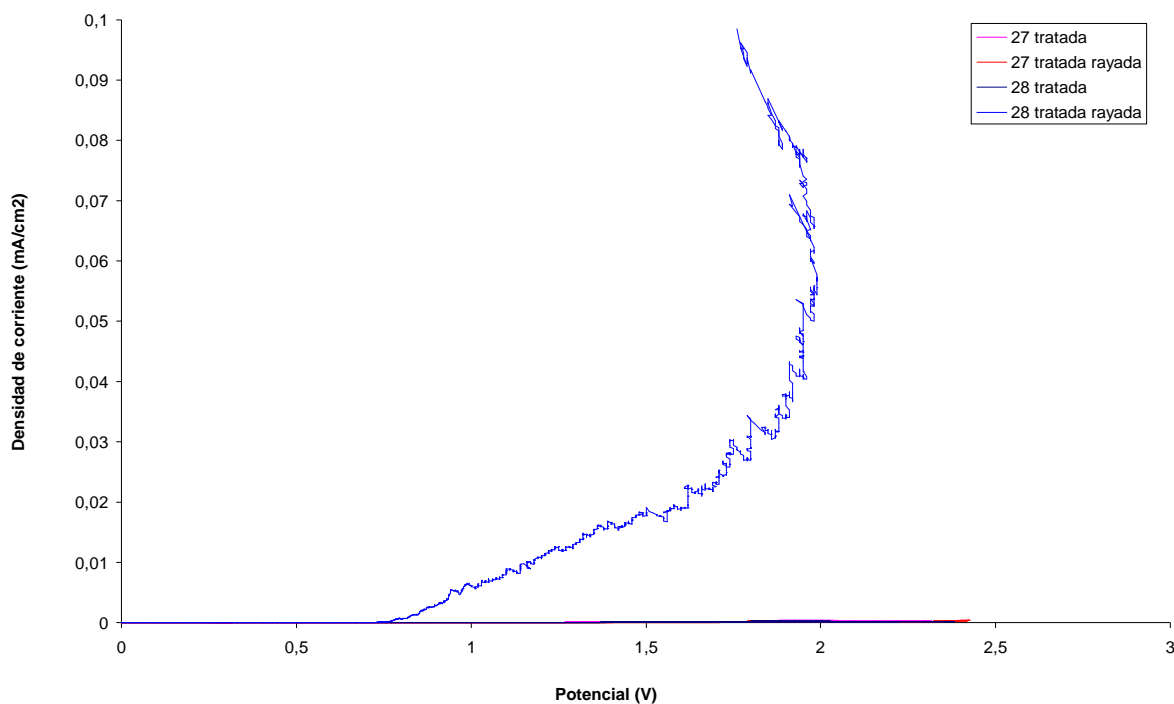


Figura 37 : Curvas de voltametría cíclica de las muestras tratadas rayadas

Para la aleación 27 tratada, los resultados son similares que la muestra sea rayada o no. Es decir que no presentan realmente en ambos casos potencial de rotura y alcanzan la misma densidad de corriente, o sea no sobrepasa el miliamperio.

En cambio, para la aleación 28, la muestra tratada rayada tiene un potencial de rotura de 0,8 mV ($\pm 0,05$ mV) o sea aun inferior (de casi 1V) a las muestras de la misma aleación sin tratar. Además, mientras que la aleación 28 tratada sin rayar no dejaba pasar una densidad de corriente superior al miliamperio, se puede notar que la densidad alcanzada con la misma muestra rayada sobrepasa los 100mA/cm².



9.3 Observación por SEM

9.3.1 Muestras sin rayar

En la mayoría de las superficies de las muestras sin tratar, se observaron grandes y profundas picaduras (Figura 38 y 39).

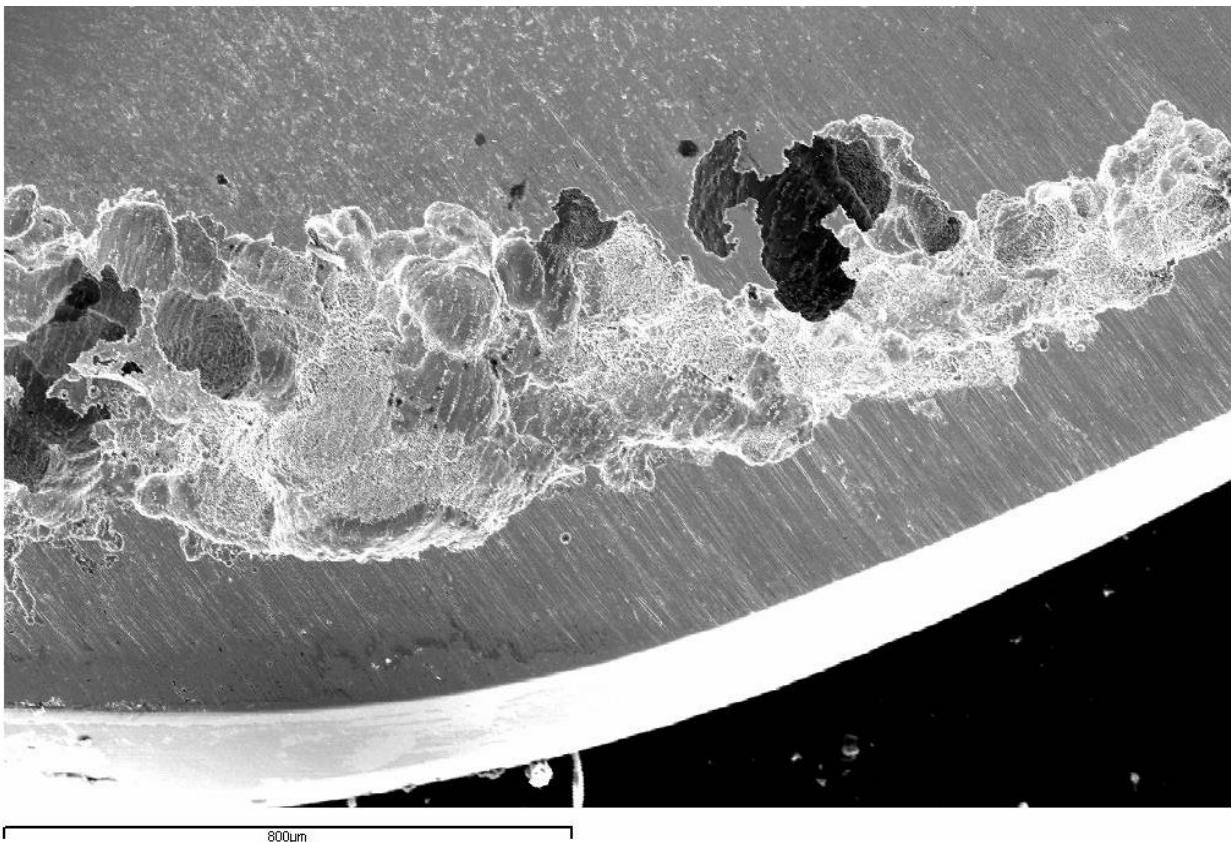


Figura 38: Grandes picaduras en la superficie de la aleación 12 sin tratar (SEM x70)

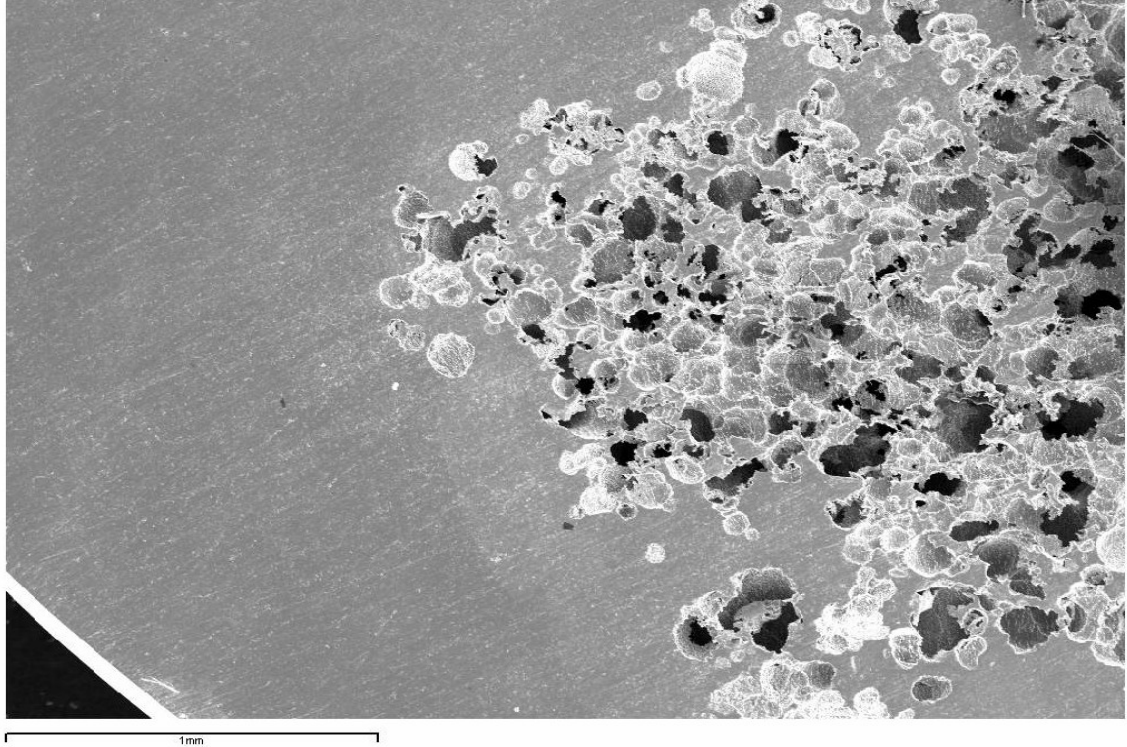


Figura 39: Grandes picaduras de corrosión en la superficie de la aleación 1 sin tratar (SEM x40)

En cambio, en el caso de las superficies tratadas casi nunca se observó una alteración de la superficie, excepto una vez con picaduras pequeñas dispersas sobre toda la superficie (Figura 40).

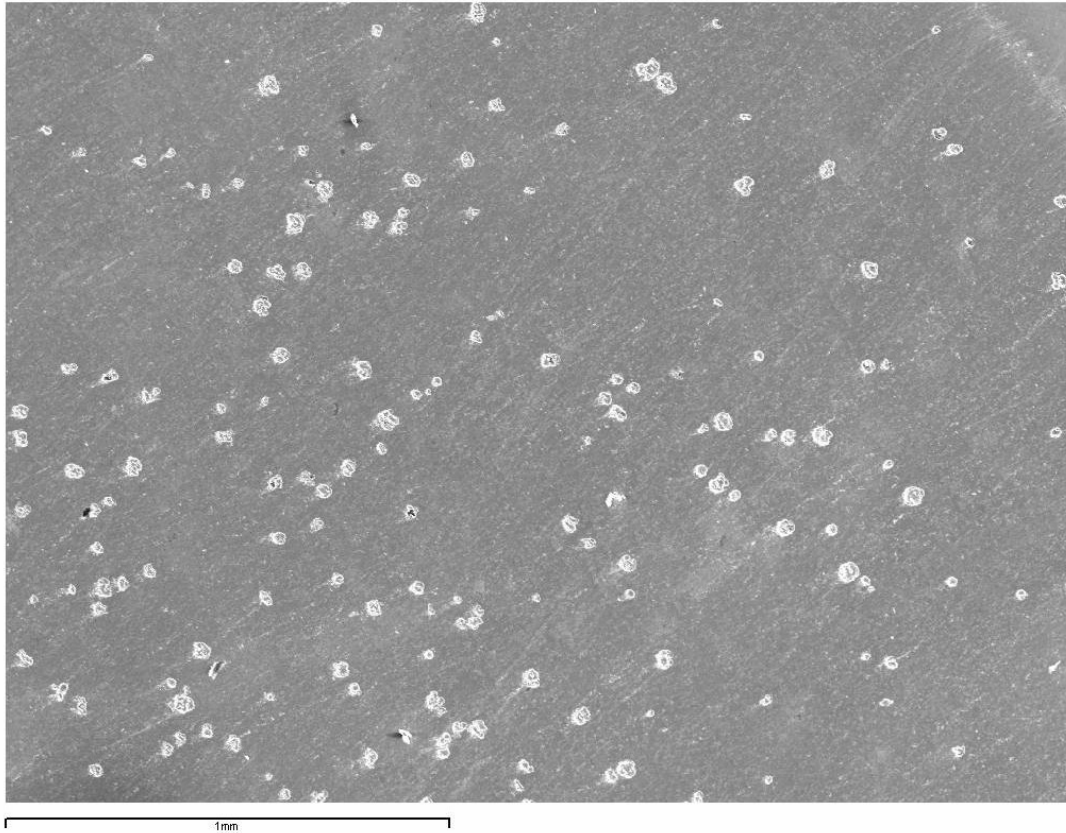


Figura 40: Superficie de la aleación 1 tratada ensayada a corrosión (SEM x50)

9.3.2 Muestras rayadas

Las superficies no tratadas de la aleación 27 o de la aleación 28 presentan el mismo aspecto al observar las rayas (Figura 41 y 42).



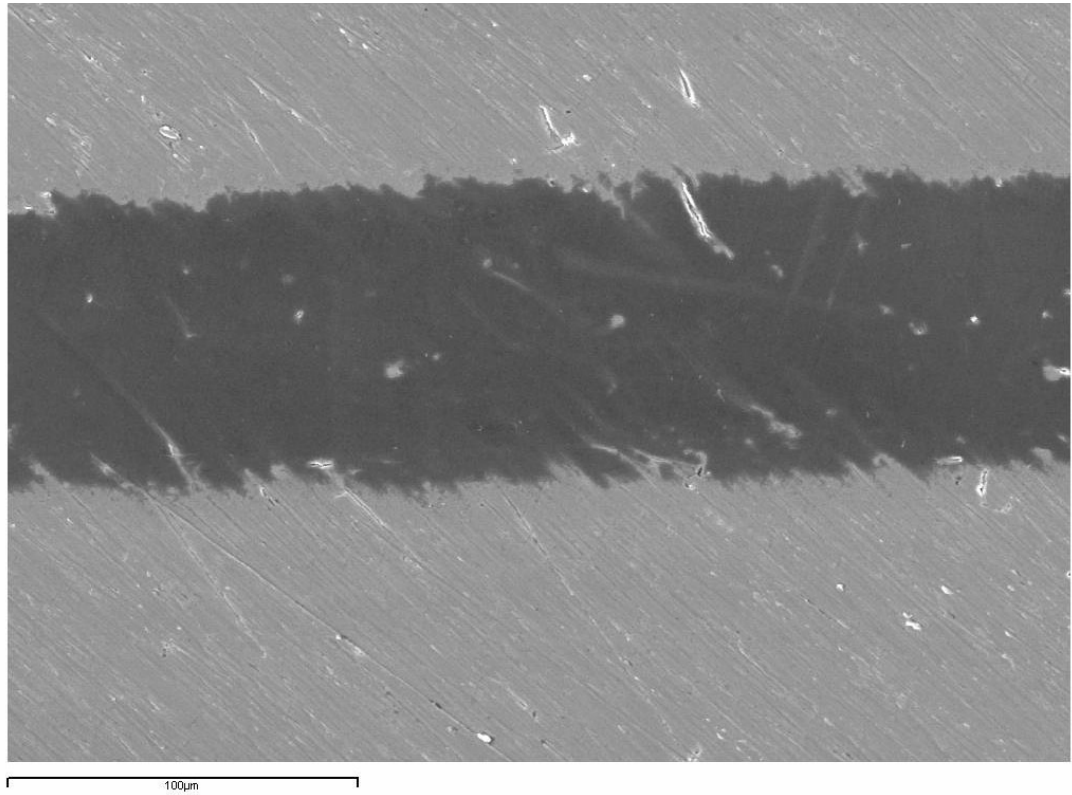


Figura 41: Aspecto de la raya en la superficie de la aleación 28 sin tratar (SEM x400)

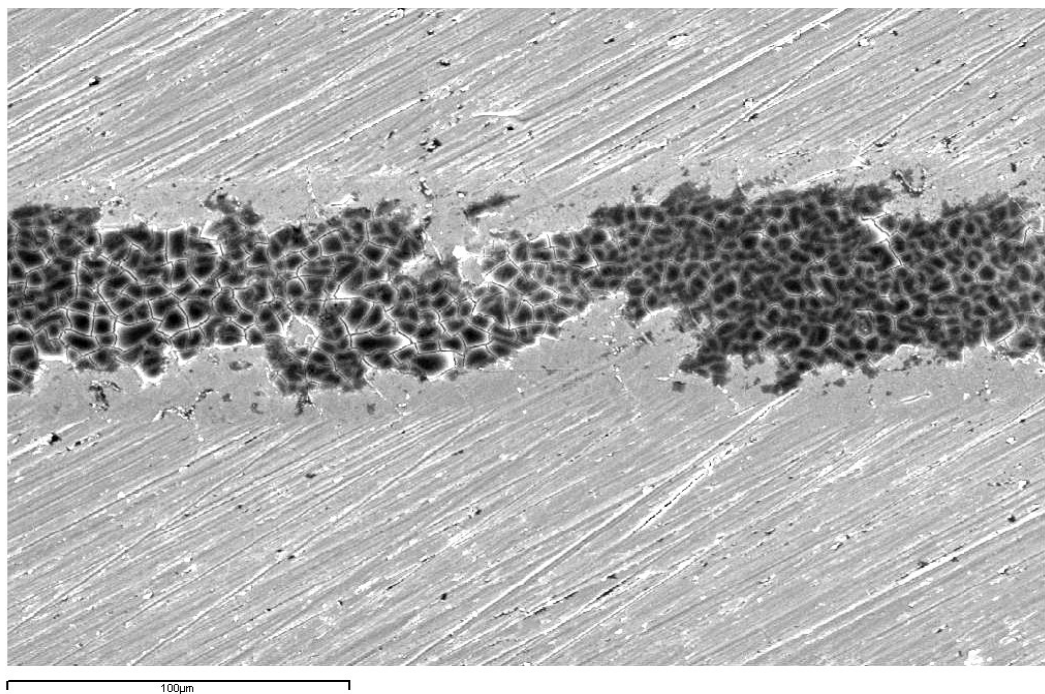


Figura 42: Aspecto de la raya en la superficie de la aleación 27 sin tratar (SEM x400)

Así, se nota que la raya aparece plana, tiene un color distinto. Una análisis EDS nos permite detectar la presencia de los elementos siguientes: calcio, potasio y fósforo es decir los elementos presentes en el electrolito.

Podemos notar también que en el caso de la aleación 27 la capa formada en el interior de la raya se ha agrietado.

Se ha de añadir por fin que se observó picaduras en la superficie de las muestras de la aleación 28 fuera de la raya.

Respeto a las superficies tratadas, la observación permite afirmar que todas las muestras 28 se picaron tan por dentro que fuera de la raya (Figura 43 y 44).

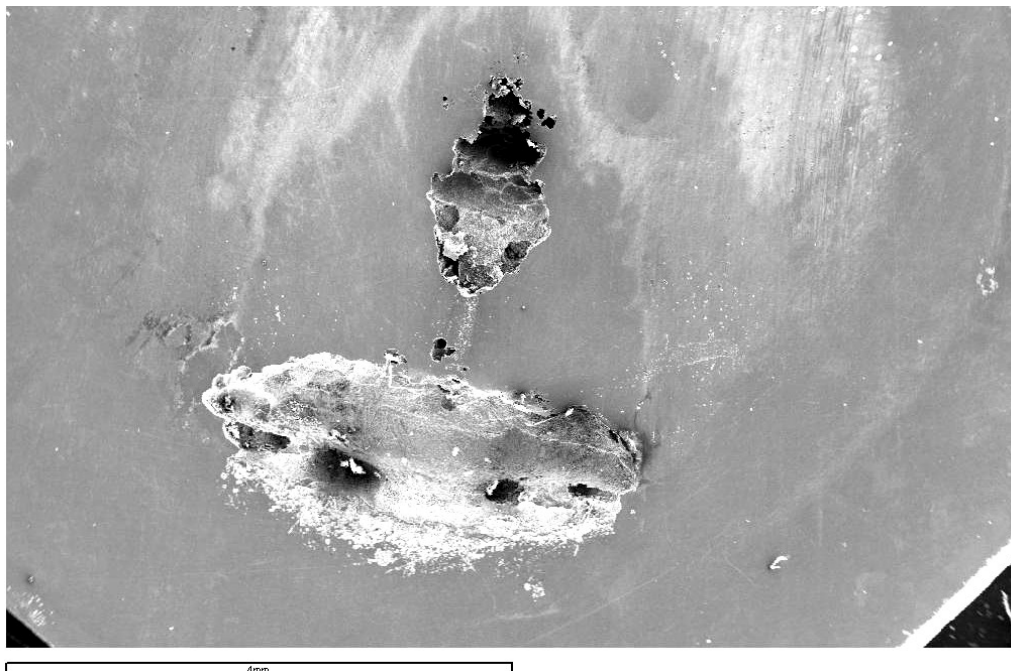


Figura 43: : Grandes picaduras de corrosión en la superficie de la aleación 28 tratada rayada (SEM x15)





Figura 44: :Picaduras de corrosión localizadas en la raya de la superficie de la aleación 28 tratada (SEM x500)

Sin embargo, no se observan muchas cosas para la aleación 27 ya que la superficie no se ve afectada para nada por ningún fenómeno de corrosión que sea en toda la superficie o que sea en la raya. Lo único que se puede observar es que la raya no se ve muy bien marcada.

9.4 Liberación de iones

9.4.1 Muestras sin rayar

Se obtuvo un largo rango de valores respecto a la cantidad de iones de níquel liberados para muestras sin tratar. En efecto, en función de la aleación y en función de lo que ha pasado electroquímicamente se liberaron desde 1 hasta $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Para las aleaciones tratadas, los valores obtenidos son mucho menos dispersos. Así que la cantidad de iones liberados se sitúa entre 1 y $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

9.4.2 Muestras rayadas

Para las muestras no tratadas, la cantidad de iones liberados se sitúan entre 2 y $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Los valores obtenidos son parecidos para la aleación 27 y la 28.

En cambio, para las muestras tratadas, hay una diferencia entre aleaciones.

La cantidad de iones liberados por las muestras de la aleación 28 se sitúa entre 300 y $530\mu\text{g}/\text{cm}^2$ mientras que las muestras 27 liberaron cantidades de Ni situadas entre 0,5 y $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$.



10 Discusión

Con los resultados obtenidos de potencial libre de las muestras sin rayar, se puede decir que el tratamiento térmico permite aumentar el potencial de corrosión de cada aleación lo que significa que las aleaciones tienen teóricamente menos tendencia a corroerse.

Bien se ve también que el tratamiento mejora el comportamiento a corrosión de las aleaciones gracias a la voltametría cíclica ya que se nota que se disminuye la densidad de corriente y que se aumenta los valores de potencial de rotura.

Lo que permite también decir que el tratamiento térmico aumenta la resistencia a la corrosión de las aleaciones es la ausencia de grandes picaduras en todas las muestras tratadas como lo indica la observación por SEM.

Por fin, mientras que ciertas muestras liberaron cantidades de iones que pueden inducir alergia es decir cantidades superiores a $300-500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (según la bibliografía [50]), todas las muestras tratadas liberaron cantidades de iones muy pequeñas respecto a este límite.

Además, se observó una correlación entre la formación de picaduras y la cantidad de Ni liberado al medio. Siempre que se observaron picaduras, también se detectó una gran cantidad de Ni que podría provocar reacciones adversas. En consecuencia, parece ser que el material NiTi podría ser tóxico solo si se forman picaduras en su superficie.

Se puede decir entonces que el tratamiento térmico desarrollado permite aumentar la resistencia electroquímica y minimizar la toxicidad de las aleaciones de NiTi.

Respecto a los ensayos con las muestras rayadas, lo que podemos notar en primer lugar es que cualquiera sea la carga que se impone para realizar la raya, la profundidad conseguida es siempre muy superior al espesor de óxido formado por el tratamiento de oxidación (60-100 μm).



Así, el hecho de que en ambos casos se haya penetrado el sustrato puede explicar que los resultados obtenidos con cada carga salieron igual.

Para las superficies sin tratar y para ambas aleaciones, el rayado no tiene influencia, los resultados son iguales que sin rayar.

En efecto, la raya aquella que se hizo actúa como cualquier defecto que se puede dejar en la superficie de la aleación, que de todos modos no es muy estable ya que no hay ninguna capa estabilizadora.

En cambio, para las aleaciones tratadas, si que el rayado tiene una influencia pero el efecto es distinto en función de la aleación.

En efecto, mientras que la aleación 28 se ve muy afectada por la raya y que está muy fragilizada y más sensible electroquímicamente, la aleación 27 no sufre ningún cambio a nivel, de resistencia electroquímica, se comporta como si no se hubiera hecho nada en la superficie de la aleación.

El comportamiento de la aleación 28 tratada rayada es aún peor que la misma aleación no tratada. En efecto, presenta un potencial bajo, una densidad de corriente elevada y una cantidad de iones liberados que puede inducir alergia. En efecto, entre la superficie tratada que está protegida por el óxido pasivo y la raya que penetra el sustrato hay una importante diferencia de potencial que además está muy localizada lo que induce una reacción de corrosión bastante fuerte ya que la diferencia entre superficie del ánodo y del cátodo es también importante.

Como la diferencia de composición entre las aleaciones 27 y 28 hace que no están en la misma fase, o sea que la 27 está completamente austenítica mientras la 28 está martensítica con un poco de austenita, podemos explicar esta diferencia de comportamiento por la naturaleza de cada fase.



Lo que podría explicar el mejor comportamiento de la aleación 27 es una posible transformación local inducida por la tensión impuesta por el indentador que tendría lugar donde hay la raya. De esta manera, el indentador no podría penetrar el sustrato y al no dañar no se desestabilizaría la superficie ya que solo estaría en la capa de óxido.

Otra explicación posible es que la capa de óxido formada por el tratamiento podría estar más importante de espesor así que igualmente la raya no afectaría el sustrato.

Otra explicación podría ser que la fase austerita tiene una mejor capacidad que la martensita frente a la corrosión por motivos que se tendrían que determinar.



11 Conclusiones y perspectivas

Al ensayar a corrosión varias aleaciones de NiTi de distintas composiciones químicas sin tratar y tratadas por el nuevo tratamiento térmico de oxidación superficial, se concluyó que se mejora mucho la resistencia electroquímica. En efecto, se aumentan los potenciales de corrosión y los potenciales de rotura como lo demostraron respectivamente los ensayos de potencial libre y de voltametría cíclica.

Se disminuyó también la toxicidad de estas aleaciones ya que al impedir la formación de picaduras se reduce mucho la cantidad de iones de níquel liberado.

Respeto a los ensayos de rayado, se concluyó que el comportamiento dependía de la aleación. Así que la aleación 28 se vio muy afectado por el rayado aunque su comportamiento esté bueno sin rayar. Mientras la aleación 27 se comportó muy bien tan sin rayar como rayada. La diferencia se explicó seguramente por la fase que era distinta. Parece que las aleaciones austeníticas tienen una mejor resistencia electroquímica.

En trabajos futuros, se podría caracterizar la profundidad de la raya respecto al espesor de capa de óxido para la aleación 27, ya que no se hizo en este trabajo, para poder validar la hipótesis según la cual con una misma carga de rayado no se profundiza tanto en el sustrato como para la aleación martensítica. También, se podría determinar precisamente la microestructura en el fondo de las rayas hechas en la aleación 27 para validar la hipótesis según la cual ocurre una transformación de fase localizada.

Se podría repetir más mediciones para asegurar una buena reproducibilidad de los resultados.

Se podría también analizar por adsorción atómica la cantidad de iones de níquel que se liberaron durante todos los ensayos de corrosión de las aleaciones sin rayar, para compararla con las cantidades medidas para los ensayos de las muestras tratadas.

Por fin, estaría bien encontrar un equipo que permitiría rayar las superficies con cargas menores que las utilizadas para comparar la influencia que podría tener la raya si penetra o



no el sustrato. Se podrá utilizar un nanoindentador lo que permitiría caracterizar también la dureza de la capa de óxido formado lo que estaría también interesante.



Bibliografía

- [1] Ölander, A. J. Am. Chem. Soc., 1932,54,3819-3820; as cited in Otsuka, K. and Wayman, C. M. Pseudoelasticity and stress induced martensitic transformations, 1977 2(2).
- [2] Greninger, A. B. and Mooradian, V. G. strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys. Trans. AIME, 1938,128,337-338.
- [3] Kurdjumov, G. V. and Khandros, L. G. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1949, 66, 211-213.
- [4] Wayman C.M., Phase transformations, nondiffusive, en Physical Metallurgy(3ª edición) - Capítulo 15 -, Ed. R.W Cahn y P. Haasen, Elsevier Science Publishers BV, 1031-1074 (1983)
- [5] Callister W.D., Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté, (1997)
- [6] Cohen M., Olson G.B. and Clapp P.C. On the classification of displacive phase transformations. Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979, Massachusetts Institute of Technology, 1-11 (1979).
- [7] Nishiyama Z., Martensitic Transformation, Ed. M. Fine, M, Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978
- [8] Ahlers M. Martensite and equilibrium in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. Progress in Materials Science 30, 135-186 (1986)
- [9] Ahlers M. On the stability of the martensite in •-Cu-Zn alloys. Scripta Metallurgica 8, 213-216 (1974)



[10] Guilemany J.M. and Gil F.J. The relationship between chemical composition and transformation temperatures, Ms and As, in polycrystals and single crystals of Cu-Zn-Al shape-memory alloys. *Thermochimica Acta* 167, 129- 138 (1990).

[11] Guilemany J.M. and Gil F.J. The relationship between the stress to induce martensitic transformation and chemical composition in Cu-Zn-Al shape memory single crystals. *Journal of Materials Science Letters* 9, 1241-1242 (1990)

[12] Wayman C.M. and Duerig T.W. An introduction to martensite and shape memory en *Engineering aspects of shape memory alloys*, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 3-20 (1990)

[13] Otsuka K. and Wayman C.M. Mechanism of shape memory effect and superelasticity, en *Shape Memory Materials – Capítulo 2 -*, Ed. K. Otsuka. Y C.M. Wayman, Cambridge University Press, 27-48 (1998)

[14] Aleaciones con memoria de forma, David Ríos Jara, aparecido en la revista ICYT, noviembre de 1987.

[16] www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/069/htm, 2 de Abril de 2005.

[17] Caracterización de aleaciones base NiTi producidas por solidificación rápida (melt-spinning), Rubén Santamarta Martínez, Universitat de les Illes Balears, Departament de Física, 2001.

[18] L. S. Castleman, S. M. Motzkin, F. P. Alicandri and V. L. Bonawitt. Biocompatibility of Nitinol alloy as an implant material. *J.Biomed.Mater.Res.* 10: 695-731 (1976).

[19] Andreason G.F. and Hillemann T. B. An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics. *J. Am. Dent. Assoc.* 82: 1373-1375 (1971)



- [20] Duering T W, et al Engineering Aspects of shape memory alloys.
- [21] Fukuyo, S., Y., Suzuki, K., and Sairenji, E. Shape memory implants. 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 (Butterworth-Heinmann, London).
- [22] Gil, F. J., Fernández, E., Manero, J. M., Planell, J. A., Sabría, J, Cortada, M., and Giner, L. A study of load cycling in a NiTi alloy with pseudoelastic behaviour used in dental prosthetic fixators. Biomed. Mater. Engng, 1996, 6(3), 153-158.
- [23] Sabría, J, Cortada, M., Giner, L., Fernández, E., Gil, F. J., Manero, J. M., Planell, J. A. A study of load cycling in a NiTi alloy with pseudoelastic behaviour used in dental prosthetic fixators. Biomed. Mater. Engng, 1995, 5(3), 161-167.
- [24] Haarsters, J., Salis-Solio, G. The use of NiTi as an implant material in orthopaedics. 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 (Butterworth-Heinmann, London).
- [25] Baumgart, F., Bensmann, G. and Hartwig, H Tech Mitt. Krupp, Forsch.- Ber., 1977, 35, 157-158.
- [26] www.nitinol.com, 15 de Abril de 2005
- [27] Bement, A. L., Biomaterials: Bioengineering Applied to Materials for Hard and Soft Tissue Replacement, Battelle Seattle Research Center University of Washington Press, Seattle and London, 1971.
- [28] Greene, N. D. et al, Journal of Materials, Vol1, No2, June 1966.
- [29] J. C. Scully, The fundamentals of corrosion, third edition, The University of Leeds, U.K.
- [30] Metals Handbook, Niht Edition, Vol 13, 1993.
- [31] J. C. Scully, The fundamentals of corrosion, third edition, The University of Leeds, U.K
- [32] Pourbaix, M., lectures on Electrochemical Corrosion, Plenum, New York, 1973.



- [33] Kruger, J., Passivity and its Breakdown on Ion and Iron - based Alloys, R. W. Staehle and H. Okada, Eds., national association of Corrosion Engineers, Houston, 1976, P.91.
- [34] M. G. Fontana, Corrosion Engineering (second edition), McGraw-Hill, New York, 1986
- [34] Liu R., Li D., A finite element model study on wear resistance of pseudoelastic TiNi alloy, Mater. Sc. Eng. A227 (200), 169-175.
- [35] Gyunter V., Sisolyatin P. And tomerkhanova P., Superelastic and shape memory implants, Tomsk University Publishing, Tomsk,1995.
- [36] Goyer R., Toxic effect of metals, eds, Macmillan, new York,1986, pp 582-635.
- [37] Kimura H. And Sohmura T., Surface coating on TiNi shape memory implant alloys, J. Osaka Univ., Dent School. 27 (1987), 211-223.
- [38] Filip P., Kneissl A., Mazanec, Physics of hydroxyapatite plasma coatings on NiTi Shape memory materials Mater. Sc. Eng. A234-236 (1997),422-425.
- [39] Endo K., Chemical modification of metallic implant surface with biofunctional proteins. Molecular structure and biological activity of a modified NiTi alloy surface. Dent. Mater. J. 14(2) (1995), 185-188.
- [40] Shabalovskaya and Anderegg , Surface Spectroscopic characterization of NiTi alloys for implants, J. Vac. Sc. Tech A13(5) (1995), 2624,2632.
- [41] Thierry B., Tabrizian M., Savadogo G. and Yahia L., Effect of sterilization processes on NiTi alloy: Surface characterization, J. Biomed. Mater. Res. 49 (2000), 88-98.
- [42] Kruger J., Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants, in: ASTM, ASTM STP 684 (1979), 107-127.
- [43] Rondelli G. And Vincentini B., Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensite, J. Biomed. Mater. Res. 51 (200), 47-54.
- [44] Hanson S. And Ratner B., Testing of blood-materials interactions, in: Biomaterials Science, eds, Academic Press, New York, 19996, pp. 228-242.



[45] Cejna M., Virmani R., Jones R., Bergmeister H., Loewe C., Schoder M., Grgurin M., Lamer J., Biocompatibility and performance of wallstent and several covered stents in a sheep iliac artery model. *J. Vasc. Interv. Radiol.*, 2001, 12(3), 351-358.

[46] Zhao H., Van Humbeeck J., De Scheerder I., Surface conditioning of nickel-titanium alloys stents for improving biocompatibility. *Surface Engineering*, 2001, 17(6), 451-458.

[47] Chan C. M., Trigwell S., Duerig T., Oxidation of a NiTi alloy, Surface and interfaces analysis, 1990, 15, 349-354.

[48] Huang H. H., Chiu Y. H., Lee T.H., Wu S.C., Yang H. W, Su K. H., Hsu C.C., Ion release from orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials*, 2003, 24, 3585-3592.

[49] Boyan B. D., Sylvia V. L., Liu Y., Sagun R., Cochran D.L., Lohmann C.H., Dean D. D., Schwartz Z., Surface roughness mediates its effects on osteoblasts via protein kinase A and phospholipase A₂, *Biomaterials*, 1999, 20, 2305-2310.

[50] Michiardi A., Aparicio C., Planell J. A., Gil F. J., New Oxidation treatment of NiTi Shape Memory Alloys to obtain Ni-free surfaces and improve biocompatibility.

[51] F. J. Gil, J. A. Planell, *Shape memory alloys for medical applications*, Departament. de Ciència dels materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona Spain.

Bibliografía complementaria

Working with Nitinol shape (I), C. J. Hurlstone, *Medical device technology*, October 2000, 16-19.

Working with Nitinol shape (II), C. J. Hurlstone, *Medical device technology*, November 2000, 24-29.

Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic NiTi alloy in presence of stress-induced martensite, G. Rondelli, B. Vincentini, *J. Biomed. Mater. Res.*, 51, 47-54.



Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy, G. Rondelli, Biomaterials, 1996, 17, 2003-2008.

www.materiatech.carma.net/html/pdf/rapportAMF_CARMA.pdf, 1 de Abril de 2005.

www.imt.mx/Espanol/Publicaciones/pubtec/pt182.pdf, 1 de Abril de 2005.

An overview of Nitinol medical applications, T. Duerig, A. Pelton, D. Stockel, Materials Science and Engineering A273–275 (1999) 149–160.

Medical shape memory alloy applications—the market and its products, N.B. Morgan, Materials Science and Engineering A 378 (2004), 16–23.

www.diariomedico.com/gestion/ges230500comtris.html. 7 de Abril de 2005.



Presupuesto

La evaluación económica de este proyecto tomará en cuenta las horas empleadas por el proyectista, los equipos utilizados así que las colaboraciones que se necesitaron para llevar a cabo este proyecto.

Se estimó que cada hora de un ingeniero júnior debería valorarse en un mínimo de 32 euros. Se evalúa que se dedicaron aproximadamente siete horas diarias durante tres meses y medio.

Con lo cual se tendría un coste de 15000 euros por parte del proyectista.

A continuación se detalla las horas dedicadas al uso de los diferentes equipos del departamento de Ciencia de Materiales y de Ingeniería Metalúrgica.

Voltalab: 160 horas

SEM: 4 horas

Equipo rayado: 7 horas

Interferómetro: 1 hora

Se supone un coste de 150 euros por hora de utilización de equipo de la universidad así que , por parte de los equipos el coste total se elevaría a 25500 euros.

También se hubo de hacer analizar los electrolitos para la liberación de iones por los Servicios Científicos Técnicos de la Universidad de Barcelona. Eso representa un coste de aproximadamente de 650 euros.

El coste de los varios productos utilizados tal como solución de Hanks, acetona, etanol, vaselina, agua destilada se evalúa a 500 euros.

Así, al sumar todo esto se supone que el coste de esta proyecto sería de unos 42000euros.



Agradecimientos

Primero, quisiera agradecer al Doctor Javier Gil , el director de este proyecto por su amabilidad y por la oportunidad que me ofreció de trabajar en el laboratorio de biomateriales.

Me gustaría también agradecer a Conrado Aparicio por sus ayudas en las interpretaciones y discusiones de los resultados

Agradezco también a todas las personas que forman parte del grupo de biomateriales por sus consejos y su buen humor.

Por fin, me gustaría agradecer muchísimo a Alexandra Michiardi por su ayuda diaria, sus consejos imprescindibles, su paciencia, su apoyo moral que me permitieron de llevar a cabo este proyecto.

Merci beaucoup Alex!



