



**Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi
para aplicaciones biomédicas. Caracterización
superficial y respuesta biológica *in vitro***

Alexandra Michiardi

Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor por la
Universitat Politècnica de Catalunya

Co-dirigida por
Profesor Francisco Javier Gil Mur
Dr. Conrado José Aparicio Bádenas

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica
E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya

Diciembre 2005

1 Introducción general

1.1 Ambito	3
1.2 Objetivos	5
1.3 Biomateriales, biocompatibilidad: definiciones y requisitos	6
1.3.1 Requisitos para el uso de un material como biomaterial	6
1.3.2 Definición de la biocompatibilidad	6
1.3.3 Evaluación de la biocompatibilidad	7
1.4 Las aleaciones con memoria de forma	8
1.4.1 Introducción	8
1.4.2 Definiciones	8
1.4.3 Transformación martensítica termoelástica	9
1.4.3.1. Transformación en estado sólido sin difusión	9
1.4.3.2 Evolución cristalográfica durante la transformación	10
1.4.4 Propiedades termomecánicas	11
1.4.4.1 Martensita inducida por tensión	11
1.4.4.2 Superelasticidad	11
1.4.4.3 Efecto memoria de forma simple	12
1.4.4.4 Efecto memoria de forma doble	13
1.4.4.5 Capacidad de amortiguamiento	14
1.4.5 Aleaciones de Ni-Ti	15
1.4.5.1 Diagrama de fase	15
1.4.5.2 Estructura cristalográfica	17
1.4.5.3 Propiedades mecánicas	18
1.4.5.4 Biocompatibilidad del NiTi	19
1.4.5.4.1 Liberación de iones	19
1.4.5.4.2 Citocompatibilidad	19

1.4.5.4.3 <i>Trombogenicidad</i>	20
1.4.5.4.4 <i>Resistencia a la corrosión</i>	20
1.4.5.5 Aplicaciones de las aleaciones de NiTi	21
1.4.5.5.1 <i>Aplicaciones actuales</i>	21
1.4.5.5.2 <i>Aplicaciones potenciales</i>	22
1.5 Trabajo preliminar de obtención y caracterización del material base de estudio	23
1.5.1 Introducción	23
1.5.2 Obtención de las aleaciones de NiTi	23
1.5.3 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24
1.5.3.1 Introducción	24
1.5.3.2 Condiciones experimentales	25
1.5.4 Temperaturas de transformación de las aleaciones de NiTi estudiadas	27
1.5.5 Preparación de superficie de las muestras de NiTi	30

1.1 Ambito

La aleación equiatómica NiTi es una aleación que posee propiedades de memoria de forma y superelasticidad, debido a la transformación martensítica termoelástica entre una fase austenítica y una fase martensítica. Estas propiedades hacen que sea un material capaz de recuperar una forma predeterminada después de haber sufrido una deformación macroscópica, y también pueda ser deformado elásticamente hasta un 8-10%. Junto con estas propiedades únicas, han sido demostrados un buen comportamiento a corrosión, una buena biocompatibilidad y una buena citotoxicidad que hacen del NiTi un excelente candidato para aplicaciones biomédicas.

Sin embargo, al tener alrededor de un 50% atómico de Ni, la implantación de este material en el cuerpo exige tomar precauciones a causa de la liberación de iones níquel que pueden provocar reacciones alérgicas y/o tóxicas. Estas reacciones dependen de la cantidad de iones que se liberan al medio (en particular los iones Ni^{2+}), la cual es directamente proporcional a la cantidad de níquel que hay en la superficie del material. Por esta razón, la preparación superficial del NiTi es primordial, sobre todo para su aplicación como material implantable.

Varios estudios en la bibliografía demuestran que los buenos resultados de corrosión y biocompatibilidad obtenidos son consecuencia de la formación de una capa superficial de óxido de titanio (TiO_2) que actúa como una barrera contra la difusión de los iones. Sin embargo, la eficiencia de esta capa de óxido de titanio depende del modo de oxidación, de la composición, de la estructura y de la rugosidad del material.

El interés para los materiales con memoria de forma ha ido incrementando los últimos años. En la actualidad, las aleaciones de NiTi se emplean con éxito en aplicaciones tan variadas como hilos de ortodoncia, grapas de osteosíntesis o stents cardiovasculares. Sin embargo, el alto porcentaje de personas alérgicas al Ni y una biocompatibilidad controvertida en la literatura existente, hacen que el NiTi se introduzca con precaución y lentitud en el campo biomédico. De hecho, ya se está investigando sobre posibles aleaciones con memoria de forma que no contengan Ni y que sean biocompatibles, tal como las aleaciones de Ti-Nb.

En consecuencia, la investigación de nuevos tratamientos de superficie para el NiTi que permitan minimizar los riesgos de alergias y reacciones adversas, limitando la liberación del Ni al medio y mejorando la resistencia a la corrosión del material, representa un factor fundamental. En la actualidad, se están empleando distintas estrategias para reducir la cantidad de Ni en superficie y aumentar su resistencia a la corrosión. Sin embargo, de acuerdo con nuestro

conocimiento, ninguna de las alternativas existentes es totalmente adecuada para aplicaciones biomédicas.

1.2 Objetivos

Los objetivos perseguidos en esta tesis doctoral son de dos tipos.

1) Objetivos tecnológicos:

Se pretende mejorar la biocompatibilidad del NiTi, incluyendo una mejora de la resistencia a la corrosión, una disminución de la liberación de iones al medio fisiológico, y una mejora de la citocompatibilidad del material.

Se plantea estudiar y encontrar un tratamiento de superficie que permita mejorar la biocompatibilidad del NiTi. Concretamente, el estudio se centra en los tratamientos de oxidación que son eficientes para la formación de TiO₂ libre de Ni en la superficie del material.

2) Objetivos científicos:

Los objetivos científicos persiguen estudiar las correlaciones que existen entre las características físico-químicas de una superficie y la respuesta biológica, tanto a nivel proteico como a nivel celular.

Los distintos capítulos de la presente tesis están relacionados con los objetivos tecnológicos. En cuanto a los objetivos científicos propuestos, estarán reflejados en la parte de discusión de los capítulos correspondientes.

1.3 Biomateriales, biocompatibilidad: definiciones y requisitos

1.3.1 Requisitos para el uso de un material como biomaterial

Los biomateriales son sustancias, que no son alimentos ni fármacos, introducidos en sistemas terapéuticos o de diagnóstico en los cuales están en contacto con tejidos o con fluidos biológicos, para “*actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo*”, conforme con la definición que se les dio en la segunda conferencia de consenso celebrada en Chester (Reino Unido) en 1991 [Wbd91]. Estos materiales pueden ser vivos o no, naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos.

Por las grandes cantidades de especies iónicas agresivas presentes en los fluidos corporales, como los iones cloruro, o el pH muy ácido en algunos tejidos corporales, los biomateriales, y particularmente los materiales metálicos, pueden ser sujetos a corrosión. La corrosión es un mecanismo de degradación electroquímica que, además de dañar la superficie y las propiedades mecánicas del material, produce productos de degradación que son generalmente iones metálicos. La biocompatibilidad del material dependerá en gran medida de los efectos tóxicos que estos iones tienen al liberarse en los tejidos. La interacción será dañina cuando los productos de corrosión produzcan reacciones biológicas indeseables, tanto locales como sistémicas. Por todo ello, la biocompatibilidad de los metales es dependiente de su resistencia a la corrosión.

Además, el desgaste al cual puede estar sometido el biomaterial también puede provocar un problema de toxicidad por el desprendimiento de pequeñas partículas de material.

Por último, dependiendo del lugar de colocación o implantación, el biomaterial puede estar sometido mecánicamente a cargas estáticas y cíclicas altas que pueden acortar su vida útil.

Por estas razones, un biomaterial debe tener propiedades mecánicas, químicas, físicas y biológicas que le permiten ser aceptado por el cuerpo, resistir mecánicamente y electroquímicamente, y cumplir su función adecuadamente en el tiempo en este medio hostil. En otras palabras, un biomaterial tiene que ser un material biocompatible.

1.3.2 Definición de la biocompatibilidad

La biocompatibilidad describe las interacciones entre el sistema biológico vivo y el material introducido en este sistema. Sin embargo, el término de biocompatibilidad carece de una definición clara ya que no es una propiedad intrínseca del material, y depende de la aplicación y

de las condiciones de uso. Por ejemplo, un material con poca resistencia mecánica puede ser biocompatible para una aplicación en concreto, en la cual no será sometido a grandes cargas mecánicas, y sin embargo no ser biocompatible en otras aplicaciones en las cuales tendría que resistir grandes estados de tensión y/o deformación.

Un material es bioinerte cuando la interfaz material-tejido es estable, es decir que los elementos constitutivos del tejido y el material ni reaccionan químicamente entre ellos ni se disuelven. Cuando la interfaz no está en equilibrio, las relaciones material-huésped pueden ser caracterizadas por procesos de irritación, inflamación, carencia de reacciones inmunológicas, toxicidad, mutagenicidad o carcinogenicidad que demuestran un estado de bioincompatibilidad.

1.3.3 Evaluación de la biocompatibilidad

El biomaterial y los tejidos circundantes están en interacción mútua. La utilización de nuevos materiales como biomateriales puede comportar algunos riesgos biológicos que dependerán de varios factores y que deben ser evaluados sistemáticamente.

Como se ha comentado anteriormente, un material es adecuado para su uso como biomaterial en función de una aplicación y de unas condiciones de servicio dadas. Distintos biomateriales necesitarán distintas pruebas específicas para su estudio. Sin embargo, existen algunos ensayos que se pueden considerar como comunes a cualquier estudio. El estudio de la biocompatibilidad se podrá efectuar mediante la realización de ensayos *in vitro* e *in vivo*. Algunos de estos ensayos están estandarizados por organismos como la American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.) en Estados Unidos, o la Unión Europea [ISO 10993/EN-30993]. Sin embargo, ni los ensayos *in vitro* ni los experimentos simplificados *in vivo* pueden ser suficientes para descubrir toda la gama de efectos no deseables que pueda provocar el implante en los pacientes.

Existen tanto características físico-químicas como del comportamiento biológico del material que se estudian sistemáticamente en la evaluación de su biocompatibilidad. Un inventario no exhaustivo de estos parámetros críticos incluye la toxicidad, la composición química, la mojabilidad, la energía superficial, el tamaño, la forma, la relación peso/superficie (peso específico), la textura de la superficie, las cargas superficiales, las proteínas adsorbidas en la superficie, la solubilidad, la porosidad, el tamaño de los poros, la velocidad de degradación, y los productos de degradación.

Son las interacciones iniciales entre la superficie del biomaterial y el entorno biológico, la degradación y corrosión del material, la respuesta biológica local y sistémica, los fenómenos que se toman en cuenta en el estudio de la biocompatibilidad.

Varios libros relativos a la ciencia de los biomateriales están a disposición en la literatura para tener una más amplia, detallada y completa comprensión de los materiales utilizados en el campo biomédico [Bla99b]; [Par92]; [Pgp97]; [Rhs04]; [Wis00].

1.4 Las aleaciones con memoria de forma

1.4.1 Introducción

En el principio de los años sesenta, Buehler et al. [Bgw63]; [Bwa67] del U.S. Naval Ordnance Laboratory descubrieron que aleaciones equiatómicas de NiTi exhibían propiedades interesantes de memoria de forma. Desde entonces, estas aleaciones denominadas Nitinol (NiTi Naval Ordnance Laboratory) se han estudiado intensivamente.

El uso de estos materiales en posibles aplicaciones médicas se reportó por primera vez en los años setenta. A principio de los años ochenta se habló más concretamente de algunas aplicaciones ortopédicas y de ortodoncia. Sin embargo, es sólo a partir de los años noventa que se comercializaron extensivamente stents de NiTi. Hoy en día, este material se está usando en un amplio abanico de aplicaciones biomédicas.

1.4.2 Definiciones

Las propiedades de memoria de forma y de superelasticidad están asociadas a una transformación de fase en estado sólido, la transformación martensítica termoelástica.

Se utiliza el término de austenita, o fase beta (β), para la fase madre, estable a altas temperaturas, y el término de martensita, para la fase que proviene de la austenita por una transformación martensítica. La martensita es también la fase estable a “bajas” temperaturas.

Las temperaturas de transformación de una AMF son a menudo utilizadas para caracterizar el material. Las temperaturas M_s y M_f (*Martensite start* y *Martensite finish*) se refieren respectivamente a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación en martensita, y las temperaturas A_s y A_f (*Austenite start* y *Austenite finish*) a las temperaturas de inicio y fin de la transformación en austenita.

Concretamente, M_s es la temperatura a la que, enfriando desde altas temperaturas donde la fase austenítica es la fase estable, la martensita empieza a ser más estable. Entre M_s y M_f hay coexistencia de las dos fases y, por debajo de M_f , sólo habrá martensita. Similarmente las temperaturas A_s y A_f se definen respecto a la fase austenítica y calentando a partir de la martensita.

En otras palabras, si se deforma un material que presenta memoria de forma por debajo de M_f , este mismo material será capaz de volver a su forma inicial por un simple calentamiento por encima de A_f (detallado ampliamente en el apartado 1.4.4.3).

1.4.3 Transformación martensítica termoelástica

En las AMF se puede detener el movimiento de la interfaz martensita-austenita manteniendo la temperatura constante. También, disminuyendo de nuevo la temperatura, la interfase vuelve a avanzar. Estas características son las de una transformación martensítica termoelástica y permiten a la deformación que está asociada a la transformación martensítica ser reversible. Es la reversibilidad de dicha deformación que es al origen del efecto memoria de forma.

La transformación martensítica de los materiales con memoria de forma es termoelástica por varias razones. Primero, los materiales con memoria de forma tienen una pequeña histéresis térmica (las temperaturas de transformación difieren según estemos calentando o enfriando), del orden de unos 20-40°C, que está asociada con la transformación martensítica, con lo cual es fácil revertir la transformación. Segundo, los límites de macla en las AMF son muy móviles. Y por fin, la transformación de la martensita en austenita se hace en las AMF por retroceso de la interfase en lugar de por nucleación y crecimiento.

1.4.3.1. Transformación en estado sólido sin difusión

La transformación martensítica termoelástica es una transformación en estado sólido sin fenómenos de difusión. No se requiere un movimiento a largo alcance de los átomos, sino que los átomos se redistribuyen conjuntamente en una red cristalina más estable. Es un desplazamiento colectivo y cooperativo, de pequeña distancia, de los átomos respecto a los parámetros de la red cristalina. No se cambia la composición química de la matriz, y como no hay migración de átomos, la evolución es en la mayor parte de los casos independiente del tiempo. Solamente depende de la temperatura.

La transformación de austenita a martensita es exotérmica.

1.4.3.2 Evolución cristalográfica durante la transformación

La transformación de la austenita en martensita se hace en dos etapas. En la primera etapa, la estructura evoluciona siguiendo un proceso de cizalladura (*figura 1.1*). Es importante destacar que para cada capa que se mueve en la intercara, el movimiento asociado de un átomo es muy pequeño (*figura 1.1.c*). En el caso real, los movimientos de cizalladura se ven completados por movimientos de vacantes.

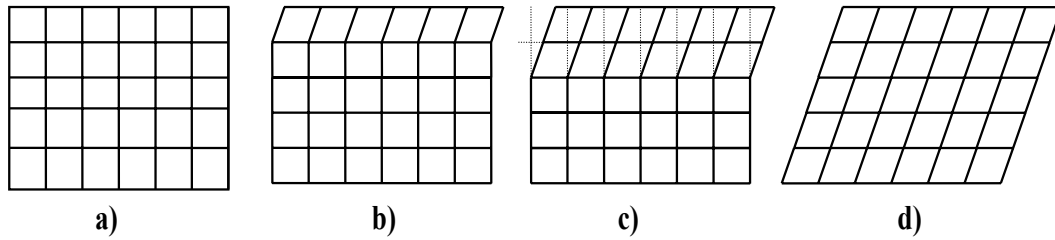


Figura 1.1: Primera etapa de la transformación martensítica, proceso de cizalladura. Progresión desde la estructura austenítica (a) hasta una estructura completamente martensítica (d).

Como resultado de esta primera etapa de transformación, se obtiene una nueva estructura con una forma distinta de la de la fase madre. Así que para minimizar la energía en este nuevo estado, toda la forma de la nueva fase o también la austenita circundante, tienen que alterarse para acomodar la nueva estructura. Para que esta transformación sea reversible, esta acomodación se hace por un mecanismo de maclado (*figura 1.2*).

Un límite de macla se puede ver, desde el punto de vista cristalográfico, como un plano-espejo, es decir que los átomos situados sobre un límite de macla pueden ver el mismo número y tipo de enlaces en ambos lados del límite. Las maclas pueden formarse según distintas direcciones de cizalladura. La martensita asociada a una dirección específica se llama una variante.

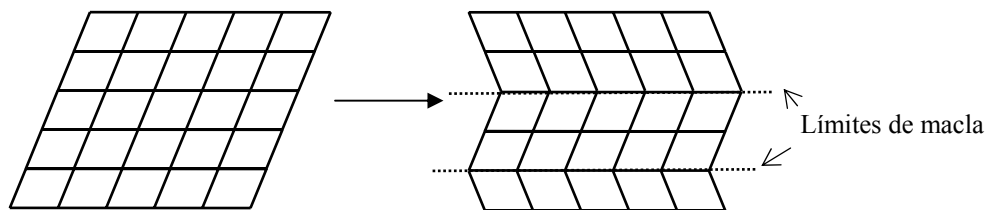


Figura 1.2: Segunda etapa de la transformación martensítica termoelástica, proceso de maclado. En este caso, existen dos variantes de martensita.

1.4.4 Propiedades termomecánicas

1.4.4.1 Martensita inducida por tensión

La formación de martensita es un proceso termoelástico, lo que significa que un incremento en el descenso de la temperatura entre M_s y M_f implica el crecimiento de las placas de martensita que existían y la nucleación de nuevas. En el sentido contrario, cuando la temperatura aumenta, las placas recién nucleadas desaparecen y las otras decrecen poco a poco, revirtiendo todas en fase austenita.

Un descenso en temperatura equivale a un incremento en tensión: ambos estabilizan la martensita. Es decir que bajo tensión nula, la martensita se forma al enfriar por debajo de M_s . Sin embargo, si le aplicamos una carga, la martensita puede formarse por encima de M_s . En este caso, la martensita que se forma se llama martensita inducida por tensión (MIT). La temperatura máxima de formación de la MIT es M_d .

1.4.4.2 Superelasticidad

La superelasticidad ocurre en el rango de temperaturas que va desde A_s hasta M_d (*figura 1.3*). En este rango de temperaturas, la martensita puede llegar a ser estable al aplicar una cierta tensión, pero vuelve a ser inestable al dejar de aplicar la tensión. A una temperatura mayor a M_d , si se aplica una tensión a una AMF, ya no se induce martensita sino que se deforma plásticamente el material.

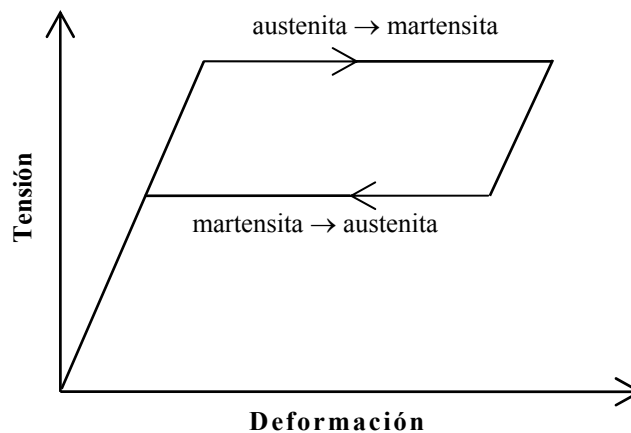


Figura 1.3: Curva tensión-deformación característica de una AMF en los rangos de temperatura en los que se puede esperar superelasticidad ideal.

La meseta superior corresponde a la formación de MIT mientras que en la meseta inferior la MIT deviene inestable y se transforma en austenita. Las tensiones de formación y de transformación de la martensita no son las mismas debido a la existencia de la histéresis transformacional.

La aplicación de una tensión provoca la formación de una sola variante de martensita, y consecuentemente implica una elongación del material. Hay un cambio de forma que no está autoacomodado por la formación de distintas variantes de martensita.

En el caso de una sola variante de martensita y de un monocristal, se puede obtener, por transformación martensítica en las AMF, deformaciones reversibles del orden del 10%, lo cual es mucho mayor a las deformaciones elásticas usuales de los metales (un 0.2%).

En general, cuando más de una variante está presente, la deformación global es más pequeña que en el caso de una sola variante aunque mucho mayor a las deformaciones elásticas usuales de los metales. Se pueden alcanzar valores de 3 a 8%.

Cuando la austenita es policristalina, la extensión de las placas de martensita es limitada por la presencia de los límites de grano. Además, la orientación de las placas en los granos se hace de manera más aleatoria, lo cual limita también la deformación máxima que podemos alcanzar por transformación martensítica. Respecto al monocristal de austenita, para el cual la deformación por transformación podía alcanzar un 10%, la deformación del policristal es limitada a un 8% para las aleaciones de Ni-Ti.

1.4.4.3 Efecto memoria de forma simple

El efecto memoria de forma simple (*figura 1.4*) resulta de un proceso termomecánico que consiste en:

(i) partir de un material en fase austenítica y enfriar el material hasta una temperatura por debajo de M_f , bajo una tensión nula. Esto provoca una transformación martensítica completa pero sin deformación macroscópica.

(ii) aplicar y dejar de aplicar una tensión al material en el estado martensítico. Se deforma plásticamente y de manera estable el material. Después de la descarga estamos en presencia de un estado totalmente martensítico y deformado respecto al estado inicial austenítico.

(iii) calentar el material hasta una temperatura mayor a A_f , bajo una tensión nula. Esta última secuencia da lugar a la transformación inversa de la martensita hacia austenita. Eso provoca una deformación inversa a la creada por la aplicación de la tensión. El material vuelve a su forma inicial.

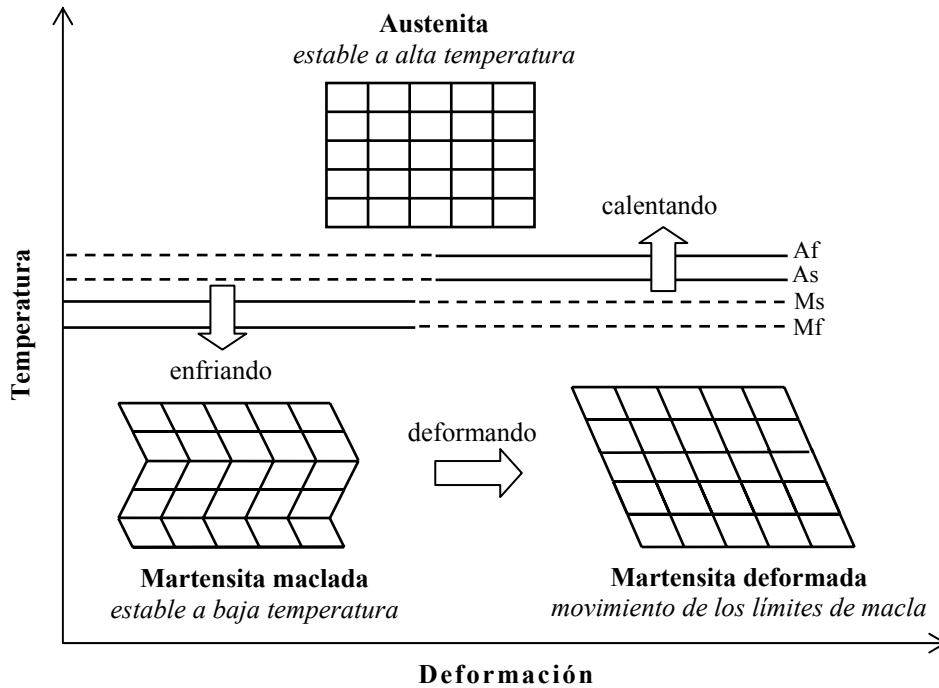


Figura 1.4: Esquema del principio de base del efecto memoria de forma simple.

Este fenómeno se llama efecto memoria de forma (EMF) simple porque el material sólo “recuerda” la forma que tiene en el estado austenítico, es decir que no habrá ningún otro cambio de forma enfriando por debajo de M_f . Además, es necesario deformar otra vez el material en el estado martensítico para reactivar el ciclo del EMF.

El EMF también tiene un origen geométrico que se basa en el hecho de que la martensita es generalmente una fase de menor simetría que la austenita. Consecuentemente, hay distintos caminos posibles para formar martensita a partir de austenita, mientras existe un sólo camino para volver a la estructura austenítica.

1.4.4.4 Efecto memoria de forma doble

El efecto memoria de forma doble se basa en la memorización tanto de la forma en caliente como de la forma en frío. En contraposición con el efecto memoria de forma simple, nunca es necesario aplicar unas fuerzas externas para pasar de una forma a otra. Los cambios de forma se hacen únicamente gracias a cambios de temperatura (*figura 1.5*).

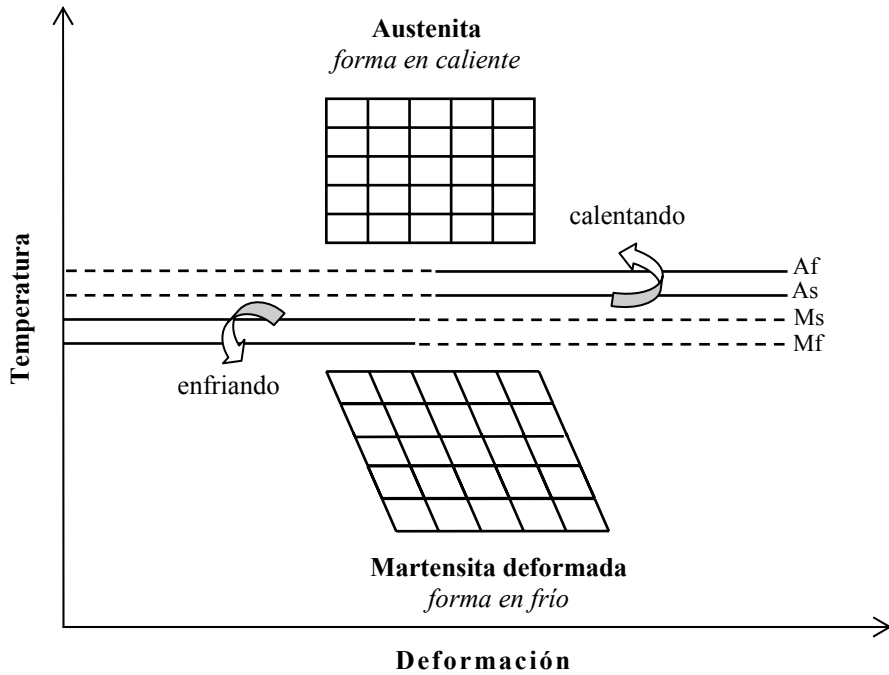


Figura 1.5: Esquema del principio de base del efecto memoria de forma doble.

El efecto memoria de forma doble no es una característica intrínseca de las aleaciones con memoria de forma, sino que se consigue a partir de diferentes tratamientos termomecánicos. Estos tratamientos, llamados de entrenamiento o de educación, consisten en la repetición de ciclos termomecánicos en fase austenítica que van creando una microestructura “orientada”. A esta microestructura está asociado un campo de tensiones internas, específico del tratamiento de educación aplicado al material. Este campo de tensiones internas orienta las variantes de martensita que se forman durante un enfriamiento sin aplicar tensión.

1.4.4.5 Capacidad de amortiguamiento

La amortiguación mecánica de los materiales es el resultado de una transformación irreversible de energía mecánica en energía térmica que se disipa.

Las aleaciones con memoria de forma están consideradas como uno de los materiales metálicos con mayor capacidad de amortiguamiento debido a que la fricción interna que presentan durante la transformación, y en fase martensítica, es muy elevada.

La disipación de energía es mayor o menor en función de la fase: en el estado austenítico es débil, mientras que en el estado martensítico es un poco mayor. Pero es durante la

transformación martensítica que el rozamiento interior es más importante, y está asociado con el movimiento de las intercaras entre austenita y martensita.

La utilización de las AMF para resolver problemas de amortiguación representa una de las mejores alternativas, puesto que estas aleaciones tienen simultáneamente un rozamiento interior elevado (como los polímeros) y un módulo de rigidez elevado (como los metales). Además, puesto que el rozamiento interior depende de la temperatura, se puede obtener para una misma estructura mecánica y mediante una variación de temperatura, una fuerte amortiguación en el estado martensítico y una amortiguación débil en el estado austenítico.

1.4.5 Aleaciones de Ni-Ti

1.4.5.1 Diagrama de fase

Las aleaciones con memoria de forma NiTi son compuestos intermetálicos basados en la composición equiatómica (50% atómico de Ti y de Ni). Estas aleaciones siguen presentando propiedades de memoria de forma en un rango aproximado de entre 49% hasta 52% atómico de Ni. Dependiendo de la historia termomecánica del material, este porcentaje puede aumentar un poco más.

Con referencia al diagrama de fase (*figuras 1.6 y 1.7*), este compuesto es la fase estable por debajo de la temperatura ambiente. Consecuentemente, los tratamientos de betatización y de temple no son necesarios para prevenir la descomposición en otras fases a temperaturas intermedias. Sin embargo, a temperaturas bajas, el rango estequiométrico de NiTi es muy estrecho, y consecuentemente, el material contiene, a menudo, precipitados de una segunda fase intermetálica.

Dentro del rango de composiciones en el cual el compuesto NiTi existe a temperatura ambiente, la temperatura M_s depende fuertemente de la composición química del material (*figuras 1.8 a y 1.8 b*).

La dependencia de M_s según la composición tiene importantes consecuencias prácticas. Un control de composición muy preciso es exigido cuando se funden las aleaciones. Dependiendo del valor de M_s requerido, el control necesario se sitúa entre una décima y una céntima del % atómico. Consecuentemente, para realizar el control de calidad, en la mayoría de los casos, se caracteriza la temperatura de transformación en lugar de la composición química.

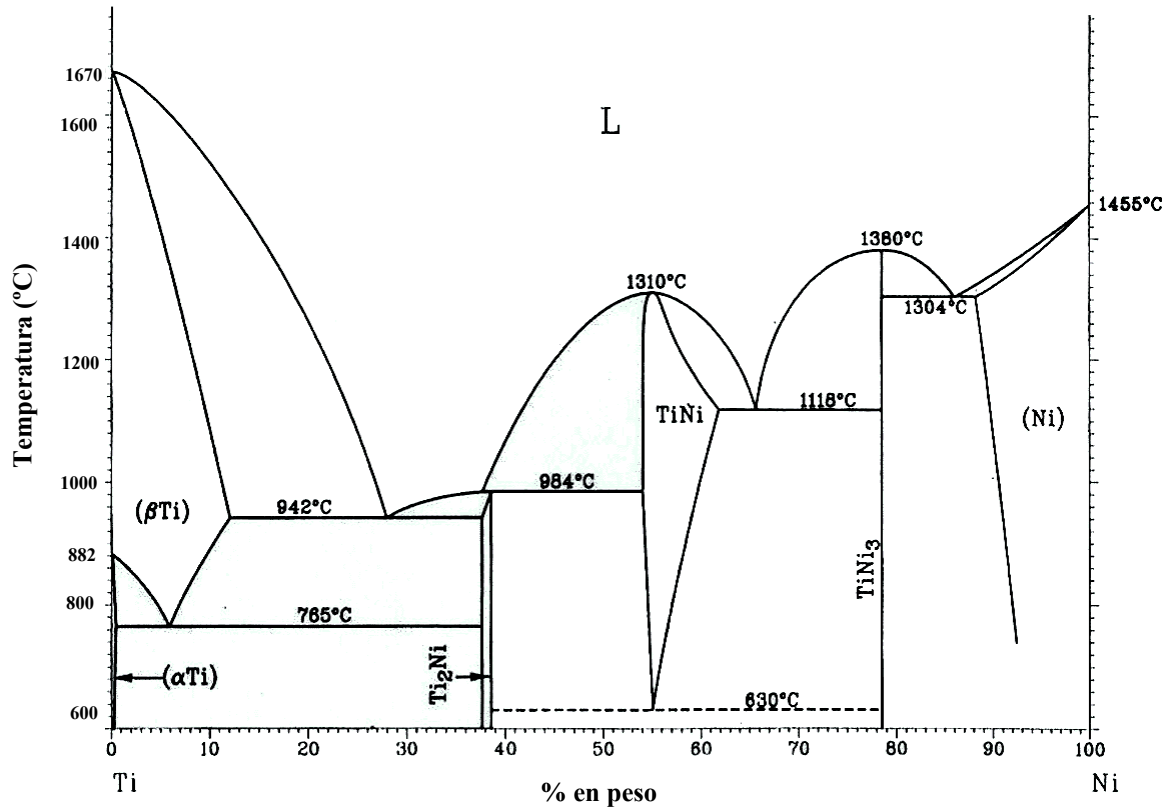


Figura 1.6: Diagrama de fase general de las aleaciones NiTi [Boh92].

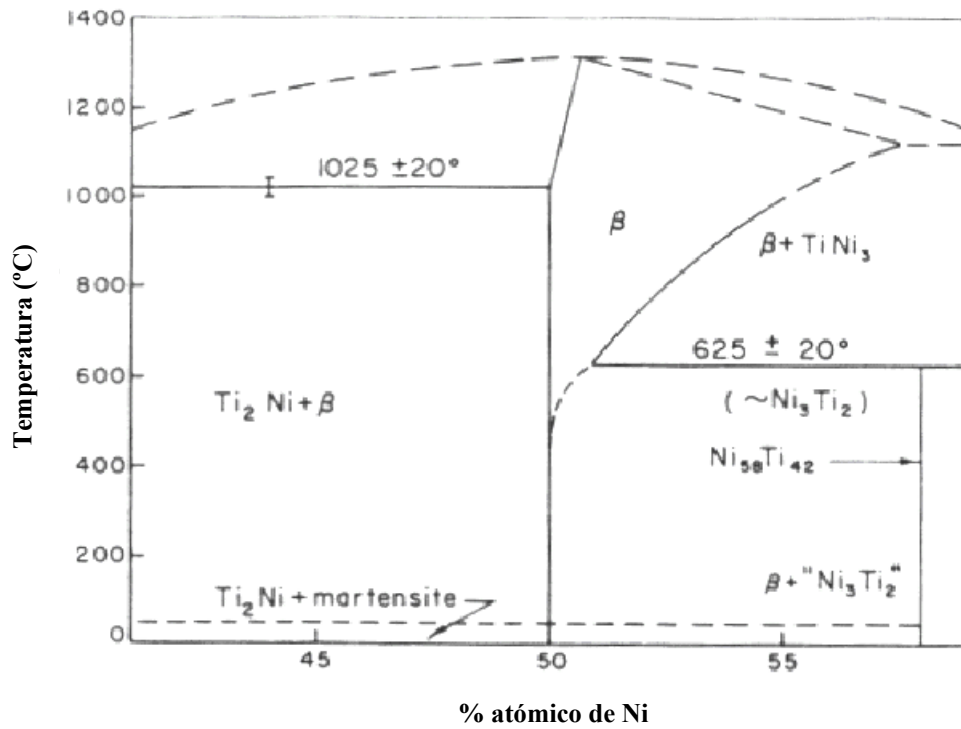
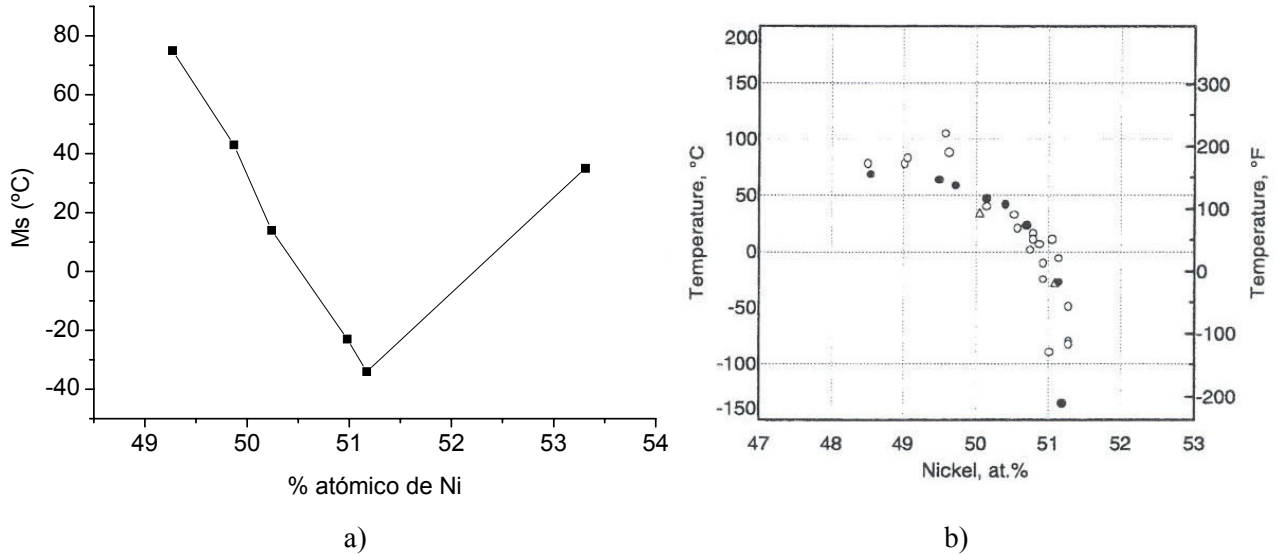


Figura 1.7: Diagrama de fase de las aleaciones NiTi centrado en las composiciones equiatómicas.



Figuras 1.8 a y 1.8 b: Curvas experimentales de la variación de Ms en función del contenido en Ni de aleaciones de NiTi [Cas03]; [Dpe94].

1.4.5.2 Estructura cristalográfica

La estructura cristalina característica de la fase austenítica en las AMF de NiTi se llama estructura B_2 y corresponde a una estructura cúbica centrada en el cuerpo, donde los átomos de Ni ocupan el centro de la red (en blanco en la *figura 1.9*), mientras que los átomos de Ti están alrededor (en negro en la *figura 1.9*).

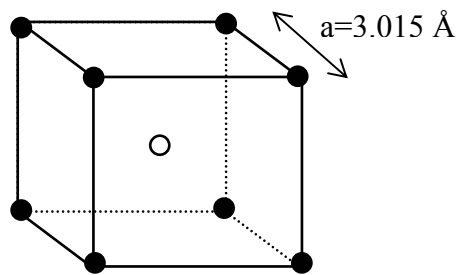


Figura 1.9: Estructura B_2 (también llamada estructura $CsCl$) característica de la austenita en las AMF NiTi [Dms90]; [Dpe94].

La estructura cristalina más común de la fase martensítica es una estructura compleja monoclínica, llamada $B19'$ (con $a = 2.889 \text{ \AA}$, $b = 4.120 \text{ \AA}$, $c = 4.622 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 96.8^\circ$).

1.4.5.3 Propiedades mecánicas

Las aleaciones con memoria de forma NiTi tienen un comportamiento mecánico distinto en función de la fase (*figura 1.10*).

La austenita es la fase más dura y resistente, mientras la fase martensítica es fácilmente deformable y más blanda, siempre y cuando no contengan precipitados que podrían incluso invertir este comportamiento.

En la *tabla 1.1*, se presenta un resumen de las propiedades mecánicas del NiTi en función de la fase.

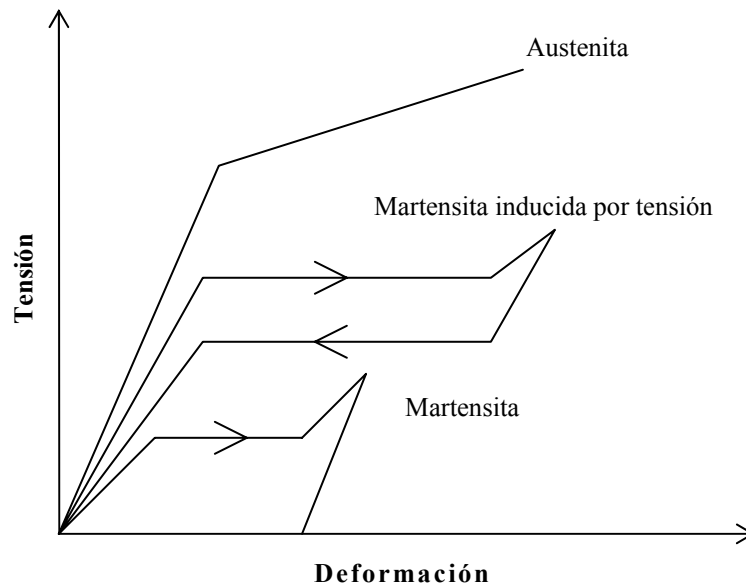


Figura 1.10: Esquemmatización de las curvas tensión-deformación en función de la fase en materiales con memoria de forma.

Tabla 1.1: Propiedades mecánicas de las aleaciones NiTi en función de la fase presente

	Austenita	Martensita
Resistencia máxima a tracción* (MPa)	800-1500	103-1100
Límite elástico* (MPa)	100-800	50-300
Módulo elástico (GPa)**	70-110	21-69

*[Ryh99]**[Dpe94]

Una de las ventajas del uso de NiTi en aplicaciones ortopédicas o dentales, en lugar de otro material metálico, sea acero inoxidable ($E=210$ GPa) o otra aleación de Ti ($E=110$ GPa), es su bajo módulo elástico, más cercano al módulo elástico del hueso ($E=15$ GPa). Esto permite disminuir el problema de apantallamiento de tensiones que provoca a menudo el aflojamiento del implante o de la prótesis y llega consecuentemente al fracaso del biomaterial.

Se puede consultar la obra de Duerig et al. [Dms90] para una amplia descripción del efecto memoria de forma, y de las aleaciones con memoria de forma y de sus características, particularmente de las aleaciones de NiTi.

1.4.5.4 Biocompatibilidad del NiTi

1.4.5.4.1 Liberación de iones

El principal inconveniente de las aleaciones de NiTi es su alto contenido en Ni. Al colocar o implantar este material en el cuerpo humano, se liberan iones Ni al medio exterior y a los tejidos circundantes. Aproximadamente un 4% de los hombres y un promedio de 15% de las mujeres son alérgicos al Ni. Además, muchos trabajos han denunciado los efectos negativos de los iones Ni sobre los tejidos vivos y algunos mecanismos biológicos. Estos efectos pueden ser desde una leve alergia del paciente hasta la formación de tumores.

Por esta razón, se están realizando muchos esfuerzos en la búsqueda de recubrimientos o tratamientos superficiales eficientes para disminuir al máximo la liberación de los iones Ni al medio exterior.

1.4.5.4.2 Citocompatibilidad

A pesar de que el Ni es un elemento que provoca reacciones de toxicidad y alergias importantes, muchos estudios han demostrado que el NiTi presenta una citocompatibilidad muy similar a la de los aceros inoxidable, y a veces incluso a la del Ti puro. Está aceptado que estos buenos resultados se deben a la presencia de una fina capa de óxido de Ti (TiO_2) en la superficie del NiTi, que limita la liberación de iones y protege el material de los fenómenos de corrosión.

Sin embargo, existen resultados contradictorios en la literatura, principalmente debido a las distintas condiciones experimentales. De hecho, dependiendo de la preparación superficial, del método de esterilización o del tipo de células (*in vitro*) o tejido/órgano (*in vivo*) y del individuo, la respuesta biológica puede tener grandes variaciones. Sin embargo, todavía no se sabe con

precisión cuáles son los parámetros críticos que influyen sobre esta respuesta, y por eso siguen existiendo reticencias en la utilización del NiTi como biomaterial.

Por esta razón es interesante estudiar las correlaciones entre las propiedades físico-químicas de las superficies y la respuesta biológica, con el fin de diseñar las superficies óptimas para una aplicación dada.

1.4.5.4.3 Trombogénesis

La utilización del NiTi en aplicaciones en las cuales el material está constantemente en contacto con la sangre, como en el caso de los stents cardiovasculares, es problemático ya que es un material trombogénico. Estos stents se introducen en las arterias para mantenerlas abiertas y permitir el paso de la sangre. A pesar de que se hayan utilizado y se siguen utilizando stents de NiTi con mucho éxito, existen casos en los cuales se han observado la formación de trombos. Estos coágulos de sangre van, poco a poco, dificultando el paso de la sangre hasta impedirlo, pudiendo provocar la muerte del paciente.

En la actualidad existen algunas estrategias para impedir la formación de trombos, como la incorporación de heparina (polisacárido especialmente concentrado en los tejidos circundantes de los pulmones e hígado que tiene la capacidad de evitar la formación de coágulos sanguíneos) en la pared interna de los stents. Desgraciadamente, estas soluciones no funcionan a largo plazo, ya que, entre otras cosas, con el paso del tiempo la heparina desaparece de la superficie de los stents, y consecuentemente, vuelven a formarse los trombos. Además, este tipo de solución implica un seguimiento muy estricto de los pacientes ya que pueden existir riesgos de hemorragia.

También, se diseñaron stents recubiertos internamente con teflón o Dacron (poliéster), pero se observaron severas complicaciones en muchos casos.

Hoy en día, se está buscando con muchos intereses un tratamiento eficiente de las superficies de NiTi para evitar la formación de estos trombos con consecuencias irreparables.

1.4.5.4.4 Resistencia a la corrosión

Dentro de las series galvánicas, la familia de las aleaciones base NiTi es ligeramente más noble que el acero inoxidable 316, y tiene un comportamiento a la corrosión similar.

Su excelente resistencia a la corrosión es debida a una delgada capa de óxido de titanio que pasiva al material. Esta capa es muy estable y hace que las aleaciones NiTi sean muy resistentes a muchos tipos de ataque. Sin embargo, bajo condiciones muy agresivas, como las que se

encuentran en soluciones de cloruros muy ácidas, esta capa puede romperse. Además, algunos trabajos han demostrado que el proceso de repasivación, es decir de formación de una nueva capa de óxido, en estos materiales era lento y difícil.

Dependiendo del lugar de implantación, un biomaterial puede estar expuesto a condiciones severas de corrosión (alto contenido iónico de los fluidos biológicos, temperatura de 37°C y condiciones de pH variables), y como consecuencia puede liberar una gran cantidad de iones al medio.

Por esto, es interesante desarrollar tratamientos de superficie que puedan mejorar sustancialmente la resistencia a la corrosión de las aleaciones NiTi.

1.4.5.5 Aplicaciones de las aleaciones de NiTi

1.4.5.5.1 Aplicaciones actuales

Controlando las temperaturas de transformación de las aleaciones NiTi se pueden diseñar dispositivos médicos que puedan cumplir distintas funciones, y que se basan en una u otra de las propiedades del material: la memoria de forma, la superelasticidad o la gran capacidad de amortiguamiento del material.

En la actualidad existen muchas aplicaciones biomédicas que usan este material con éxito [Bmy00]; [Sha96]. A continuación, se presenta una lista no exhaustiva de estas aplicaciones.

Dispositivos con memoria de forma

Hoy en día se están usando las aleaciones de NiTi con memoria de forma en los campos de:

- cirugía vascular para tratar aneurismas arteriales o enfermedades de oclusiones arteriales (stents)
- gastroenterología para paliar obstrucciones de esófago o de recto (stents)
- urología para remover piedras del riñón ubicadas en la uretra, o evitar la obstrucción subvejigal (stents) por causa de un tumor prostático
- ortopedia para consolidar fracturas diversas (grapas y placas de osteosíntesis) o para mantener separadas las vértebras (espaciadores)

Dispositivos superelásticos

También existen ejemplos de aplicaciones en el campo biomédico, donde la capacidad del NiTi superelástico para producir una fuerza constante a lo largo de una gran distancia se aprovecha para mover y reposicionar adecuadamente dientes (alambres correctores de ortodoncia) o para alargar o formar nuevo hueso (distractor osteogénico).

Dispositivos con capacidad de amortiguamiento

En el campo biomédico, no existe hoy en día ninguna aplicación que use exclusivamente la capacidad de amortiguamiento del NiTi. Sin embargo, algunos de los ejemplos de dispositivos citados anteriormente, tales como los separadores de vértebras o las grapas, también aprovechan de una cierta manera esta propiedad. Debido a la transformación martensítica termoelástica, son capaces de absorber una gran cantidad de energía cuando están sometidos a carga.

1.4.5.5.2 Aplicaciones potenciales

Entre las posibles aplicaciones que se pueden poner en práctica en un futuro estarían aquellas que aprovechan la gran capacidad de amortiguamiento de las aleaciones NiTi, como por ejemplo una prótesis de rótula, o una raíz de diente artificial o parte de un implante dental. También, aplicaciones en las cuales se usaría NiTi bioactivo, como dispositivos con memoria de forma que también acelerasen la osteointegración, como sería un implante dental yuxtaóseo.

En resumen, por sus propiedades únicas de memoria de forma, conjuntamente con adecuadas propiedades mecánicas y buenas propiedades de biocompatibilidad, el uso del NiTi como biomaterial es hoy en día expandido.

Sin embargo, investigaciones suplementarias son necesarias para minimizar el riesgo que presenta la liberación de Ni al medio, y mejorar la resistencia a la corrosión del material.

1.5 Trabajo preliminar de obtención y caracterización del material base de estudio

1.5.1 Introducción

Para que las aleaciones de NiTi presenten propiedades de memoria de forma hace falta que su contenido en Ni esté comprendido entre un 49 y un 52% atómico. Al variar este contenido, las aleaciones se pueden encontrar en fases distintas.

En este trabajo, se trabajó con aleaciones quasi equiatómicas y de distintas fases.

La influencia del contenido en Ni para una misma fase, o de la misma fase sobre las propiedades físico-químicas o biológicas del material se evaluará a lo largo de los diferentes capítulos que vendrán a continuación.

1.5.2 Obtención de las aleaciones de NiTi

Las aleaciones de NiTi estudiadas fueron fabricadas a partir de piezas de Ti y Ni puros. Se fundieron y colaron tres veces seguidas, para asegurar una mezcla adecuada, dentro de un horno de arco con atmósfera controlada de argón (*figura 1.11*).

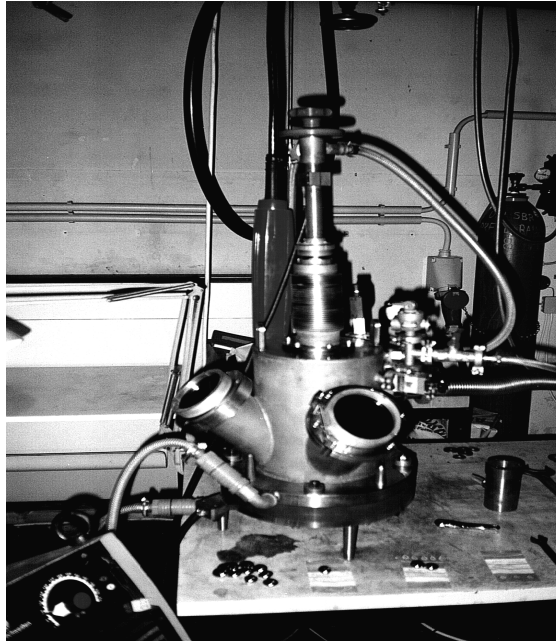


Figura 1.11: Horno de arco en el cual se fabricaron las distintas aleaciones de NiTi estudiadas.

Se obtuvieron cilindros de NiTi de distintas composiciones y fases (*figura 1.12*).

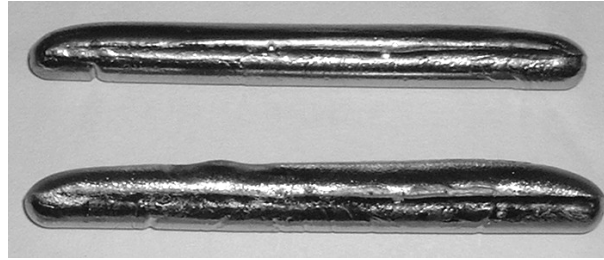


Figura 1.12: Cilindros de NiTi obtenidos por colada en atmósfera controlada.

A continuación, estos cilindros de NiTi sufrieron un tratamiento de homogeneización a 1100°C en atmósfera de argón, con una rampa de calentamiento de 3 horas, durante 6 horas, seguido de un enfriamiento lento, en atmósfera de argón.

Finalmente, para estabilizar la fase β a temperatura ambiente y las propiedades de memoria de forma, se llevaron los cilindros a 800°C durante 10 minutos. Se templaron en agua fría y se recocieron a 500°C durante una hora, con enfriamiento al aire.

1.5.3 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

1.5.3.1 Introducción

La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) es uno de los métodos más comúnmente utilizado para la caracterización de las aleaciones con memoria de forma.

Ya que la diferencia de composición química entre una aleación y otra puede ser tan pequeña como un décimo de porcentaje atómico, y esto es difícil de determinar con precisión, se prefiere caracterizar las distintas aleaciones en función de sus temperaturas de transformación.

La DSC además de permitir una obtención directa de las temperaturas de transformación, permite la medición de los valores de las energías asociadas a estas transformaciones.

1.5.3.2 Condiciones experimentales

Para una caracterización completa del material, una medida de DSC consiste generalmente en una etapa de calentamiento y otra de enfriamiento. Estas dos etapas juntas forman un ciclo. Se realizan generalmente dos ciclos y se determinan las temperaturas de transformación a partir del segundo ciclo. Esto es así para asegurarse de que los picos observados corresponden, efectivamente, a transformaciones características del material, y no a la evaporación del agua o de otras sustancias contenidas en el material. Estos fenómenos tienen lugar durante el primer ciclo.

El equipo 2920 Modulated DSC (TA Instruments) se calibró con una muestra de Indio puro a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Se determinaron las temperaturas de transformación de las distintas aleaciones estudiadas a partir del termograma correspondiente (*figura 1.13*), obtenido en el segundo ciclo, con velocidades de calentamiento entre -30°C y 160°C de 10°C/min, y velocidad de enfriamiento de 2°C/min, dejando estabilizarse el material a una temperatura constante entre cada etapa durante 5 minutos.

El sistema de enfriamiento utilizado en las medidas de DSC del presente trabajo es por fluido refrigerante (nevera) y no por nitrógeno líquido. Por esta razón, no fue posible enfriar las muestras a una velocidad de 10°C/min y conservar una línea base plana. En consecuencia, se eligieron distintas velocidades para el calentamiento y enfriamiento de las aleaciones, para aumentar la precisión de la determinación de las temperaturas de transformación y las entalpías.

En el caso de las aleaciones AMF estudiadas, la transformación directa desde austenita hasta martensita se ve reflejada en el termograma obtenido por un pico exotérmico, y la transformación inversa, por un pico endotérmico (*figure 1.13*).

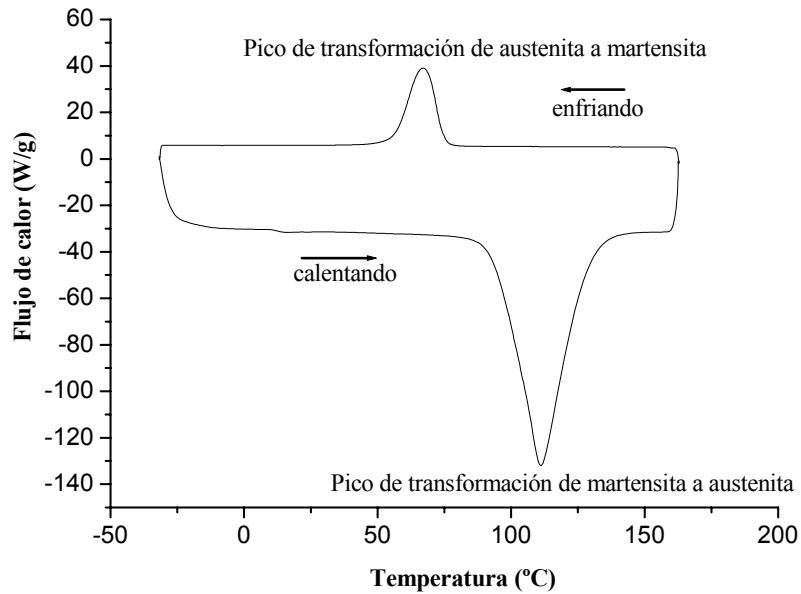


Figura 1.13: Ejemplo de un termograma obtenido por DSC de una aleación de NiTi con memoria de forma.

La determinación de las temperaturas de transformación a partir de los termogramas obtenidos se lleva a cabo con un software apropiado.

Todas las temperaturas de transformación se definen como los puntos de inflexión entre la línea base y el principio o el fin de los picos de transformación (*figura 1.14*).

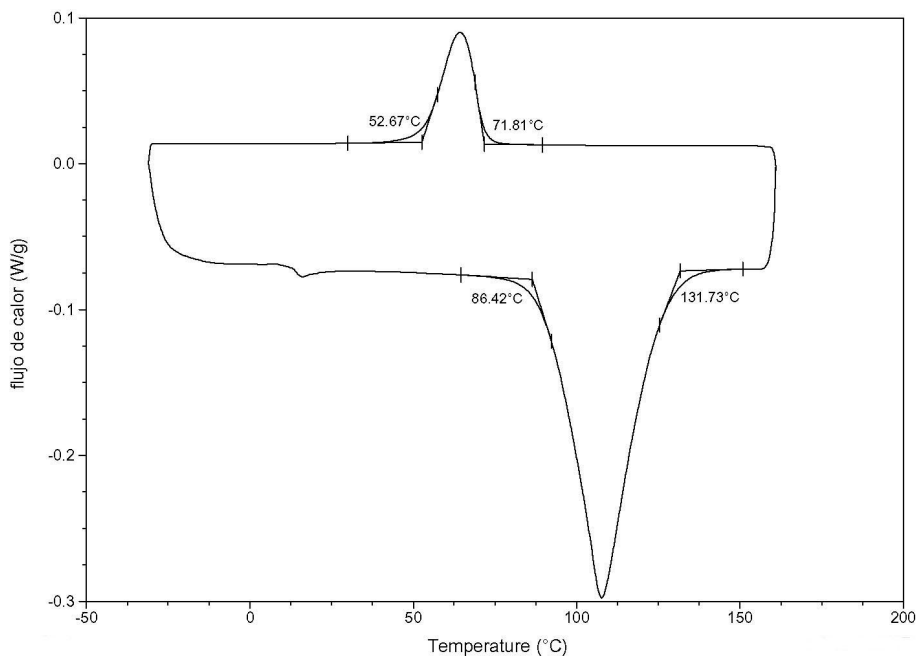


Figura 1.14: Termograma de una AMF de NiTi con sus temperaturas de transformación, determinadas con un software apropiado.

Los valores de entalpía de transformación se calculan también con el mismo *software*. Los puntos de inicio y fin de cada pico corresponden a las temperaturas de transformación determinadas previamente, y se utiliza en la mayoría de los casos un ajuste con base lineal. Haciendo una integración del área debajo de cada pico de transformación se obtiene el valor absoluto del flujo de calor. Luego dividiendo este valor por la velocidad de enfriamiento o calentamiento, y multiplicando por una constante de calibración, se obtiene el valor del calor específico C_p del material (*ecuación 1.1*)

$$C_p = (E \cdot H \cdot 60) / (H_r \cdot m) \quad \text{ecuación 1.1}$$

Siendo C_p el calor específico (J/g.°C), E la constante de calibración (sin dimensión), H el flujo de calor (J/min), H_r la velocidad de calentamiento o enfriamiento (°C/min) y m la masa de la muestra (g).

Finalmente, la entalpía de la transformación (J/g) se calcula según la siguiente relación:

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \quad \text{ecuación 1.2}$$

siendo ΔT (en °C) la diferencia entre M_s y M_f , o A_s y A_f según el caso.

En el caso de los materiales con memoria de forma la entalpía de los picos exotérmicos debe de ser igual a la entalpía de los picos endotérmicos, ya que las transformaciones son reversibles. Excepto para las aleaciones con fase R, con las que durante el enfriamiento aparece un pico adicional por efecto de la transformación de esta fase, un solo pico de cada aparece en el termograma, de manera que la energía de transformación de la fase β a martensita es igual a la energía de la transformación inversa.

De acuerdo con esta ecuación, y dado que las velocidades de calentamiento y enfriamiento utilizadas en el estudio son diferentes, los picos exotérmicos y endotérmicos de los termogramas no son del mismo tamaño (*figura 1.14*), sin embargo los valores de entalpía correspondientes son idénticos.

1.5.4 Temperaturas de transformación de las aleaciones de NiTi estudiadas

La mayoría de aleaciones de NiTi estudiadas en el presente trabajo están en fase martensítica, con excepción de la aleación Ale27, que es de fase austenítica (*tabla 1.2*).

A pesar de que las temperaturas de transformación de las aleaciones están relacionadas directamente con su composición química, es difícil determinar con precisión el porcentaje

atómico de Ni de cada una de ellas. El método más habitual para determinar la composición química de las aleaciones es el ICP (*Inductive Coupled Plasma*) en masa, que se basa en el análisis del metal después de ser disuelto en una solución ácida (mezcla de HF y HNO₃ a 90°C). A pesar de que este método es muy preciso para detectar elementos a nivel de trazas, no lo es para cuantificar especies mayoritarias. La cuantificación del Ni por este método da valores con una desviación estándar de hasta 0.9, muy superior a la precisión de décimas de % requerida para caracterizar las aleaciones de NiTi.

En el Materials Properties Handbook de la ASM [Dpe94], se muestra una tabla donde están relacionadas las temperaturas de transformación y la composición química de la aleación (*tabla 1.3*). Se observa que para una misma composición y una misma técnica de determinación de las temperaturas, las temperaturas de transformación varían de manera significativa según los autores.

Tabla 1.2: Temperaturas y entalpías de transformación de las aleaciones estudiadas, ordenadas de mayor a menor M_s . Se nombraron cada una de las aleaciones como Ale (de aleación) seguido de un número arbitrario.

Aleaciones	Temperatura ($\pm 2^\circ\text{C}$)				Entalpia (± 2 J/g)	Histerésis (A_f-M_s)	Fase a T_{amb}^*
	M_s	M_f	A_s	A_f			
Ale 31	80	54,1	88,4	139,1	36	59	Martensita
Ale 1	72,4	54,6	87,7	130,4	25	58	Martensita
Ale 15	62,1	48,3	74,6	103,3	24	41	Martensita
Ale 2	57,7	40,4	70	112,8	27	55	Martensita
Ale 12	56	38,3	70,8	115,1	26,2	59	Martensita
Ale 3	51	34	63,5	106	25	55	Martensita
Ale 28	41,6	15,4	51,3	84,8	25,5	43	Martensita+ β^{**}
Ale 27	10,9	6	8,9	20,8	5,5	10	β

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

**A 37°C, temperatura fisiológica, esta aleación es de fase martensita con restos de fase austenita.

De manera similar, se podrían clasificar las aleaciones estudiadas en el presente trabajo, basándose en resultados de otros investigadores de nuestro grupo [Cas03] (*figura 1.8 a*), que relacionan la temperatura M_s con el % atómico de Ni (*tabla 1.4*). En este caso, la M_s y el % atómico de Ni se determinaron por DSC e ICP en masa, respectivamente.

Sin embargo, por las razones expuestas anteriormente, en todos los capítulos de esta tesis doctoral siempre se ha preferido referirse a las aleaciones de NiTi en función de su M_s .

Tabla 1.3: Composición química de aleaciones de NiTi en función de sus temperaturas de transformación, según varios autores que utilizaron distintas técnicas de caracterización. Adaptado de [Dpe94].

Autor	Composición en %at. Ni	Temperatura (°C)				Técnica
		M_s	M_f	A_s	A_f	
(1)	46.6	57	12	81	117	Dilatometría
	47.6	37	18	79	134	
	49.6	33	13	75	114	
	50.2	-51	30	33	32	
	51	-136	-178	0	-94	
	51.5	-4	-38	-12	46	
	52.8	28	-14	44	278	
(2)	49.4	57	5	63	106	Dilatometría
	49.7	20	-20	39	77	
	50.4	-30	-53	-12	0	
(3)	49.7	45	...	67	...	Análisis térmica diferencial
	50	44	...	120	...	
	50.1	10	...	52	...	
	50.5	-9,-29	-29		21	
(4)	51	20-25	...	60	...	Prop. eléctricas, magnéticas
(5)	48.1	100	60	123	140	Resistividad eléctrica
	48.6	101	74	178	153	
	49	66	16	56	93	
	49.5	47	19	53	80	
	50.5	5	-31	8	44	
	51.0	-52	-85	-39	-34	

De cada una de estas aleaciones, se pudo obtener un número limitado de muestras. Es este parámetro limitante de la cantidad de material disponible que explica la utilización de una o más de estas aleaciones dependiendo del tipo de experimento.

En cualquier caso, siempre que fue posible, se justificó que la elección de una aleación determinada para un tipo de experimento no tenía influencia con respecto a los resultados obtenidos. Y, en el caso contrario, siempre se discutirá esta influencia sobre los resultados.

Tabla 1.4: Correspondencia entre la temperatura M_s de las aleaciones estudiadas y su contenido aproximado en Ni. Aleaciones ordenadas de menor a mayor contenido en Ni.

Aleación	Temperatura M_s (°C)	Contenido en Ni (% atómico)*
Ale 31	80	± 49
Ale 1	71.8	$\pm < 49.5$
Ale 15	60	49.5
Ale 2	57.7	$\pm > 49.5$ (< Ale12)
Ale 12	56	$\pm > 49.5$
Ale 3	51	Entre 49.5 y 50
Ale 28	41.6	$\pm < 50$
Ale 27	10.9	$\pm < 50.5$

* $\pm <$: menor y cercano a ; $\pm >$: mayor y cercano a

1.5.5 Preparación de superficie de las muestras de NiTi

Después de los tratamientos térmicos, a partir de los cilindros de las distintas aleaciones de NiTi, se hicieron mecanizar discos de 8 mm de diámetro y 2 mm de espesor aproximadamente.

Cada una de estas muestras se desbastó con discos abrasivos de carburos de silicio (SiC), con refrigeración con agua, desde P400 hasta P1200 (según la nomenclatura europea FEPA). Finalmente, se pulieron las muestras con partículas de alúmina de 1 μm hasta conseguir una superficie especular.

Todas las muestras se limpiaron en baños sucesivos de agua destilada y acetona durante 15 minutos, y se secaron al aire antes de ser utilizadas.

En los capítulos siguientes, todas las muestras utilizadas en los experimentos fueron preparadas según esta misma metodología. En el caso de que las muestras hayan sufrido un tratamiento posterior, estará indicado en el apartado de Materiales del capítulo en cuestión.

