



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

VICERRECTORÍA EJECUTIVA

SISTEMA UNIVERSITARIO DE BIBLIOTECAS

Biblioteca Digital

La presente tesis es publicada a texto completo en virtud de que el autor ha dado su autorización por escrito para la incorporación del documento a la Biblioteca Digital y al Repositorio Institucional de la Universidad de Guadalajara, esto sin sufrir menoscabo sobre sus derechos como autor de la obra y los usos que posteriormente quiera darle a la misma.

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

**CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**



**“Propiedades superelásticas, tribológicas y de resistencia
a la corrosión de aleaciones NiTi-Ta con Ta menor a 5%
atómico”**

**TESINA PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA

M. EN C. DE MATERIALES MANUEL ALEJANDRO GODÍNEZ MADERA

DIRECTOR DE TESIS

DR. OMAR JIMÉNEZ ALEMÁN

ASESORES

DR. MARTÍN FLORES MARTÍNEZ

DR. MARCO AURELIO GONZÁLEZ ALBARRÁN

DR. DAVID ISRAEL BRAVO BARCENAS

GUADALAJARA, JALISCO. JULIO 2022



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
SECRETARÍA ACADÉMICA
COORDINACIÓN DE PROGRAMAS DOCENTES

CUCEI/CPDOC/0062/2021

M. en C. Manuel Alejandro Godínez Madera
Presente

Por medio de la presente me permito comunicarle que fue aceptado por la Junta Académica correspondiente, el tema de tesis solicitado a esta Coordinación el día 25 de enero de 2021, bajo el título:

“Propiedades superelásticas, tribológicas, de corrosión y tribocorrosión de aleaciones NiTi-Ta con Ta menor a 5 % atómico”

mismo que usted desarrollará, con objeto de dar lugar a los trámites conducentes a la obtención de grado de:

Doctor en Ciencia de Materiales

Así mismo le comunico que para el desarrollo de la citada tesis le ha sido designado como **Director** al **Dr. Omar Jiménez Alemán** y como **Asesores** al **Dr. Martín Flores Martínez**, al **Dr. Marco Aurelio González Albarrán** y al **Dr. David Israel Bravo Bárcenas**.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
“Piensa y Trabaja”

“Año del legado de Fray Antonio Alcalde en Guadalajara”

Guadalajara, Jal., 25 de enero de 2021

Dr. Luis Guillermo Guerrero Ramírez
Coordinador de Programas Docentes

Registro 002/2021

LGGR/sijo

Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq Calzada Olímpica, C.P. 44430.
Guadalajara, Jalisco, México. Tels. [+52] (33) 1378 5900. Ext. 27456
www.cucei.udg.mx



M. en C. Manuel Alejandro Godínez Madera
Presente

Por medio del presente hago de su conocimiento que es de aceptarse el cambio de título de tesis:

“Propiedades superelásticas, tribológicas, de corrosión y tribocorrosión de aleaciones NiTi-Ta con Ta menor a 5 % atómico”

mismo que solicitó la Junta Académica del Doctorado en Ciencias de Materiales y que será cambiado al de:

“Propiedades superelásticas, tribológicas y de resistencia a la corrosión de aleaciones NiTi-Ta con Ta menor a 5 % atómico”

y que usted desarrollará para la obtención del grado de **Doctor en Ciencia de Materiales**.

Sin otro particular de momento aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

“Piensa y Trabaja”

“Año del legado de Fray Antonio Alcalde en Guadalajara”

Guadalajara, Jal., 16 de diciembre de 2021

Dr. Luis Guillermo Guerrero Ramírez
Coordinador de Programas Docentes

CENTRO UNIVERSITARIO DE
CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
COORDINACIÓN
DE PROGRAMAS
DOCENTES



Registro 0192/2021

c.c.p. Archivo

LGGR/sijo

DR. LUIS GUILLERMO GUERRERO RAMÍREZ
COORDINADOR DE PROGRAMAS DOCENTES
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
P R E S E N T E,

Atención: Junta Académica,
Doctorado en Ciencia de Materiales
Asunto: Autorización de Tesis

Por este conducto hacemos de su conocimiento que el trabajo de tesis, titulado: **“Propiedades superelásticas, tribológicas y de resistencia a la corrosión de aleaciones NiTi-Ta con Ta menor a 5 % atómico”**, presentado por el M. en C. MANUEL ALEJANDRO GODÍNEZ MADERA (código 218900068), ha sido revisado por los aquí firmantes.

Documento cuya versión actual, consideramos cumple con los requerimientos para su presentación, a fin de optar por el grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Sin otro particular, agradecemos su atención y le enviamos un cordial saludo.

Guadalajara Jalisco, 30 de junio de 2022.

Atentamente



Dr. Omar Jiménez Alemán
Director de Tesis



Dr. Eduardo Rodríguez de Anda
Lector-Revisor



Dr. Ernesto David García Bustos
Lector-Revisor



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
SECRETARÍA ACADÉMICA
COORDINACIÓN DEL DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

CUCEI/SAC/CDDCMAT/032/2022

DRA. SABRINA LIZBETH VEGA MALDONADO
COORDINADOR DE PROGRAMAS DOCENTES
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
P R E S E N T E,

Por este conducto le comunicamos que la Junta Académica del Doctorado en Ciencia de Materiales, con base en la recomendación del Director y de los Lectores-Revisores, autoriza la impresión de la Tesis titulada: "**Propiedades superelásticas, tribológicas y de resistencia a la corrosión de aleaciones NiTi-Ta con Ta menor a 5 % atómico**", realizada por el alumno **MANUEL ALEJANDRO GODÍNEZ MADERA** (código **218900068**), para optar por el grado de Doctora en Ciencia de Materiales.

Agradeciendo de antemano su atención a la presente, aprovechamos para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"PIENSA Y TRABAJA"

*"2022, Guadalajara, hogar de la Feria Internacional del Libro y
Capital Mundial del Libro"*

Guadalajara, Jalisco, 06 de julio de 2022.

Los Miembros de la Junta Académica del Doctorado en Ciencia de Materiales

Dra. Verónica María Rodríguez Betancourt (Presidenta)

Dra. Emma Rebeca Macías Balleza (Secretaria)

Dr. Roberto Flores Moreno

Dr. Jorge Luis Flores Núñez

Dr. Gilberto Gómez Rosas

Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepe

Agradecimientos

A Dios.

A CONACYT por el soporte económico.

A la Benemérita Universidad de Guadalajara por su respaldo infraestructural y digital.

A los Doctores: Omar Jiménez Alemán, Francisco Alvarado Hernández, Eduardo Rodríguez de Anda, Marco Aurelio González Albarrán, Martín Flores Martínez y David Israel Bravo Barcenas, Jonatan Pérez Álvarez, Reynier Suárez Martínez y Jorge Chávez Aguilar por la dirección, corrección y ejemplo profesional.

Al personal técnico y administrativo del posgrado en ciencia de materiales de CUCEI.

A mi esposa por el valioso soporte familiar y amoroso en esta etapa de crecimiento profesional.

A los compañeros de posgrado por su apoyo.

A mis hijos, Sahad y Hakim.

Índice

| | |
|--|------|
| Lista de Figuras..... | v |
| Lista de Tablas..... | viii |
| Lista de Ecuaciones | ix |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Justificación | 3 |
| 1.2 Hipótesis | 4 |
| 1.3 Objetivo general..... | 4 |
| 1.3.1 Objetivos específicos..... | 4 |
| 2. Marco teórico..... | 6 |
| 2.1 Aleaciones con memoria de forma..... | 6 |
| 2.1.1 Definición y aspectos importantes de aleaciones NiTi..... | 6 |
| 2.2 La transformación martensítica | 6 |
| 2.2.1 Propiedad de superelasticidad en SMA..... | 8 |
| 2.3 Aplicaciones de las aleaciones NiTi..... | 9 |
| 2.4 Fabricación de aleaciones NiTi por fundición por arco eléctrico al vacío . | 10 |
| 2.5 Calorimetría diferencial de barrido en la evaluación de temperaturas de transformación de fase | 12 |
| 2.6 Difracción de rayos X y su aplicación en la caracterización de materiales | 13 |
| 2.7 Propiedades mecánicas..... | 15 |
| 2.7.1 Dureza..... | 15 |
| 2.7.2 Contacto Hertziano..... | 16 |
| 2.7.3 Nanoindentación y determinación de recuperación elástica..... | 17 |
| 2.7.4 Defectos de apilamiento y hundimiento en huellas de indentación ... | 21 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.7.5 | Fricción y desgaste..... | 22 |
| 2.7.6 | Modos de desgaste | 25 |
| 2.8 | Propiedades electroquímicas..... | 27 |
| 2.8.1 | Corrosión..... | 27 |
| 2.8.2 | Reacción de oxidación-reducción..... | 27 |
| 2.8.3 | Ley de Faraday y equivalente químico | 29 |
| 2.8.4 | Polarización y velocidad de corrosión | 30 |
| 2.8.5 | Potencial a circuito abierto | 33 |
| 2.8.6 | Fenómeno de Pasivación | 33 |
| 2.8.7 | Impedancia electroquímica..... | 34 |
| 2.8.8 | Capacitancia de la doble capa..... | 35 |
| 3. | Antecedentes..... | 39 |
| 3.1 | Desarrollo histórico de las aleaciones con memoria de forma | 39 |
| 3.2 | Aspectos generales sobre el desempeño de aleaciones NiTi y efectos de elementos ternarios en aleaciones base NiTi | 40 |
| 3.2.1 | Temperaturas de transformación de fase y composición de aleaciones ternarias base NiTi | 41 |
| 3.2.2 | Microestructura y estructura cristalina en aleaciones NiTiTa | 43 |
| 3.2.3 | Microdureza Vickers en aleaciones de NiTi y NiTiTa | 45 |
| 3.2.4 | Evaluación de superelasticidad e índices de resistencia a la deformación plástica y a la deformación elástica en aleaciones NiTi..... | 48 |
| 3.2.5 | Fricción y otros factores que influyen en la resistencia al desgaste en aleaciones NiTi..... | 50 |
| 3.2.6 | Corrosión en aleaciones NiTi | 51 |
| 3.2.7 | Impedancia electroquímica con fluidos corporales simulados en aleaciones NiTi..... | 53 |

| | |
|---|----|
| 4. Metodología..... | 55 |
| 4.1 Fabricación de muestras de estudio | 55 |
| 4.2 Preparación de muestras para realización de pruebas | 56 |
| 4.3 Determinación de temperaturas de transformación por calorimetría diferencial de barrido | 56 |
| 4.4 Identificación y análisis de la microestructura de muestras por medio de microscopía electrónica de emisión de campo. | 56 |
| 4.5 Identificación y análisis de la estructura de muestras por difracción de rayos X. 57 | |
| 4.6 Ensayos de microdureza Vickers..... | 57 |
| 4.7 Pruebas de nanoindentación | 57 |
| 4.8 Pruebas de resistencia al desgaste por deslizamiento recíproco y evaluación del coeficiente de fricción..... | 58 |
| 4.9 Medición de resistencia a la corrosión | 59 |
| 4.9.1 Medición de impedancia..... | 61 |
| 5. Resultados y discusión..... | 62 |
| 5.1 Fabricación de aleaciones inteligentes | 62 |
| 5.2 Determinación de temperaturas de transformación por calorimetría diferencial de barrido | 64 |
| 5.3 Microestructura de aleaciones de estudio..... | 66 |
| 5.4 Identificación de fases cristalinas en muestras por Difracción de Rayos X 73 | |
| 5.5 Microdureza y huella de indentación..... | 79 |
| 5.6 Curvas de nanoindentación y parámetros mecánicos obtenidos..... | 82 |
| 5.7 Comportamiento del coeficiente de fricción en condición seca..... | 87 |
| 5.8 Caracterización de desgaste en seco y relación con parámetros mecánicos obtenidos | 89 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.9 | Velocidad de corrosión y rangos de pasivación | 94 |
| 5.10 | Espectroscopía de impedancia electroquímica y capacitancia | 97 |
| 6. | Conclusiones | 102 |
| 7. | Vinculación académica y difusión científica | 104 |
| 8. | Referencias | 105 |
| | Anexo | 121 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Temperaturas asociadas a la transformación martensítica..... | 7 |
| Figura 2. Fases cristalinas típicas en una SMA | 8 |
| Figura 3. Diagrama de transformaciones martensíticas en las SMA, adaptada de [19]..... | 8 |
| Figura 4. Diagrama esfuerzo-deformación para un comportamiento superelástico, adaptada de [9] | 9 |
| Figura 5. Diagrama esquemático de proceso de fundición por arco eléctrico al vacío, adaptada de [4] | 11 |
| Figura 6. Curva DSC típica en una SMA, adaptada de [8]..... | 13 |
| Figura 7. Diagrama esquemático de la ley de Bragg | 15 |
| Figura 8. Geometría de indentador Vickers | 16 |
| Figura 9. Contacto Hertziano, adaptada de [29]..... | 17 |
| Figura 10. Geometría de punta de indentador Berkovich, adaptada de [31]..... | 18 |
| Figura 11. Esquema de sección transversal de huella de nanoindentación, adaptada de [30]..... | 19 |
| Figura 12. Curva esquemática de carga contra desplazamiento de una nanoindentación, adaptada de [29]..... | 20 |
| Figura 13. Energía plástica y energía elástica en curva de nanoindentación | 21 |
| Figura 14. a) Vista transversal de defectos de hundimiento y apilamiento, b) vista superior de defectos de hundimiento y apilamiento, adaptadas de [29]..... | 22 |
| Figura 15. Coeficiente de fricción..... | 23 |
| Figura 16. Coeficiente de fricción estático μ_e y cinético μ_c , adaptada de [33] | 23 |
| Figura 17. Esquema de modos de desgaste: a) por microcorte de una superficie dúctil, b) por adhesión y transferencia de masa, c) por flujo de deformación plástica acumulada, d) por fatiga, inicio y propagación de grieta, e) corrosivo por fractura de una tribopelícula, f) corrosivo por delaminación de una tribopelícula, g) corrosivo, por deformaciones plásticas acumuladas de una tribopelícula suave, h) corrosivo por cepillado de una tribopelícula suave, i) por fundido local y transferencia o dispersión de masa. Adaptada de [36]..... | 26 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Esquema de la disolución de metal y la transferencia de electrones durante la corrosión, adaptada de [39]..... | 28 |
| Figura 19. Diagrama de polarización, adaptada de [38]..... | 31 |
| Figura 20. Curva representativa para el fenómeno de pasivación, adaptada de [39] | 34 |
| Figura 21. Representación esquemática de la doble capa eléctrica en interfaz metal/electrolito | 36 |
| Figura 22. Diagramas de Nyquist y Bode ideal para algunos circuitos eléctricos básicos: a) una capacitancia, b) resistencia y capacitancia en serie y c) resistencia y capacitancia en paralelo, $ Z $:magnitud de la impedancia, Φ : ángulo de fase, adaptada de [43] | 37 |
| Figura 23. Circuito eléctrico equivalente típico para la interfaz metal/electrolito durante corrosión | 38 |
| Figura 24. Imágenes de electrones retrodispersados en a) $Ni_{50}Ti_{47}Ta_3$, b) $Ni_{50}Ti_{45}Ta_5$ y c) $Ni_{49}Ti_{46}Ta_5$, [13]..... | 43 |
| Figura 25. Imágenes SEM de muestras de aleación $Ni_{51}Ti_{49}$ (fracción mol) sinterizadas por plasma de chispa a) después de sinterizado, b) tratadas termomecánicamente (1100°C, 5 min, 300 MPa) c) envejecidas (500 °C, 1 h) y d) tratadas termomecánicamente y envejecidas [72] | 44 |
| Figura 26. Porcentaje de energía recuperable y dureza Vickers en función del tamaño medio del precipitado para una carga máxima de 1000 mN, adaptada de [32]..... | 46 |
| Figura 27. Diagrama de horno de fundición por arco eléctrico [7]..... | 55 |
| Figura 28. Configuración bola sobre placa..... | 58 |
| Figura 29. Diagrama para pruebas de corrosión, adaptado de [111] | 60 |
| Figura 30. Circuito equivalente para interfase metal/electrolito durante corrosión y vista de muestra en corte transversal, CPE: elemento de fase constante | 61 |
| Figura 31. Imágenes SEM y difractogramas de polvos de a) Ta, b) Ti y c) Ni | 62 |
| Figura 32. Imágenes SEM-EDS de mezclas de polvos de a) $Ni_{51}Ti_{49}$ y b) $Ni_{51}Ti_{45}Ta_4$ | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 33. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 65 |
| Figura 34. Imágenes SEM de microestructura de $Ni_{51}Ti_{49}$ | 66 |
| Figura 35. imágenes de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ obtenidas por microscopia óptica, los óvalos indican algunas zonas de medición de espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios (SDAS) | 67 |
| Figura 36. Espaciamientos dendríticos, adaptada de [118] | 68 |
| Figura 37. Imagen SEM-EDS de segregados en $Ni_{51}Ti_{49}$. Ni: rojo, Ti: verde | 70 |
| Figura 38. Imágenes SEM de microestructura en aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 71 |
| Figura 39. Imagen por señal de electrones retrodispersados en aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 72 |
| Figura 40. Difractogramas de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 73 |
| Figura 41. Refinamiento Rietveld de difractogramas de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 75 |
| Figura 42. Fases B2, B19' y celda unitaria trigonal romboedra en aleaciones NiTi adaptada de [128], [129] | 77 |
| Figura 43. Microdureza Vickers de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ a una carga de 500 gf y 10 s de permanencia de carga..... | 79 |
| Figura 44. Dureza Vickers de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ a distintas cargas con 10 s de permanencia de carga | 80 |
| Figura 45. Huella de indentación Vickers en muestra $Ni_{51}Ti_{49}$ realizada a 2000 gf y 10 s de permanencia de carga..... | 81 |
| Figura 46. Contorno de contacto en apilamiento y hundimiento durante indentación, L_v : longitud verdadera, L_a : longitud aparente, adaptada de [134] | 81 |
| Figura 47. Curvas de carga-descarga de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ obtenidas de pruebas de nanoindentación | 82 |
| Figura 48. Dependencia de la energía del índice de deformación plástica U_p/U_T con la relación H/E para las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 86 |
| Figura 49. Coeficiente de fricción de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 87 |
| Figura 50. Mecanismos de desgaste en aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 89 |
| Figura 51. Tasa de desgaste específica k de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figura 52. Tasa de desgaste específica y parámetro E/H obtenidos de pruebas de nanoindentación..... | 91 |
| Figura 53. Porcentaje de recuperación elástica y parámetro E^3/H^2 obtenidos de pruebas de nanoindentación..... | 92 |
| Figura 54. Imágenes por EDS de oxígeno en huellas de desgaste de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 93 |
| Figura 55. Curvas de polarización potenciodinámica de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ en SBF a 37 °C | 95 |
| Figura 56. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 97 |
| Figura 57. Diagrama de Bode del ángulo de fase de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 99 |
| Figura 58. Diagrama de Bode para módulo de impedancia de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 101 |
| Figura 59. Celdas unitarias romboedrales y hexagonales en una red romboedrales, H: hexagonal, R: romboedrales [25]..... | 121 |

Lista de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Antecedentes de temperaturas de transformación para algunas aleaciones NiTi y aleaciones ternarias base NiTi, modificadas y adaptadas de [8]..... | 42 |
| Tabla 2. Concentración nominal de iones en SBF y en plasma sanguíneo [112] . | 60 |
| Tabla 3. Relación de peso de elementos para fabricación de aleaciones NiTiTa base 20 g..... | 63 |
| Tabla 4. Espaciamiento de brazos dendríticos secundarios (SDAS) | 68 |
| Tabla 5. Resultados de refinamiento Rietveld en difractogramas de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 76 |
| Tabla 6. Resultados de nanoindentación de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ | 83 |
| Tabla 7. Energía mecánica U (μJ) de curvas típicas de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$.. | 85 |
| Tabla 8. Resultados de pruebas de polarización potenciodinámica..... | 94 |

| | |
|--|----|
| Tabla 9. Propiedades electroquímicas de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ obtenidas de pruebas de impedancia | 98 |
|--|----|

Lista de Ecuaciones

| | |
|--|-----|
| Ec. 1. Ley de Bragg..... | 14 |
| Ec. 2. Contacto Hertziano | 17 |
| Ec. 3. Módulo reducido | 17 |
| Ec. 4. Dureza | 20 |
| Ec. 5. Módulo elástico | 20 |
| Ec. 6. Energía mecánica total | 21 |
| Ec. 7. Fricción | 23 |
| Ec. 8. Ley de Archard..... | 24 |
| Ec. 9. Tasa de desgaste | 25 |
| Ec. 10. Energía libre de Gibbs | 27 |
| Ec. 11. Ley de Faraday | 29 |
| Ec. 12. Velocidad de corrosión..... | 29 |
| Ec. 13. Peso de equivalente químico para aleaciones | 30 |
| Ec. 14. Velocidad de corrosión en milipulgadas por año..... | 32 |
| Ec. 15. Impedancia | 34 |
| Ec. 16. Impedancia en función del elemento de fase constante | 37 |
| Ec. 17. Capacitancia de doble capa en interfaz metal/electrolito | 38 |
| Ec. 18. Recuperación elástica..... | 83 |
| Ec. 19. Energía mecánica en función de dureza y módulo elástico | 85 |
| Ec. 20. Capacitancia en función de espesor de dieléctrico | 100 |
| Ec. 21. Parámetro de red romboedral aR | 121 |
| Ec. 22. Ángulo α de red romboedral..... | 121 |
| Ec. 23. Volumen de celda romboedral | 121 |

1. Introducción

Los materiales inteligentes presentan la capacidad de cambiar alguna de sus propiedades de forma reversible y controlable en respuesta a estímulos externos ya sean físicos o químicos. Polímeros conductores, ferrofluidos, aleaciones con memoria de forma y piezoeléctricos son ejemplos de materiales inteligentes [1].

Las aleaciones con memoria de forma comúnmente conocidas como SMA por sus siglas en inglés (Shape Memory Alloy), después de haber sido sometidas a una deformación, pueden recuperar su forma inicial a través de un incremento de temperatura. A este fenómeno se le llama efecto de memoria de forma [2].

El efecto de memoria de forma es resultado de una transformación de fase en estado sólido, entre una fase monoclinica B19' (martensita) de baja temperatura y una cúbica simple B2 (austenita) de alta temperatura [3].

Las SMA más utilizadas debido a su excelente efecto de memoria de forma son de nitinol®, término comúnmente utilizado para referirse a una familia de aleaciones conformadas principalmente de NiTi en composición casi equiatómica [4].

La fabricación de aleaciones de NiTi se puede realizar por diversos métodos como aleado mecánico o sinterizado [5]. Sin embargo, la utilización de vacío y arco eléctrico es el método más común, [4] puesto que el titanio puede formar óxidos fácilmente; el vacío ayuda a reducir la formación de estos y el arco eléctrico proporciona la ventaja de lograr fundir elementos con alto punto de fusión ya que se pueden alcanzar temperaturas por encima de 3000 °C [6], [7]. Las propiedades del nitinol® y de las SMA en general son altamente sensibles a la composición y a los tratamientos térmicos o termomecánicos que se pueden aplicar después de la fundición [2].

Una propiedad sobresaliente de la aleación NiTi, es la superelasticidad [8], [9]; una elevada capacidad de deformación elástica del 4 a 8 % aproximadamente e independiente de la temperatura. Este fenómeno sucede mediante una

transformación de la fase austenita a martensita que es inducida solo por un esfuerzo externo aplicado. Este proceso de deformación y recuperación de forma constituye un lazo de histéresis [10].

La combinación de propiedades como la alta resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y una gran absorción de energía mecánica cíclica en las aleaciones NiTi ha impulsado su uso en áreas como la automotriz, aeroespacial, robótica, biomédica e ingeniería civil de una manera importante; endoprótesis vasculares, actuadores y amortiguadores de vibraciones son algunos ejemplos de los dispositivos fabricados con NiTi debido a su gran funcionalidad [11]. Sin embargo, es posible mejorar las propiedades mecánicas en la mayoría de las aleaciones NiTi añadiendo un tercer elemento [11], [12]. Por ejemplo, el niobio o tántalo pueden ampliar el ciclo de histéresis, pero en cantidades elevadas causan detrimento considerable en la superelasticidad [12], [13].

Este proyecto propone la fabricación y estudio de una serie de aleaciones superelásticas que pueda contribuir a esclarecer la influencia de pequeñas cantidades de Ta en aleaciones base NiTi con respecto a algunas propiedades mecánicas como el módulo elástico, propiedades de resistencia al desgaste y otras como las propiedades electroquímicas. Además del estudio de posibles relaciones de carga, transformación de fase y desgaste que puedan ser utilizadas para mejoramiento de futuros diseños de aleaciones inteligentes base NiTi que contengan menos del 5 % atómico de Ta.

En el desarrollo de este proyecto se utilizan bajos porcentajes atómicos de Ta como tercer elemento de aleación, puesto que se desea hacer un esfuerzo por conservar propiedades como la superelasticidad y al mismo tiempo mejorar o mantener otras; como lo son las propiedades de resistencia a la corrosión.

1.1 Justificación

Al considerar que muchas de las pruebas de estudio mecánico son destructivas y lo costoso que resulta fabricar especímenes de prueba; existe una necesidad de utilizar métodos no destructivos que permitan evaluar las propiedades mecánicas de materiales superelásticos.

Debido a lo anterior, una alternativa de vital importancia para el avance en la investigación de aleaciones con memoria de forma es utilizar las técnicas analíticas en escalas pequeñas como la nanoindentación ya que se puede considerar que son no destructivas y proporcionan información relevante característica de aleaciones superelásticas. El estudio de la recuperación elástica, entre otras propiedades mecánicas como el comportamiento de lazos de histéresis bajo cargas cíclicas o parámetros de relación entre dureza y módulo elástico permiten evaluar el desempeño de estos materiales.

Por otra parte, de acuerdo con la literatura consultada, no existen estudios sobre la influencia del Ta en las propiedades tribológicas de la aleación NiTiTa con pequeños porcentajes atómicos de Ta.

En el pasado, se ha destacado la relación de la alta resistencia al desgaste de las aleaciones base NiTi con la propiedad mecánica de superelasticidad característica de este tipo de aleaciones con memoria de forma. Sin embargo, no se han encontrado estudios que exploren otras posibilidades para la relación de la resistencia al desgaste mostrada en ensayos de deslizamiento recíproco con propiedades electroquímicas como la capacitancia en la superficie de las aleaciones de nitinol® con pequeñas cantidades de Ta como elemento ternario. Lo que podría significar un avance en alguna futura implementación y desarrollo de pruebas no destructivas que permitan caracterizar de forma indirecta la resistencia al desgaste en este tipo de materiales.

Es necesario tratar de comprender mejor cómo las propiedades mecánicas, las propiedades electroquímicas, y los procesos de desgaste como el de

deslizamiento recíprocante; repercuten en el comportamiento de materiales superelásticos para establecer relaciones que permitan una mejor predicción de su desempeño.

1.2 Hipótesis

Cantidades menores a 5 % atómico de Ta como adición en aleaciones NiTi, podrían permitir que se conserve la propiedad superelástica del material base NiTi, y aumente la resistencia al desgaste en pruebas de deslizamiento recíprocante y/o corrosión; debido a su influencia en propiedades mecánicas y de pasivación.

1.3 Objetivo general

Estudiar la influencia de cantidades menores a 5 % atómico de Ta en propiedades de superelasticidad, dureza, resistencia al desgaste por deslizamiento recíprocante y resistencia a la corrosión de aleaciones NiTiTa, para relacionar el porcentaje de recuperación elástica, índice de resistencia al desgaste e índice de resistencia a la deformación plástica con la velocidad de corrosión, capacitancia y tasa de desgaste específica obtenidas.

1.3.1 Objetivos específicos

1. Fabricar aleaciones en porcentaje atómico con la composición $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ donde $x=0, 1, 2, 3$ y 4 mediante fundición por arco eléctrico al vacío.
2. Identificar la microestructura de las muestras para determinar la distribución de las fases presentes y su morfología por medio de microscopía electrónica de barrido; así como el tamaño y forma de dendritas por microscopía óptica.
3. Identificar la estructura cristalina, fases presentes y determinar el tamaño de cristalita en las distintas aleaciones por técnicas de Difracción de Rayos X.
4. Evaluar las propiedades mecánicas como la superelasticidad por técnicas de micro y nanoindentación además de dureza y módulo elástico de las aleaciones fabricadas.

5. Analizar el comportamiento del coeficiente de fricción en pruebas de desgaste por deslizamiento recíproco y determinar la tasa de desgaste.
6. Evaluar las propiedades electroquímicas como velocidad de corrosión y capacitancia usando fluido corporal simulado (SBF) como electrolito.

2. Marco teórico

2.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma (SMA) pertenecen a una clase de materiales inteligentes que tienen la capacidad de recuperar su forma después de haber sido deformados por la aplicación de un esfuerzo mecánico. Esta recuperación es posible a través de un cambio de temperatura en el material que propicia una transición de fase reversible entre un fase cúbica y monoclinica generalmente [11]. A la recuperación de forma por medio de cambio en la temperatura suele llamársele efecto de memoria de forma simple.

Las SMA superelásticas poseen la característica de recuperar su forma, pero de manera independiente del cambio de temperatura, es decir, la transformación de fase es inducida solo por la aplicación de un esfuerzo [11].

2.1.1 Definición y aspectos importantes de aleaciones NiTi

Es común la utilización del término Nitinol® para referirse no a una aleación de composición particular sino a una familia de aleaciones NiTi. La deformación elástica en aleaciones policristalinas de Nitinol® puede alcanzar hasta un 8 %. Las aleaciones NiTi son extremadamente sensibles a la razón en composición de Ni/Ti, por ejemplo, un incremento en 0.1 % atómico de Ni en una aleación equiatómica puede llegar a disminuir las temperaturas de transformación de fase en 20 °C aproximadamente [2], [9], [14].

2.2 La transformación martensítica

La martensita es una fase que se forma a partir de una transformación de estado sólido sin difusión. Esta transformación ocurre rápidamente por distorsión de la red atómica del material a velocidades cercanas a las del sonido [15]. La transformación martensítica puede darse en diversos materiales además de aceros como en

aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, gases solidificados y polímeros [16].

En las SMA, la transformación martensítica sucede cuando la fase austenita estable a alta temperatura y generalmente cúbica, pasa a una fase martensita tetragonal, ortorrómbica o monoclinica estable a baja temperatura [8].

Existen cuatro temperaturas características asociadas con la transformación de fase en una SMA. Durante un enfriamiento, la temperatura que indica el inicio de la transformación martensítica M_s , la temperatura que indica una transformación completa a martensita demaada M_f ; y de manera similar, durante el calentamiento la temperatura A_s indica el inicio de la transformación inversa y A_f la temperatura de finalización de la transformación austenítica (Ver Figura 1) [17].

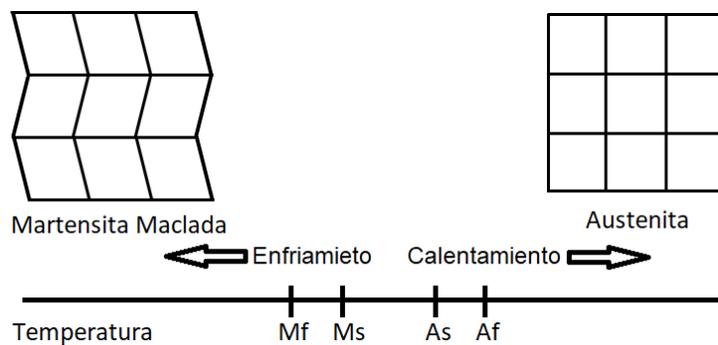


Figura 1. Temperaturas asociadas a la transformación martensítica

La dirección de orientación de cada cristal martensítico corresponde a una llamada variante, y el ensamblaje de variantes da lugar a dos formas de martensita, maclada y demaada. La martensita maclada está formada por combinación de variantes mientras que la martensita demaada posee una variante dominante [18].

Las redes cristalinas de las fases martensita maclada, demaada y austenita se pueden apreciar en la Figura 2.

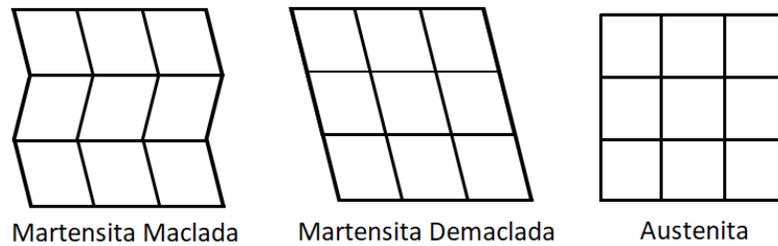


Figura 2. Fases cristalinas típicas en una SMA

Si se aplica una carga a las SMA en fase martensita maclada, es posible demaclar la martensita por reorientación de un cierto número de variantes. El proceso resulta en un macroscópico cambio de forma [17].

Los procesos de transformación en las SMA se esquematizan en la Figura 3.

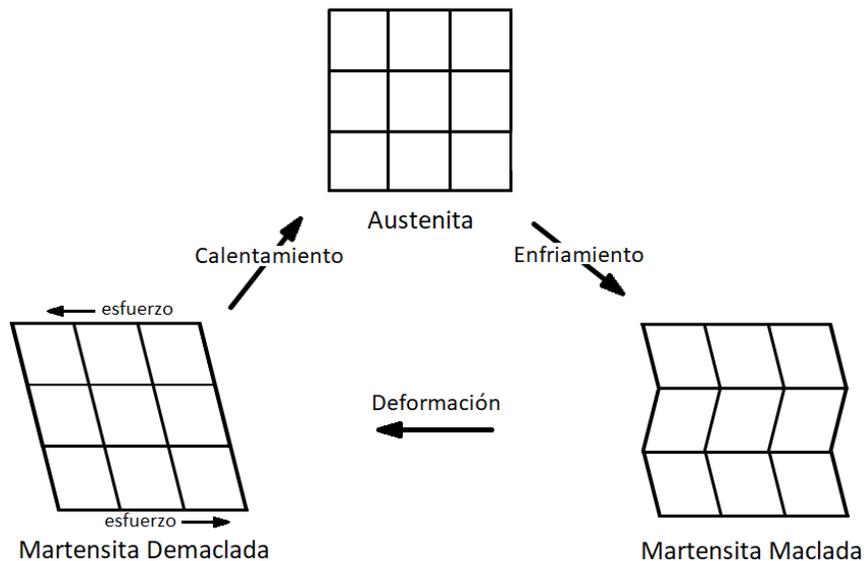


Figura 3. Diagrama de transformaciones martensíticas en las SMA, adaptada de [19]

2.2.1 Propiedad de superelasticidad en SMA

La transformación de fase de austenita a martensita demaclada en las SMA se puede alcanzar con solo la aplicación del esfuerzo suficiente de manera independiente de la temperatura. Específicamente, el nitinol puede deformarse elásticamente hasta casi un 8% de deformación, mientras que la mayoría de los metales solo tienen la capacidad de deformarse elásticamente a menos del 1% de deformación [9].

Un comportamiento superelástico en una SMA generalmente se da cuando a una temperatura donde existe austenita estable es aplicado un esfuerzo para llegar a un estado en el que la martensita demaada es estable, y finalmente regresa a la fase austenítica tras la descarga; cuando vuelve al estado de tensión cero. Esta recuperación de forma describe un comportamiento superelástico [9].

El ciclo de histéresis se muestra en la Figura 4.

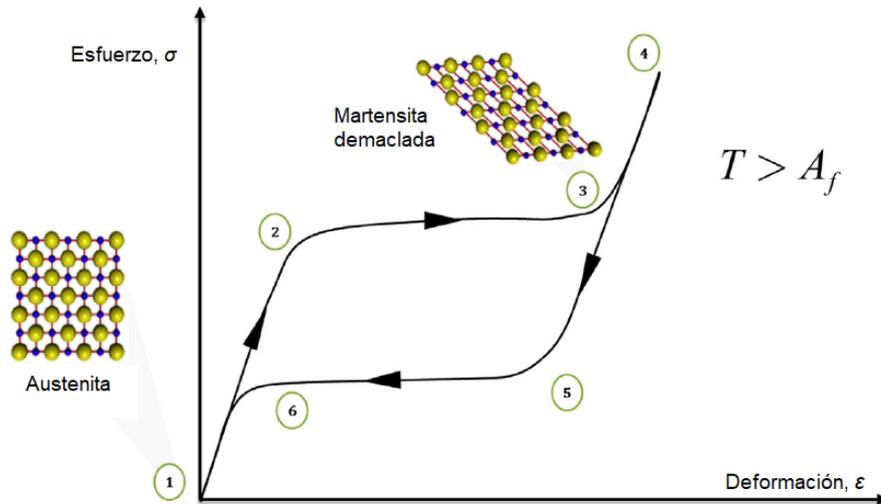


Figura 4. Diagrama esfuerzo-deformación para un comportamiento superelástico, adaptada de [9]

La microestructura del material es inicialmente austenítica (punto 1). Durante la carga, se alcanza el esfuerzo crítico para la transición de fase (punto 2) y el material se transforma directamente en martensita demaada (sección 2-3). Una vez que se completa la transición de fase, la carga adicional solo causa una deformación elástica de la martensita demaada (sección 3-4). La austenita es la única fase estable a alta temperatura y sin estrés, por lo que durante la descarga se alcanza el esfuerzo crítico para la transición de fase inversa y se recupera la forma inicial (sección 5-6) [9].

2.3 Aplicaciones de las aleaciones NiTi

Se han distinguido cuatro tipos principales de aplicaciones para SMA de acuerdo con la manera de utilizar el efecto de memoria de forma [8], [19], [20]:

- Recuperación libre, donde es beneficioso que un objeto sea capaz de recuperar su forma original sin restricciones mecánicas impuestas que puedan impedir la completa recuperación por medio de recalentando a temperaturas moderadas. Endoprótesis vasculares que se despliegan en el cuerpo humano para mantener el flujo en los vasos sanguíneos representan un ejemplo de este tipo de usos. El stent se colapsa a una temperatura inferior a la temperatura corporal para facilitar su manejo y colocación en pacientes durante microcirugías para después, al ser calentado por el cuerpo, se expanda y cumpla con su función. Otro ejemplo es en el uso de marcos de anteojos que permiten deformaciones elevadas sin llegar a romperse en comparación de anteojos hechos de otros materiales metálicos.
- Recuperación limitada, se beneficia de la fuerza generada cuando tiene lugar la recuperación. El uso de aleaciones en acoplamientos de tubos es un ejemplo.
- En actuadores donde cambios de temperatura son necesarios para que sean efectivos. Sistemas de flujos regulados de acuerdo con las temperaturas necesarias como las ventilaciones de aire acondicionado que pueden ajustarse de acuerdo con las temperaturas que del aire que sale de los respiraderos.
- Amortiguamiento o absorción de energía mecánica por medio de dispositivos superelásticos. Dispositivos sometidos a fatiga por desplazamientos limitados, amortiguadores de vibraciones, partes de aeronaves, automóviles o aditamentos deportivos.

2.4 Fabricación de aleaciones NiTi por fundición por arco eléctrico al vacío

El proceso de fundición por arco eléctrico en vacío comienza con un primer electrodo de fusión formado por pequeños bloques de polvos metálicos compactados. Estos bloques son conformados por los polvos de elementos de

aleación previamente mezclados en la composición deseada. Son compactados a temperatura ambiente en una prensa hidráulica con la ayuda de un dado de acero, para dar lugar a las denominadas piezas en verde. Estas piezas tienen una resistencia adecuada para permanecer intactas durante la manipulación y la fusión [19].

Las piezas en verde se sueldan sobre un crisol dentro de una cámara al vacío (gas inerte) para crear el electrodo de fusión que al final se convertirá en una muestra de la aleación deseada [19]. Un diagrama esquemático del proceso de fundición por arco eléctrico al vacío se muestra en la Figura 5.

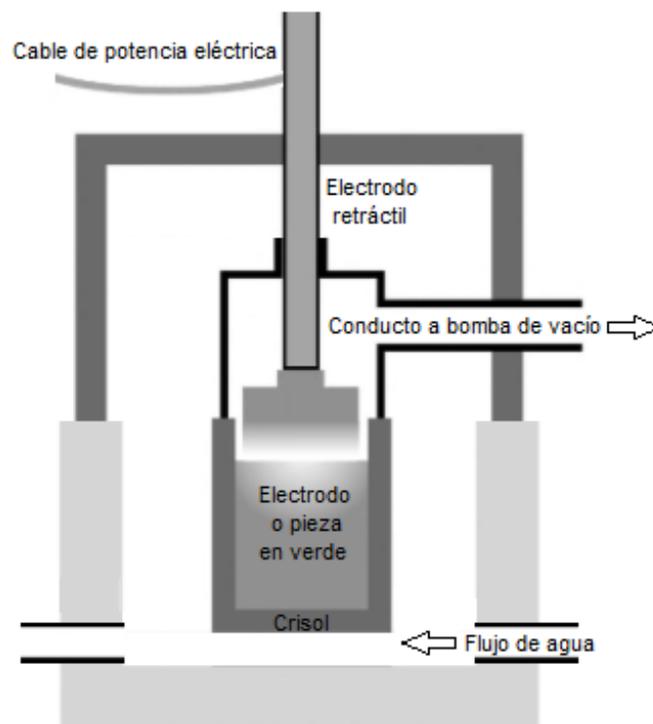


Figura 5. Diagrama esquemático de proceso de fundición por arco eléctrico al vacío, adaptada de [4]

Inicialmente un arco eléctrico impacta entre el electrodo y un crisol de cobre mientras que suficiente corriente eléctrica pasa a través del electrodo conformado por la pieza en verde para fundirlo [4]. El tiempo de fundición depende de la cantidad y punto de fusión de elementos que conforman la pieza en verde; además del amperaje utilizado.

Como desventaja, solo una cantidad pequeña de aleaciones de NiTi puede ser fundido a la vez por este método [4]. Para asegurar una razonable homogeneidad en aleaciones de 20 o 30 mm de diámetro fundidas, los materiales de fusión son refundidos tres o cuatro veces [20]. Como ventaja, la fundición por arco eléctrico al vacío permite una alta pureza en la aleación resultante [4] en comparación por ejemplo con el método de fundición por inducción eléctrica que comúnmente se realiza en crisoles de grafito y puede ocasionar la formación de carburos durante el proceso de fundición [21].

2.5 Calorimetría diferencial de barrido en la evaluación de temperaturas de transformación de fase

La calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés, DSC) es una técnica experimental de análisis térmico que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia [22]. La transformación de austenita a martensita y viceversa en una SMA está asociada con la liberación y absorción de calor latente.

La técnica de DSC es ampliamente usada para medir las temperaturas de transformación de fase de una SMA y tiene la ventaja de requerir solo una pequeña cantidad de material. El principio detrás del funcionamiento del DSC es la medición de la velocidad a la que se suministra energía térmica a una muestra para mantener una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante [22]. La Figura 6 muestra una curva DSC típica para una SMA.

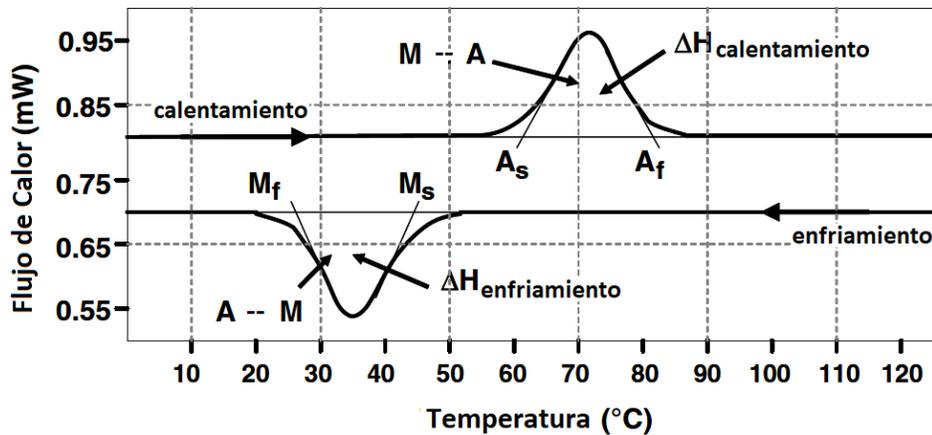


Figura 6. Curva DSC típica en una SMA, adaptada de [8]

Cuando el espécimen se calienta desde el estado martensítico maclado, la transformación a austenita se inicia en A_s . La reacción endotérmica durante la transformación inversa requiere que se suministre energía calorífica adicional a la muestra para mantener la velocidad de calentamiento constante prescrita. Este cambio en la potencia suministrada a medida que aumenta la temperatura se registra como un "pico" de transformación durante el calentamiento. También se registra un pico similar durante el proceso de enfriamiento durante el cual tiene lugar la transformación exotérmica de austenita a martensita [23].

2.6 Difracción de rayos X y su aplicación en la caracterización de materiales

La difracción de rayos X se utiliza como una técnica experimental de caracterización de diversos materiales cristalinos como lo pueden ser los minerales, metales, polímeros, materiales cerámicos y materiales semiconductores [24]. Es un fenómeno que se da cuando un haz de rayos X incide sobre ellos [15].

Un material cristalino es un sólido compuesto de átomos, iones o moléculas dispuestos en un patrón periódico en tres dimensiones. Muchos materiales cristalinos son un agregado de pequeños cristales contiguos; pequeños arreglos atómicos con un ordenamiento sistemático y regular a distancias atómicas relativamente grandes orientados al azar, es decir, son policristalinos, aunque

también existen los materiales monocristalinos. Un mismo tipo de material cristalino puede presentar polimorfismo, más de un tipo de estructura cristalina o fase [15], [25], [26].

La técnica de difracción de rayos x puede revelar detalles de la estructura interna de un material en el orden de 10^{-7} mm [25]. Es principalmente usada para [24]:

- Determinar si un material es cristalino
- Identificar la o las fases cristalinas de un material
- Cuantificar el porcentaje de fases presente en el material
- Determinar los parámetros de red y ángulos de celda unitaria
- Determinar el tamaño promedio de cristalita de un material

El enfoque actual de la difracción de rayos X se fundamenta en la concepción de planos de difracción por medio de la ley de Bragg, en contraste con el método de Laue que utiliza un concepto de red de difracción tridimensional raramente usado en la actualidad [24], [27]. La ley de Bragg mostrada en la Ec. 1 [15] describe la relación del ángulo θ en que se difracta un haz de rayos X de una longitud de onda particular λ en planos cristalográficos, con la distancia interplanar d de acuerdo con la Figura 7.

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d} \quad \text{Ec. 1. Ley de Bragg}$$

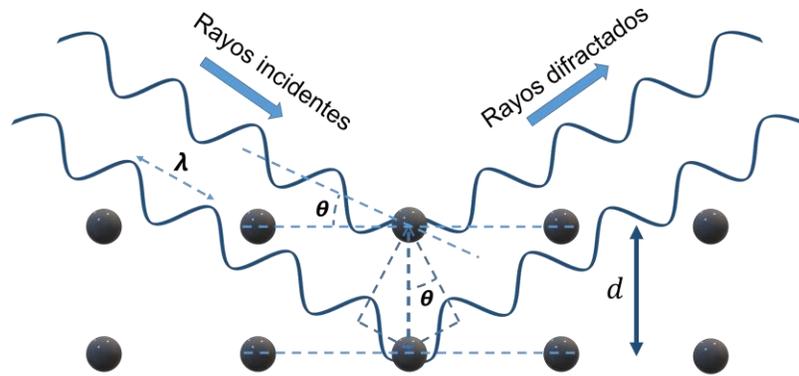


Figura 7. Diagrama esquemático de la ley de Bragg

Un solo átomo dispersa un rayo incidente de rayos X en todas las direcciones en el espacio, pero una gran cantidad de átomos dispuestos en una matriz perfectamente periódica en tres dimensiones de un cristal difracta rayos X en relativamente pocas direcciones. Lo hace precisamente porque la disposición periódica de los átomos causa interferencia destructiva de los rayos dispersos en todas las direcciones, excepto las predichas por la ley de Bragg, en las que se produce una interferencia constructiva [25].

2.7 Propiedades mecánicas

2.7.1 Dureza

La dureza, puede definirse como la capacidad de un material para resistir la deformación permanente cuando está en contacto con un indentador¹[28] bajo carga. También, se puede definir como la capacidad de un material para resistir cargas de compresión [28].

Generalmente, una prueba de dureza consiste en presionar un indentador de geometría y propiedades mecánicas conocidas en el material de prueba. La dureza del material se cuantifica usando relaciones de geometría, tamaño de huella y carga utilizada en distintas escalas. Una de las escalas convencionales es la microdureza

¹ Pequeño objeto duro utilizado para producir una marca o huella al presionarlo sobre un material sólido en pruebas de dureza

Vickers (HV) que utiliza un indentador de punta diamante con geometría piramidal (Ver Figura 8) [28].

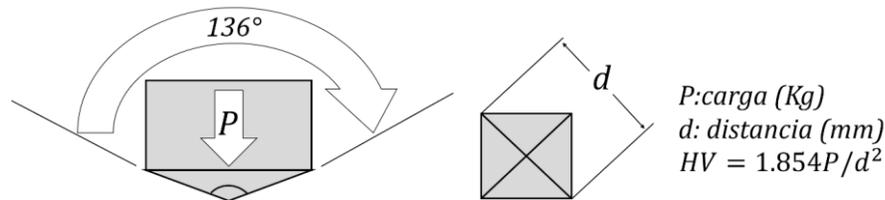


Figura 8. Geometría de indentador Vickers

La dureza, aunque aparentemente simple en concepto, es una propiedad que representa un efecto de complejos campos de tensión elásticos y plásticos establecidos en el material que se está probando. No debe esperarse que los eventos microscópicos, como los movimientos de dislocación y las transformaciones de fase que pueden ocurrir en un material debajo del indentador, se repitan exactamente para cada indentación, incluso en condiciones de prueba idénticas. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que las indentaciones producidas bajo las mismas condiciones de prueba son macroscópicamente casi idénticas, y las mediciones de sus dimensiones producen números de dureza bastante repetibles para un material dado [28].

La prueba de dureza es quizás el método más simple y menos costoso para caracterizar mecánicamente un material, aunque requiere una preparación un poco elaborada de la muestra, implica un equipo de prueba relativamente económico y es una prueba rápida. Muchas veces, la prueba de dureza es la única alternativa de prueba no destructiva disponible para calificar y liberar componentes terminados para la aplicación final [28].

2.7.2 Contacto Hertziano

La deflexión y compresión de dos cuerpos en contacto cuando una fuerza es transmitida a través de ellos en escala nanométrica pueden ser descritas por la mecánica de contacto. El típico caso de una esfera rígida y una superficie plana se muestra en la Figura 9 [29].

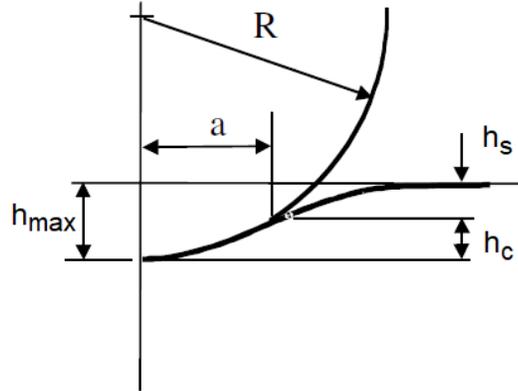


Figura 9. Contacto Hertziano, adaptada de [29]

Donde h_{max} representa la profundidad máxima, h_s la profundidad al perímetro de indentación y h_c la profundidad de contacto. Heinrich Hertz descubrió que el radio del círculo de contacto está relacionado con la carga de entrada P , el radio de entrada R y las propiedades elásticas de los materiales en contacto [29]:

$$a = \frac{3PR}{4E^*} \quad \text{Ec. 2. Contacto Hertziano}$$

El módulo reducido E^* combina constantes elásticas del indentador y la muestra de la siguiente manera [29]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu'^2)}{E'} \quad \text{Ec. 3. Módulo reducido}$$

donde E' y ν' son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador y E y ν corresponden a las propiedades de la muestra.

2.7.3 Nanoindentación y determinación de recuperación elástica

La nanoindentación proporciona la ventaja de medir las propiedades mecánicas de volúmenes muy pequeños de materiales y permite realizar muchas mediciones de una muestra.

Los nanoindentadores son equipos capaces de medir la fuerza y el desplazamiento (profundidad) de una indentación de forma continua. Generalmente

utilizan indentadores con puntas piramidales de diamante que deja una huella tan pequeña que no puede ser resuelta con precisión por microscopía óptica y para la cual el área es calculada indirectamente en función de la profundidad de contacto [30].

El indentador Berkovich posee punta de diamante de geometría piramidal (Ver Figura 10).

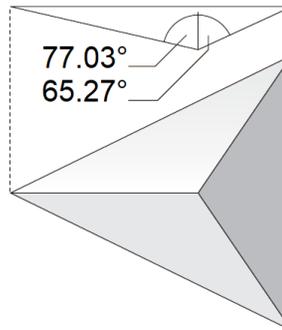


Figura 10. Geometría de punta de indentador Berkovich, adaptada de [31]

El radio de un indentador Berkovich nuevo típicamente es de 50-100 nm. Sin embargo, con el uso incrementa hasta alrededor de 200 nm [29].

Cuando un indentador es retirado completamente de la superficie muestra, después de la descarga de una nanoindentación; en metales, suceden desplazamientos elásticos de recuperación [30]. Estos se esquematizan en la Figura 11.

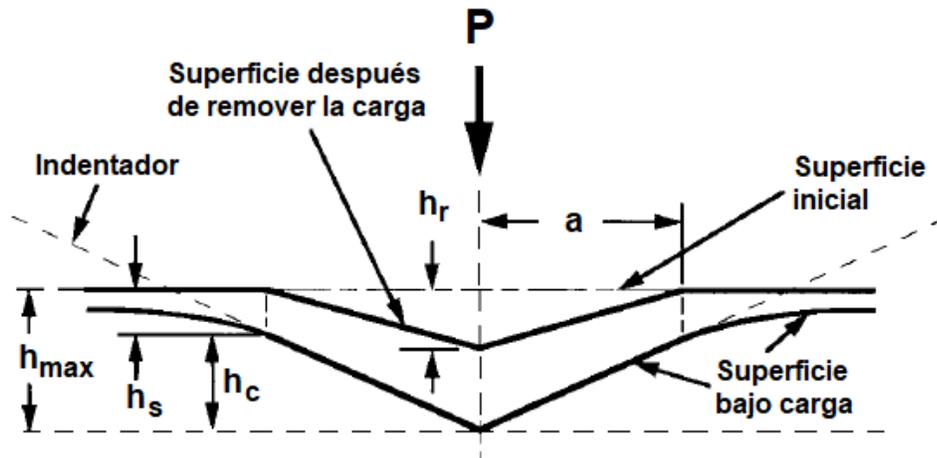


Figura 11. Esquema de sección transversal de huella de nanoindentación, adaptada de [30]

Donde P es la carga aplicada, a el radio de indentación, h_r la profundidad residual, h_{max} la profundidad máxima, h_s la profundidad al perímetro de indentación y h_c la profundidad de contacto [30].

Las propiedades más comúnmente medidas a partir de pruebas realizadas con nanoindentadores son la dureza (H) y el módulo elástico (E). Un esquema de las curvas de carga contra desplazamiento necesarias para la determinación experimental de E y H se muestra en la Figura 12.

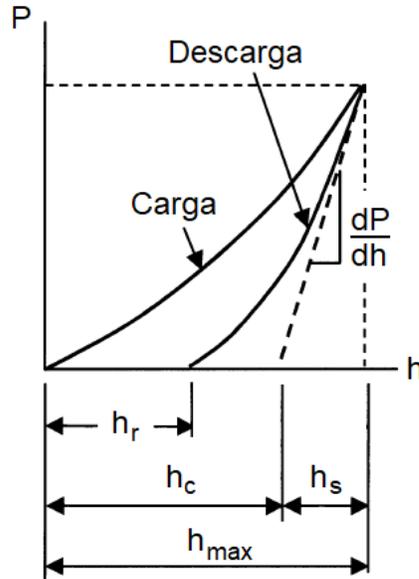


Figura 12. Curva esquemática de carga contra desplazamiento de una nanoindentación, adaptada de [29]

La nanodureza hace referencia a una presión media. Es decir, la nanodureza es representada por una relación de la carga máxima aplicada, P_{max} , dividida por el área proyectada, $A = 24.5h_c^2$, en el plano de la superficie [29].

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Ec. 4. Dureza}$$

Mientras que el módulo elástico es determinado a partir de la pendiente en el máximo de la curva de descarga y está en función de dP/dh y el área de contacto como se muestra a continuación [29].

$$E^* = \frac{1}{2\beta} \frac{\sqrt{\pi} dP}{\sqrt{A} dh} \quad \text{Ec. 5. Módulo elástico}$$

Donde β es un factor de corrección geométrica igual a 1.034.

De las curvas de nanoindentación también podemos obtener el trabajo mecánico total realizado por el indentador durante la carga, U_T , determinado por el

área total debajo de la curva de carga. El valor de U_T es igual a la suma de la energía elástica, U_e , y la energía plástica, U_p .

$$U_T = U_e + U_p \quad \text{Ec. 6. Energía mecánica total}$$

La energía elástica U_e esta determinada por el área debajo de la curva de descarga, mientras que la energía plástica U_p se determina por el área encerrada entre la curva de carga y la de descarga como se muestran en la Figura 13 [32].

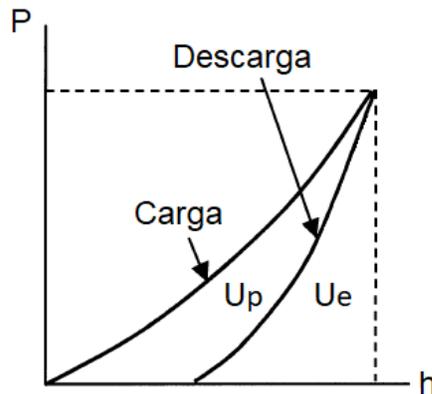


Figura 13. Energía plástica y energía elástica en curva de nanoindentación

2.7.4 Defectos de apilamiento y hundimiento en huellas de indentación

Cuando el contacto de una indentación involucra deformación plástica del material estudiado, este puede hundirse o apilarse alrededor del indentador. El grado de apilamiento o hundimiento depende principalmente de la razón E/Y y del grado de endurecimiento por deformación del material indentado, donde: E representa el módulo elástico e Y el esfuerzo de cedencia [29].

Los defectos de hundimiento y apilamiento pueden ser definidos por medio de las alturas o vistas superiores a partir huellas de indentación como se esquematiza en la Figura 14

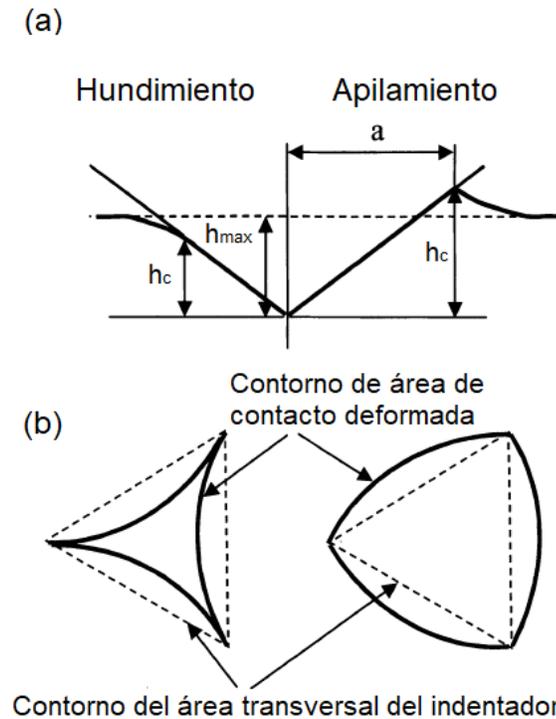


Figura 14. a) Vista transversal de defectos de hundimiento y apilamiento, b) vista superior de defectos de hundimiento y apilamiento, adaptadas de [29]

Para materiales que endurecen por deformación y con una baja relación de E/Y se espera un defecto de hundimiento, definido por una huella con curvatura convexa en relación con el contorno del área transversal del indentador como se muestra en la Figura 14. Por otro lado, para materiales que no endurecen por deformación y con un valor elevado de E/Y es esperado un defecto por apilamiento, definido por una huella de curvatura cóncava en relación con el contorno del área transversal del indentador, que además se caracteriza por una mayor área de contacto [29].

2.7.5 Fricción y desgaste

La fricción es la resistencia al movimiento relativo de dos cuerpos que están en contacto. El concepto básico se puede ilustrar mediante el caso simple de una masa sobre un plano inclinado (Ver Figura 15) [33].

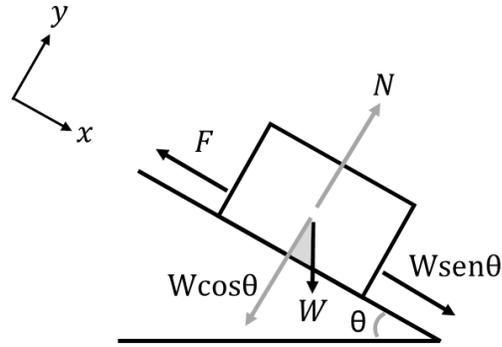


Figura 15. Coeficiente de fricción

La fricción se puede definir en base a la figura anterior como el valor escalar adimensional de la relación entre la fuerza de fricción tangencial y la fuerza de carga normal. La siguiente ecuación muestra dicha relación [33].

$$\mu = \tan \theta = \frac{F}{W \cos \theta} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \quad \text{Ec. 7. Fricción}$$

La variación de este coeficiente con respecto al tiempo puede ser sensada y registrada para proporcionar típicamente una curva como esquematiza la Figura 16.

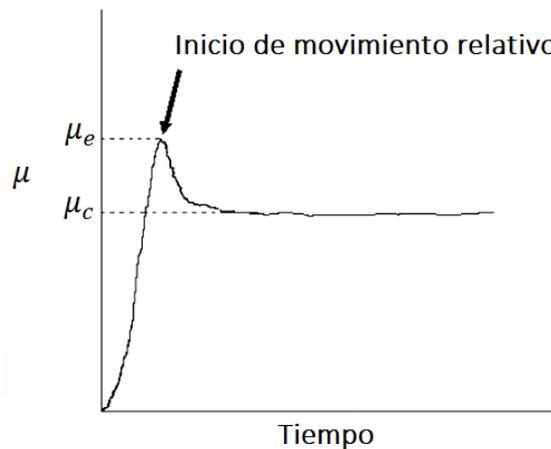


Figura 16. Coeficiente de fricción estático μ_e y cinético μ_c , adaptada de [33]

La fricción a menudo se puede describir mediante un parámetro cuantitativo llamado coeficiente de fricción (CoF). Es un parámetro empírico: debe medirse experimentalmente y no se puede encontrar a través de cálculos. Puede variar en un amplio rango: desde 0.001 en un rodamiento con carga ligera hasta más de 10

para metales limpios que se deslizan contra sí mismos en el vacío. Para los materiales más comunes, deslizándose en el aire, el valor del CoF se encuentra en un rango de 0.1 a 1 aproximadamente [33].

La fricción no es una propiedad del material; es una propiedad del sistema tribológico que consta de al menos dos cuerpos en contacto, entorno e interfaz. El entorno puede presentar condiciones secas o lubricadas. En cuanto a la interfaz, los contaminantes superficiales o las películas delgadas afectan la fricción. En dos superficies sólidas lisas y limpias sin películas químicas ni adsorbidos, la fricción suele ser alta y en superficies bien lubricadas generalmente se observa una fricción baja [33].

Por otra parte, el desgaste es la pérdida progresiva de sustancia de la superficie de un cuerpo provocada por acción mecánica. En la mayoría de los casos, el desgaste es debido a interacciones superficiales entre las asperezas de las superficies en contacto y cumple con la ley de Archard: el desgaste es proporcional a la fuerza de carga normal aplicada al cuerpo e inversamente proporcional a la dureza de este [33]–[35]. La ecuación de Archard para desgaste por deslizamiento relaciona la tasa de desgaste con la carga normal aplicada como sigue [36].

$$Q = \frac{KW}{H} \quad \text{Ec. 8. Ley de Archard}$$

Donde:

Q = volumen removido de la superficie por unidad de deslizamiento

W = carga normal aplicada a la superficie por una contraparte

H = dureza de la superficie de desgaste

K = coeficiente de desgaste (adimensional)

Sin embargo, es común expresar la tasa de desgaste como:

$$k = \frac{K}{H} = \frac{Q}{W}$$

Ec. 9. Tasa de desgaste

A menudo llamada tasa específica de desgaste k ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) [36]. Bajo condiciones de deslizamiento sin lubricante, comúnmente llamadas condiciones en seco, el coeficiente K puede presentar valores en un rango de orden de magnitud comprendido entre 10^{-2} y 10^{-6} . También, específicamente en metales, se puede considerar desgaste severo o leve a los rangos por encima y por debajo de 10^{-4} respectivamente, para este mismo coeficiente K . Además, el desgaste por deslizamiento severo se asocia con partículas desprendidas relativamente grandes, mientras que en el desgaste leve las partículas de desgaste son más finas y están formadas de óxido [36].

2.7.6 Modos de desgaste

El desgaste de una superficie se debe a interacciones que suceden durante movimiento relativo con otra superficie de contacto. De modo que parte del material puede desplazarse y entonces eliminarse de una superficie y en algunos casos resultar en la transferencia a la otra superficie de acoplamiento, o fracturarse y desprenderse como una partícula de desgaste [33]. La Figura 17 muestra un esquema de los modos de desgaste posibles más comunes entre dos superficies.

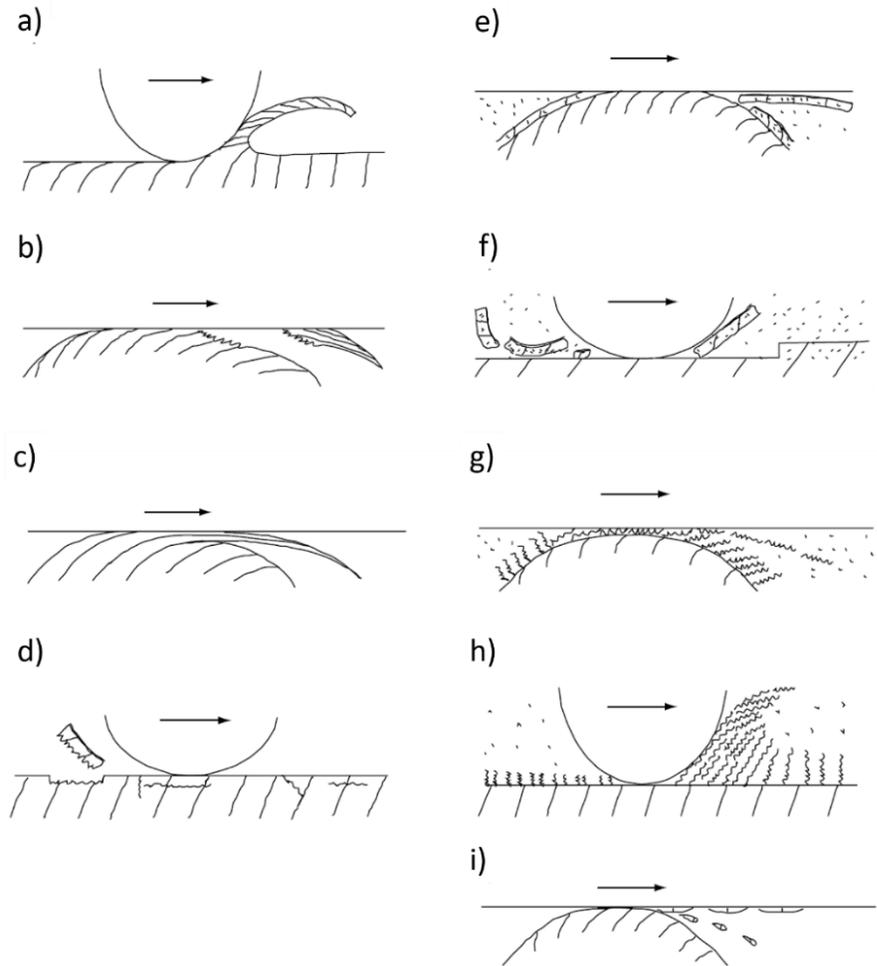


Figura 17. Esquema de modos de desgaste: a) por microcorte de una superficie dúctil, b) por adhesión y transferencia de masa, c) por flujo de deformación plástica acumulada, d) por fatiga, inicio y propagación de grieta, e) corrosivo por fractura de una tribopelícula, f) corrosivo por delaminación de una tribopelícula, g) corrosivo, por deformaciones plásticas acumuladas de una tribopelícula suave, h) corrosivo por cepillado de una tribopelícula suave, i) por fundido local y transferencia o dispersión de masa. Adaptada de [36]

2.8 Propiedades electroquímicas

2.8.1 Corrosión

La corrosión es el deterioro o destrucción de un material debido a una reacción electroquímica con su entorno. Ocurre cuando elementos de algún metal o aleación cambian en su estado de oxidación: de metálico, a estado no metálico, debido a la tendencia natural de equilibrio termodinámico hacia estados de menor energía [37], [38].

La tendencia de un metal a corroerse en condiciones estándar se puede expresar mediante la energía libre de Gibbs (ΔG^0) con la ecuación [38]:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad \text{Ec. 10. Energía libre de Gibbs}$$

Donde:

n = número de electrones o equivalentes químicos

F = Constante de Faraday (9500C/equivalente)

E^0 = Fuerza electromotriz a condiciones estándar (volts)

El resultado de una ΔG^0 positiva indica que la reacción no es espontánea [38].

Las consecuencias de la corrosión generalmente son financieras y de seguridad: costos de limpieza, reemplazo, reparación y tiempos de inactividad [38].

2.8.2 Reacción de oxidación-reducción

Las reacciones químicas en las que se transfiere uno o más electrones entre los reactivos, se llaman reacciones de oxidación-reducción. La corrosión consiste en una reacción de oxidación-reducción [37], [38].

En un metal (M), la reacción de oxidación tiene la forma general:



mientras que la reacción de reducción más simple se puede representar con iones de hidrógeno de la siguiente manera [37], [38]:



como lo muestra la Figura 18.

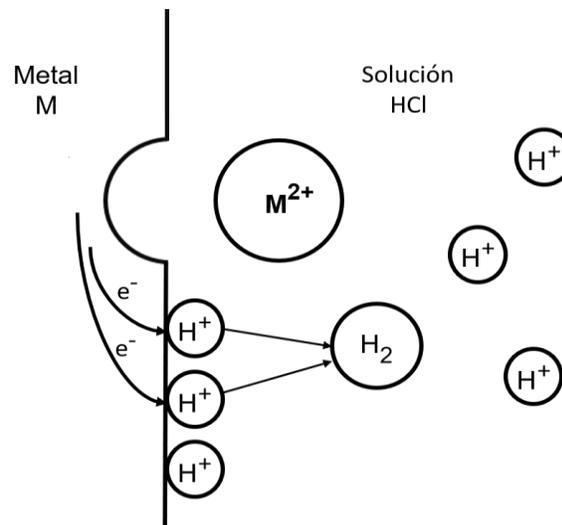


Figura 18. Esquema de la disolución de metal y la transferencia de electrones durante la corrosión, adaptada de [39]

2.8.3 Ley de Faraday y equivalente químico

La ley de Faraday proporciona la relación entre el flujo de corriente y la cantidad de material corroído o disuelto durante una reacción electroquímica [39].

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad \text{Ec. 11. Ley de Faraday}$$

Donde:

m = cantidad de material que reacciona (g)

I = corriente eléctrica (A)

t = tiempo (s)

a = peso atómico del material que reacciona (g/mol)

n = número de equivalentes o electrones intercambiados en la reacción

F = constante de Faraday (96485 C/equivalente químico)

Al dividir la ecuación entre tiempo y área podemos definir una velocidad de corrosión r [39].

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad \text{Ec. 12. Velocidad de corrosión}$$

Donde i es igual a la densidad de corriente

Para la obtención de la velocidad de corrosión de una aleación a través de pruebas electroquímicas, es necesario determinar previamente el peso del equivalente químico o EW por sus siglas en inglés. En base a la norma G102-89 de la ASTM [40], EW , puede ser considerado como la masa de metal en gramos que se oxidará por el paso de un Faraday (96485 C (A·s)) de carga eléctrica. Matemáticamente, es el recíproco del número de equivalentes (N_{EQ}) promedio

transferidos en la reacción de oxidación-reducción como lo muestra la siguiente ecuación [39].

$$EW = [N_{EQ}]^{-1} = \left[\sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ec. 13. Peso de equivalente químico para aleaciones}$$

Donde:

f_i = fracción masa del elemento i en la aleación

n_i = valencia del elemento i en la aleación

a_i = peso atómico del elemento i en la aleación

2.8.4 Polarización y velocidad de corrosión

La espontaneidad de una reacción de corrosión es definida por el equilibrio termodinámico. Sin embargo, lo que nos atañe principalmente al momento de estudiar la corrosión de un material es la cinética de la reacción. La cinética de las reacciones de electrodo en una celda electroquímica permite la medición práctica de las velocidades de corrosión [38].

El cálculo de la velocidad de corrosión es posible mediante la aceleración de la reacción por medio de la aplicación de una corriente eléctrica que perturba el estado de equilibrio de un electrodo que puede ser la superficie de una muestra metálica. El cambio en el potencial causado por la corriente neta hacia o desde un electrodo, medido en voltios, se llama polarización. La polarización puede ser llevada a cabo en pasos (potencioestáticamente) o continuamente (potenciodinámicamente) [38].

Para estimar el comportamiento de resistencia a la corrosión de un metal, se obtienen de manera experimental diagramas de polarización, gráficos de potencial contra logaritmo de la densidad de corriente. El electrodo de trabajo es polarizado catódicamente y más tarde anódicamente para obtener las líneas punteadas curvas de la Figura 19, para el metal M y especie reducida R [38].

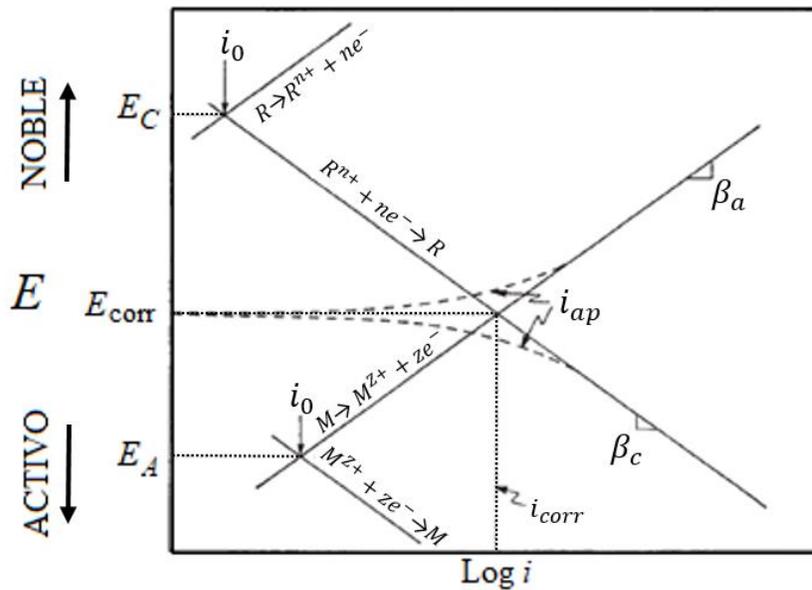


Figura 19. Diagrama de polarización, adaptada de [38]

En el diagrama que se muestra en la Figura 19, n y z representan estados de oxidación o electrones transferidos en las semireacciones de oxidación y reducción, β_c y β_a corresponden a las pendientes de la región catódica y anódica, respectivamente; de la misma forma E_C y E_A representan los potenciales de la región catódica y anódica, i_{ap} es la corriente aplicada, mientras que E_{corr} e i_{corr} representan el potencial y corriente de corrosión, mientras que i_0 únicamente se utiliza para indicar el valor inicial de corriente de la rama catódica o anódica.

Los rangos de potencial en los que se puede obtener un diagrama potenciodinámico completo para un metal, se estiman previo a las pruebas de polarización potenciodinámica mediante diagramas de Pourbaix² [37]. Estos rangos deben abarcar potenciales donde el material pasa de ser noble o poco reactivo químicamente a activo.

La reacción de oxidación del metal M puede representar la disolución del metal y sucede a la misma velocidad que la reacción de reducción de la especie R de acuerdo con la teoría del potencial mixto, que postula que la suma total de

² Diagramas de Pourbaix: diagramas de potencial-pH que muestran el comportamiento electroquímico en cuanto a zonas de corrosión e inmunidad para algunos metales comunes en agua.

corrientes anódicas debe ser igual a la suma total de corrientes catódicas; pues durante una reacción electroquímica no puede existir la acumulación de carga eléctrica. La velocidad de corrosión de las áreas anódicas en una superficie metálica es proporcional a i_{corr} y, por lo tanto, la velocidad de corrosión siempre puede expresarse como una densidad de corriente. Se puede determinar i_{corr} con la extrapolación a partir de la región anódica o catódica de Tafel y sus respectivas pendientes (β_c, β_a) al potencial de corrosión E_{corr} , donde el valor de la corriente catódica es igual al de la corriente anódica ($i_c = i_a$) se encuentra la velocidad de corrosión. Estas importantes mediciones se obtienen a partir del diagrama potenciodinámico, y resultan de las intersecciones formadas con el trazo que parte de E_{corr} , el punto cuando la corriente aplicada pasa de ser catódica a anódica, con el punto donde las pendientes constantes de la rama anódica y catódica (β_c, β_a) son iguales (Ver Figura 19) [38], [39].

También, es común reportar la velocidad de corrosión de acuerdo con la longitud de penetración en el material debida al deterioro en un tiempo determinado, esto por lo general en milímetros por año o milipulgadas por año. La velocidad de corrosión en longitud de penetración por unidad de tiempo resulta de dividir la ecuación de velocidad de corrosión por la densidad, D, de la aleación, así, la velocidad de corrosión en milipulgadas para i en $\mu A/cm^2$ y D en g/cm^3 por año se puede escribir como sigue [38], [39].

$$r = 0.129 \frac{ia}{nD}$$

Ec. 14. Velocidad de corrosión en milipulgadas por año

2.8.5 Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto OCP (por sus siglas en inglés), es el potencial entre dos terminales de un circuito eléctrico cuando no hay corriente eléctrica fluyendo en este. Es el único potencial donde la velocidad de reacción anódica y catódica es igual, por tanto $E_{corr} = OCP$. Este potencial es monitoreado por lo general antes de la realización de pruebas de corrosión hasta permitir su estabilización para asegurar la precisión de la medición. Un deterioro en la superficie es caracterizado por una disminución en el *OCP* [37].

2.8.6 Fenómeno de Pasivación

Un metal pasivo es uno que está activo en la serie de fuerza electromotriz estándar³, pero que, sin embargo, se corroe a una velocidad muy baja [38]. Y, la pasivación es una disminución en la velocidad de corrosión de un metal debida a la formación de una capa de óxido protector en la superficie del metal. De tal manera que la reacción electroquímica se ve reducida o completamente impedida a partir de cierto potencial crítico E_p [39].

El fenómeno se presenta en algunos metales como el titanio, níquel y cromo. La capa protectora es estable en un cierto rango de potencial hasta que eventualmente es destruida (transpasivación). Por tanto, las películas pasivas permiten proporcionar superficies metálicas con buena resistencia a la corrosión [39].

Un metal o aleación puede existir en estado pasivado o activo; de acuerdo con el potencial y a la solución oxidante a la que está expuesto. En la Figura 20 se muestra el comportamiento de pasivación.

³ Serie de fuerza electromotriz estándar: Lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares.

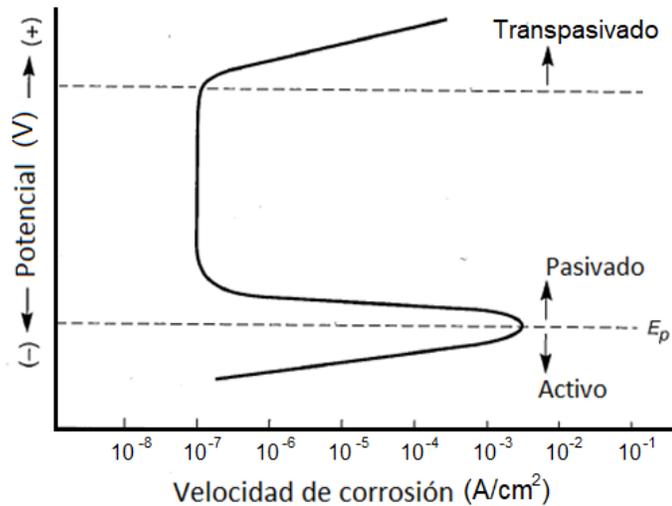


Figura 20. Curva representativa para el fenómeno de pasivación, adaptada de [39]

La reducción de la velocidad de corrosión en la transición de la región activa a la pasiva es usualmente de tres a seis órdenes de magnitud [39]. Además, es la descomposición de la película pasiva lo que conduce a la incapacidad de los metales y las aleaciones para realizar sus funciones asignadas debido a los modos localizados de falla por corrosión, tales como corrosión bajo tensión, picaduras, corrosión en grietas y fatiga por corrosión [37].

2.8.7 Impedancia electroquímica

La impedancia electroquímica Z es una medida de oposición a una corriente eléctrica alterna (C.A) presentada por un circuito en unidades de Ohms·cm². Un factor de proporcionalidad dependiente de la frecuencia angular (ω) que actúa como una función de transferencia al establecer una relación entre la señal de voltaje de excitación y la respuesta de corriente eléctrica del sistema [37]:

$$Z(\omega) = V(\omega) / i(\omega) \quad \text{Ec. 15. Impedancia}$$

donde V es el voltaje variable en el tiempo a través del circuito ($V = V_0 \sin(\omega t)$) e i es la densidad de corriente variable en el tiempo a través del circuito ($i = i_0 \sin(\omega t + \Phi)$) donde Φ es el ángulo que representa el desfase entre corriente y potencial.

Matemáticamente Z es un número complejo cuyos valores dependen de la frecuencia, y representa una característica fundamental del sistema electroquímico que describe: $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$, donde Z' y Z'' representan el componente real y el componente imaginario, respectivamente. El conocimiento de la dependencia de la impedancia con la frecuencia para un sistema corrosivo permite la determinación de un circuito eléctrico equivalente apropiado que describe ese sistema [37].

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), utiliza comúnmente los llamados diagramas de Nyquist y Bode para el análisis del comportamiento de los elementos resistivos y capacitivos de la interfaz del material de estudio. El diagrama de Nyquist consiste en un gráfico del plano complejo de $-Z''$ (parte imaginaria) contra Z' (parte real), mientras que el diagrama de Bode se conforma de dos gráficos: uno del ángulo de fase contra la frecuencia y otro de la magnitud de la impedancia ($|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$) con respecto a la frecuencia [37].

2.8.8 Capacitancia de la doble capa

La capacitancia de la doble capa parte de la definición clásica en un capacitor de placas paralelas, en cual, al aplicar una diferencia de potencial entre las placas metálicas estas acumulan carga fenómeno que comúnmente se mide en Farads (F) por unidad de área. La capacitancia de la doble capa es análoga, en lugar de ser definida en base cargas en placas de metal, se define por medio de las llamadas capas dobles de carga (positiva y negativa) separadas por una capa de disolvente (dieléctrico) en interfases formadas por la superficie de electrodos y soluciones electrolíticas como ilustra Figura 21 [41].

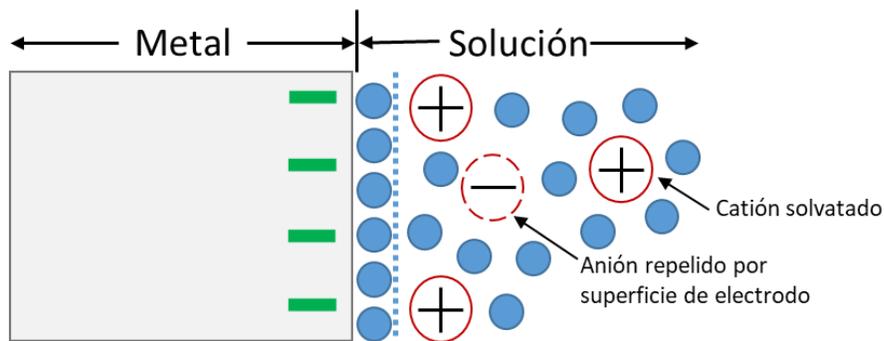


Figura 21. Representación esquemática de la doble capa eléctrica en interfaz metal/electrolito

Mientras que la determinación de velocidad de corrosión tiene como base fenómenos faradaicos, fenómenos que involucran transferencia de carga y masa a través de la interfaz electrodo/electrolito, la capacitancia parte de la concepción de procesos no faradaicos, procesos donde no ocurre transferencia de carga a través de la interfaz electrodo/electrolito, procesos que involucran acumulación de carga adsorción, desorción y el acomodo de cargas entre dos superficies [41]. Tales efectos se manifiestan en el diagrama de Nyquist por medio de la desviación del comportamiento de un capacitor ideal (representado por una línea vertical en el gráfico de Z'' contra Z' , (Ver Figura 22), y muestran comúnmente un alejamiento gradual del eje imaginario que ocasiona la formación medios arcos o semicírculos [42].

El diagrama de Bode es representado por dos gráficos que se generan de manera simultánea con el diagrama de Nyquist y pueden proporcionar información sobre la estructura de capa pasiva del electrodo y confirmar el comportamiento capacitivo ideal; uno de los gráficos es de la magnitud de la impedancia contra el logaritmo de la frecuencia y otro del ángulo de fase también contra el logaritmo de la frecuencia [41], [42]. A continuación, se ilustran algunos comportamientos del diagrama de Nyquist y Bode que corresponden a algunos circuito eléctricos con la inclusión de elementos resistivos y capacitivos [43].

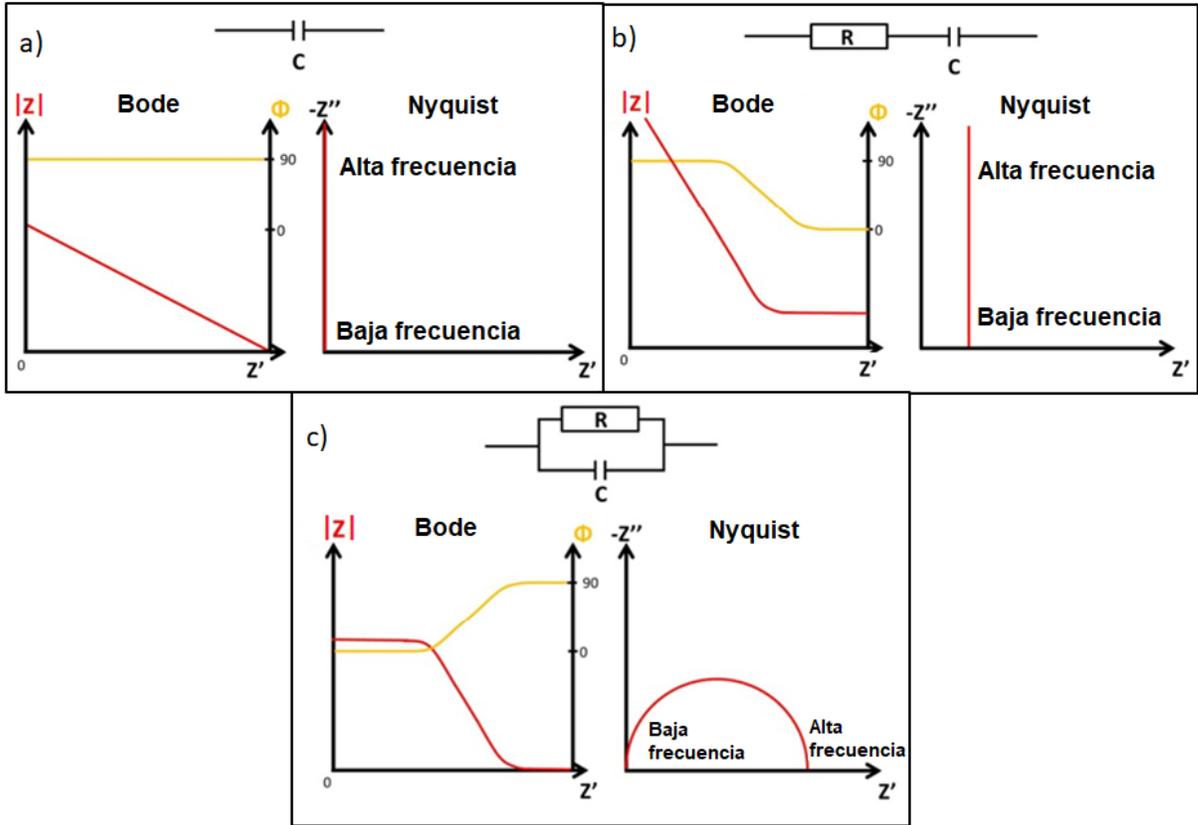


Figura 22. Diagramas de Nyquist y Bode ideal para algunos circuitos eléctricos básicos: a) una capacitancia, b) resistencia y capacitancia en serie y c) resistencia y capacitancia en paralelo, $|Z|$:magnitud de la impedancia, Φ : ángulo de fase, adaptada de [43]

Las desviaciones de la impedancia con respecto al comportamiento capacitivo ideal en la interfaz electrodo/electrolito se pueden representar empíricamente en función del llamado "elemento de fase constante, T" (CPE) que tiene la siguiente dependencia de la frecuencia [42]:

$$Z(CPE) = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad \text{Ec. 16. Impedancia en función del elemento de fase constante}$$

Donde:

T = Elemento de fase constante

n = parámetro asociado a la desviación del ángulo de fase

j = Indicador de número imaginario

ω = Frecuencia angular

De la ecuación anterior se puede extraer la capacitancia de doble capa (C_{dl}), una capacitancia que incluye la corrección del coeficiente n y de la resistencia a la solución como sigue [42]:

$$C_{dl} = n \sqrt{\frac{T}{R_s^{(n-1)}}}$$

Ec. 17. Capacitancia de doble capa en interfaz metal/electrolito

Donde:

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa

R_s = Resistencia de la solución

T = Elemento de fase constante

n = parámetro asociado a la desviación del ángulo de fase

La Figura 23 muestra el modelo de circuito eléctrico equivalente para el caso simple de corrosión en una interfaz metal/electrolito [37].

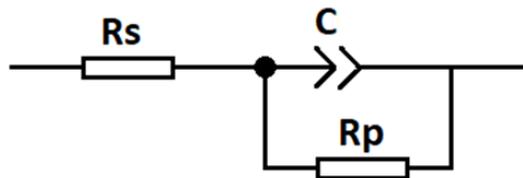


Figura 23. Circuito eléctrico equivalente típico para la interfaz metal/electrolito durante corrosión

Donde C es la capacitancia de interfaz estudiada, R_s es la resistencia de la solución y R_p es la resistencia de transferencia de carga del material estudiado.

3. Antecedentes

3.1 Desarrollo histórico de las aleaciones con memoria de forma

En 1938 Greninger y Mooradian [44] fueron los primeros en reportar el efecto de memoria de forma en aleaciones CuZn y CuSn. Sin embargo, no se logró un avance en aplicaciones ingenieriles hasta 1963 con el trabajo de Buehler W.J. y colaboradores del laboratorio de artillería naval de Norteamérica. Mientras estudiaban materiales para blindaje térmico observaron el efecto de memoria de forma en la aleación equiatómica NiTi, lo que llevó a la subsecuente comercialización del Nitinol® (Acrónimo de las palabras Níquel Titanio Naval Ordnance Laboratory) [45].

La primera aplicación comercial de las SMA fue en 1965 y se conoció como Cryofit, se utilizaba para acoplamiento de tuberías en aviones de combate; la composición surgió de la adición de un tercer elemento, cobalto o hierro, al sistema NiTi [46]. Durante los 70s las aplicaciones biomédicas del NiTi aumentaron [47]. Por otra parte, en 1989 se desarrolló el sistema NiTiNb y se utilizó en reparaciones a reactores nucleares [48]. En los 90s surgieron los stents o endoprótesis vasculares, dispositivos usados en microcirugías para el tratamiento de complicaciones arteriales [49].

Otro ejemplo del uso de aleaciones NiTi en áreas médicas se encuentra en utensilios para tratamientos dentales de endodoncia [50].

Con el auge de las SMA se han alcanzado incluso clasificaciones de acuerdo con las temperaturas de operación o propiedades magnéticas. Se puede categorizar de forma general como SMA de alta temperatura, a las que muestran efecto de memoria de forma arriba de los 100 °C (HTSMA); constan de los elementos ternarios: Au, Hf, Pd, Pt y Zr e incrementan la temperatura de transformación martensítica de manera proporcional a su concentración; pero, solo en cantidades mayores a 10 % atómico resultan en una estructura martensítica ortorrómbica [51]. Por su parte, las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA),

también llamadas aleaciones con memoria de forma magnéticas (MSMA), son diseñadas con el propósito de ejecutar el efecto de memoria de forma vía campo magnético; además de ya contar con la posibilidad de hacerlo por medio de un cambio de temperatura o por la aplicación de esfuerzo [52]. Como ventaja presentan un mecanismo de actuación prácticamente inmediato y sin necesidad de contacto, como desventaja tienden a ser más frágiles, sin embargo, han sido adecuadas en diversos diseños de válvulas [11]. Las más populares y comerciales FSMA son de NiMnGa [53]. En estas aleaciones, recientemente se ha encontrado un incremento en la resistencia mecánica por adición de Cobre [54] y un aumento de temperaturas de transformación por adición de itrio o elementos pertenecientes a la categoría de tierras raras (Gd, Dy, Nd, Sm, Tb) [55].

3.2 Aspectos generales sobre el desempeño de aleaciones NiTi y efectos de elementos ternarios en aleaciones base NiTi

Las SMA base NiTi son preferibles para la mayoría de las aplicaciones debido a un mayor rendimiento en características como resistencia al desgaste y corrosión puesto que otras aleaciones como FeMnSi, CuZnAl y CuAlNi a pesar de ser de un bajo costo y tener disponibilidad en el mercado, son inestables y resultan imprácticas debido a una mayor fragilidad y menor rendimiento termomecánico [11].

Se han realizado investigaciones de diversos sistemas ternarios con el propósito de mejorar el rendimiento de la aleación base NiTi, al añadir por ejemplo Cu a un sistema NiTi; disminuye el ancho de los ciclos de histéresis térmico y mecánico. En NiTi con 10 % atómico de Cu, la histéresis de transformación es mucho menor que para la aleación binaria pues la deformación elástica se reduce a aproximadamente 4.0 %. Además, el Cu tiende a reemplazar preferencialmente átomos de Ni en la aleación NiTi y a disminuir el esfuerzo de cedencia de la fase martensita [56].

Por el contrario, el Nb ha demostrado elevar el esfuerzo de cedencia en aleaciones NiTiNb [57], además, amplía el ciclo de histéresis térmica, lo cual es conveniente en dispositivos de acoplamiento [58]. El punto de fusión del Nb es

mucho más elevado con respecto al del Ti o Ni; por lo que la segregación del Nb es prácticamente inevitable durante el enfriamiento después de la fundición en el proceso de fabricación [12]. También, cuando la cantidad de Nb en un sistema NiTiNb es elevada causa detrimento en la superelasticidad [12]; por ello resulta prometedor estudiar concentraciones por debajo del 4 % para este o cualquier otro elemento de aleación de tamaño y biocompatibilidad similar como el Ta [59].

Por otra parte, el Ta reemplaza átomos de Ti en el sistema NiTiTa [13]. Otros estudios, revelan preferencias sustitucionales de algunos elementos ternarios, Fe o Co se sustituyen por Ni y Al, Mn, V y Cr sustituyen al Ti, incluso cuando están presentes en muy pequeñas cantidades [60].

Existen resultados de simulaciones computacionales basados en energías de formación de aleaciones ternarias NiTi-X [61], los cuales muestran que en un equilibrio ideal entre sus elementos, generalmente se forma una segunda fase compuesta de Ni_2Ti-X para los elementos ternarios: Au, Pt, Hf, Pd, Zr, Cu, Cr, Sc y Al. La aleación NiTi generalmente contiene intermetálicos como Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni y $TiNi_3$. Entre estos, los precipitados de Ti_3Ni_4 pueden mejorar propiedades de memoria de forma según su tamaño, morfología y distribución.

3.2.1 Temperaturas de transformación de fase y composición de aleaciones ternarias base NiTi

En las últimas cinco décadas se han desarrollado aleaciones NiTi-X (X=Pd, Pt, Hf y Zr) para diversas aplicaciones comerciales, sin embargo, debido al alto costo del Pd y Pt la viabilidad en la utilización de estos elementos en aleaciones se ha limitado [62], [63]. La Tabla 1 muestra las temperaturas de transformación de algunas aleaciones de NiTi, NiTiHf, NiTiZr y NiTiTa.

Tabla 1. Antecedentes de temperaturas de transformación para algunas aleaciones NiTi y aleaciones ternarias base NiTi, modificada y adaptada de [8]

| Aleación (% at.) | Mf (°C) | Ms (°C) | As (°C) | Af (°C) | Referencia |
|---|---------|---------|---------|---------|------------|
| Ni ₅₀ Ti ₅₀ | 15 | 55 | 80 | 89 | [64] |
| Ni _{50.5} Ti _{49.5} | -78 | -19 | 9 | 53 | [65] |
| Ni ₅₁ Ti ₄₉ | -153 | -144 | -89 | -40 | [3] |
| Ni _{49.8} Ti _{42.2} Hf ₈ | 50 | 69 | 111 | 142 | [66] |
| Ni ₄₇ Ti ₄₈ Zr ₅ | 20 | 65 | 75 | 138 | [66] |
| Ni ₅₀ Ti ₄₇ Ta ₃ | 41 | 58 | 90 | 106 | [13] |
| Ni ₅₀ Ti ₄₅ Ta ₅ | 31 | 44 | 76 | 99 | [13] |
| Ni ₄₉ Ti ₄₆ Ta ₅ | 41 | 55 | 77 | 100 | [13] |

Otros estudios [67]–[69] han mostrado el efecto de algunos elementos ternarios en función de la cantidad de contenido sobre las temperaturas de transformación de aleaciones de nitinol®, en los cuales se ha reportado un incremento lineal en las temperaturas de transformación con la adición de Zr en aleaciones Ni₄₇Ti_{53-x}Zr_x (x= 5, 10, 15 y 20 % at.), y un incremento en las temperaturas de transformación de hasta 90 °C aproximadamente con la adición de Hf en aleaciones de Ni_{49.8}Ti_{50.2-x}Hf_x (x=8, 9.5, 10, 11, 15, 20 y 25 % at.). Mientras que la adición de Fe al sistema NiTi ha mostrado una disminución de las temperaturas de transformación de fase en las aleaciones ternarias NiTiFe. Este efecto de disminución se atribuyó principalmente a la relajación de esfuerzos en la red cristalina inducida por defectos de vacancias de Ni y sustituciones de Fe (elementos de radio atómico menor al del Ti), lo que permite la estabilización de la fase austenítica (B2) durante la transformación de fase [70].

Por otra parte, Dagdelen [14] encontró que el incremento en el contenido de Ta como elemento ternario en la aleación Ni_{32-x}TiTa_{18+x} (x= 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) en porcentaje atómico, no modifica significativamente las temperaturas de transformación de la aleación, sin embargo, si ocasiona una disminución en la

entalpía de transformación de fase. Estas entalpías fueron determinadas en base a curvas de calorimetría diferencial de barrido realizadas a 10 K/min. Como ejemplo, para las aleaciones de menor y mayor contenido de Ta, 18 y 26 % at., el cambio en la entalpía fue de 1.2 y 6.2 J/g respectivamente.

3.2.2 Microestructura y estructura cristalina en aleaciones NiTiTa

En aleaciones NiTiTa se pueden encontrar partículas de segunda fase alrededor de los límites de grano. Esto se ha podido determinar gracias a imágenes obtenidas por electrones retrodispersados y análisis cuantitativos por energía dispersiva de rayos X. Partículas ricas en $(\text{Ti, Ta})_2\text{Ni}$ y partículas de $\beta\text{-Ta}$ se aprecian en la Figura 24 con color negro y blanco respectivamente [13].

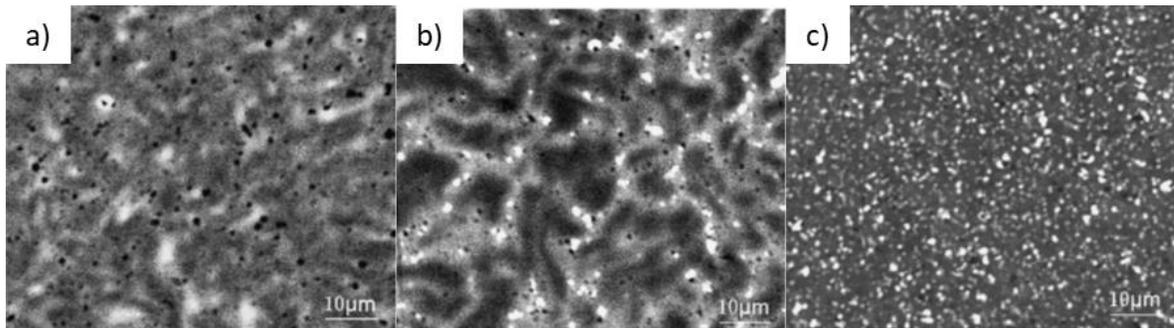


Figura 24. Imágenes de electrones retrodispersados en a) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47}\text{Ta}_3$, b) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_5$ y c) $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{46}\text{Ta}_5$, [13]

También, se ha encontrado que las fases principales en aleaciones NiTiTa con poco contenido de Ta, son la cúbica B2 y monoclinica B19' en base a análisis de difracción de rayos X [71], [72].

Además, se ha encontrado para las aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47}\text{Ta}_3$, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_5$ y $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{46}\text{Ta}_5$ que cuando el contenido de Ni es constante los parámetros de red a y c, el ángulo monoclinico β y el volumen de celda unitaria de la fase B19' aumentan, mientras que el parámetro de red b disminuye con el incremento en el contenido de Ta [73].

Gong [13], propone para las aleaciones anteriores, que al tomarse en cuenta la electronegatividad de los átomos y su tamaño es posible que lleve a cabo una

sustitución preferencial de Ta por átomos de Ti en vez de Ni; ya que las electronegatividades y tamaños de estos elementos son similares⁴.

Otros análisis de difracción de rayos X en aleaciones NiTiTa con tratamientos termomecánicos, han mostrado que el pico correspondiente al plano (002) para la fase B19' incrementa en las muestras con tratamiento e indica presencia de martensita inducida por esfuerzo. Además, la intensidad del pico correspondiente a una estructura Ti_3Ni_4 emitida desde el plano (131) aumenta en muestras tratadas termomecánicamente [72]. En cuanto a la microestructura en aleaciones NiTi, la martensita acicular inducida por el estrés de los tratamientos termomecánicos incrementa significativamente lo cual se puede apreciar en la Figura 25 [72]. Se llevó a cabo un análisis puntual por EDS en los precipitados (indicado con números en la Figura 25) que resultaron estar compuestos mayormente de Ti.

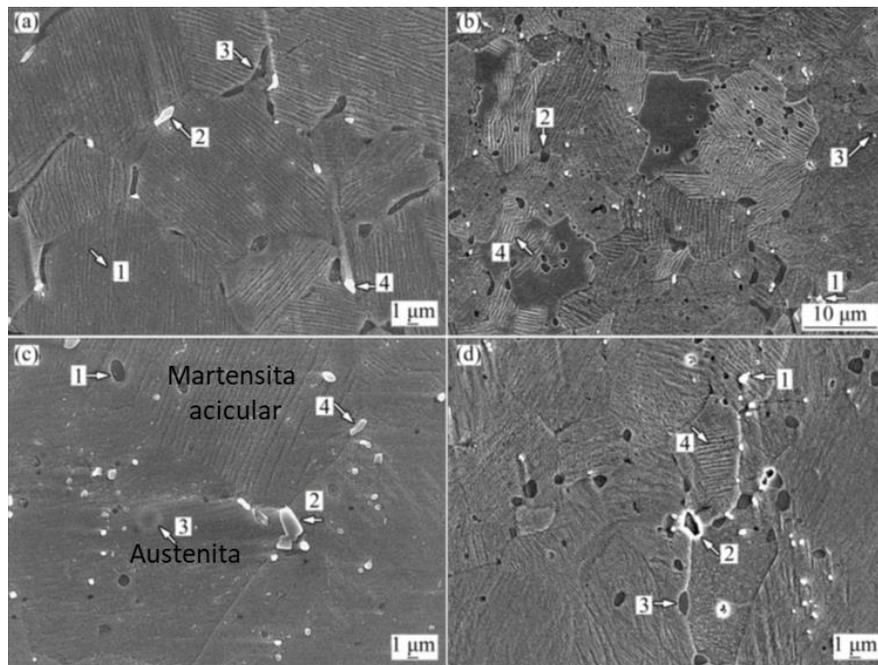


Figura 25. Imágenes SEM de muestras de aleación $Ni_{51}Ti_{49}$ (fracción mol) sinterizadas por plasma de chispa a) después de sinterizado, b) tratadas termomecánicamente (1100°C, 5 min, 300 MPa) c) envejecidas (500 °C, 1 h) y d) tratadas termomecánicamente y envejecidas [72]

⁴ Electronegatividades de Ni, Ti y Ta: 1.91, 1.54 y 1.5 respectivamente. Radios atómicos de Ni, Ti y Ta: 0.124 nm, 0.147 nm, 0.149 nm respectivamente [13].

Por otro lado, Dagdelen [14], observó por medio de microscopía óptica una microestructura dendrítica en aleaciones $\text{Ni}_{32-x}\text{TiTa}_{18+x}$ ($x= 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) en porcentaje atómico. Notó que, al aumentar la cantidad de Ta, las longitudes de las dendritas aumentan mientras que las orientaciones aleatorias disminuyen. También, observó como es bien sabido, que las regiones dendríticas en las SMA de NiTiTa son regiones ricas en Ta (con fase Ta_2Ti), y la fase principal es rica en Ti (Ti_2Ni de estructura cristalina B19'). Además, el análisis de difracción de rayos X indicó tres fases diferentes, B2, B19 'y β -Ta, los picos más agudos presentados en los difractogramas en todas las aleaciones de NiTiTa corresponden a la fase β -Ta, cuya intensidad aumentó al aumentar la adición de Ta.

Mahtabi y colaboradores [74], discuten varios aspectos de la fatiga del nitinol® y explican algunos efectos microestructurales. Mencionan que el interés principal sobre el comportamiento de resistencia a la fatiga en aleaciones de nitinol® es controlar el inicio de agrietamiento. Las microgrietas tienden a iniciar desde los lugares con más concentraciones de esfuerzo como inclusiones, laminaciones y huecos o porosidades bajo cargas cíclicas y/o ciclos térmicos. Mientras que deformaciones localizadas a lo largo de bandas de deslizamiento parecen reducirse para materiales con un tamaño de grano más fino.

3.2.3 Microdureza Vickers en aleaciones de NiTi y NiTiTa

Por otro lado, investigaciones teóricas y empíricas han dado como resultado relaciones cuantitativas bastante precisas entre la dureza y otras propiedades mecánicas de los materiales, como la resistencia a la tracción máxima, el límite elástico y el coeficiente de endurecimiento por deformación [75]–[77]. Estas relaciones ayudan a medir propiedades mecánicas con precisión suficiente para un control de calidad durante las etapas de manufactura de materiales [28]. Sin embargo, estas propiedades dependen significativamente de características microestructurales como lo es una posible texturización y presencia de precipitados.

Gall y colaboradores [32] ilustraron que la microdureza de NiTi es una función del tamaño de los precipitados de Ni_4Ti_3 en el material. La dureza y recuperación de

forma se muestran como máximas para precipitados muy pequeños, disminuye para precipitados intermedios y aumenta para precipitados grandes como se muestra en la Figura 26.

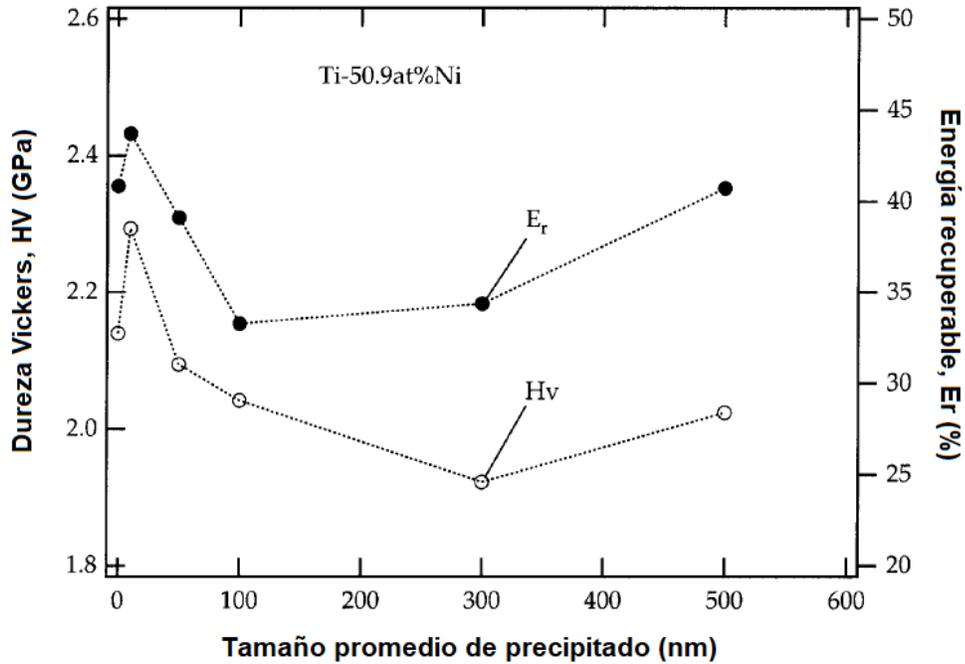


Figura 26. Porcentaje de energía recuperable y dureza Vickers en función del tamaño medio del precipitado para una carga máxima de 1000 mN, adaptada de [32]

La maximización de estas propiedades a pequeños tamaños de precipitado (10 nm) se atribuye a una resistencia relativamente alta tanto al movimiento de dislocación como a transformación martensítica inducida por estrés recuperable. Las disminuciones de dureza y recuperación de forma a tamaños de precipitados intermedios (50–300 nm) se atribuyen a una disminución en la resistencia al movimiento de dislocación y un aumento medido en las temperaturas de transformación con respecto a la temperatura de indentación. Los aumentos en los valores de dureza y recuperación de forma de aproximadamente 0.1 GPa y 7 % respectivamente a grandes precipitados (500 nm) en relación con los de 300 nm se atribuyen únicamente a las disminuciones medidas en las temperaturas de transformación (~10 K) con respecto a la temperatura de indentación, ya que la resistencia al movimiento de dislocación es constante (~210 MPa) en precipitados de 300 nm a 500 nm [32], [78].

Mohammad y colaboradores [79], determinaron una correlación entre la microdureza de muestras superelásticas de $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}$ con el esfuerzo de transformación. Presentaron su estudio como un método rápido, simple y menos destructivo para evaluar el esfuerzo necesario para la transformación de fase de NiTi a temperatura ambiente. Los resultados indican una relación lineal entre los valores de microdureza de $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}$ superelástico y el esfuerzo de transformación de fase determinado a partir de pruebas de tensión a temperatura ambiente. Este hallazgo facilita la categorización de materiales de NiTi superelásticos evitando que las muestras se sobrecarguen antes de la prueba real [79].

Por otra parte, Pfetzinger-Micklich y colaboradores [80] demostraron que los resultados que se obtienen de nanoindentación en NiTi es altamente dependiente de la orientación cristalográfica. Usaron un nanoindentador con punta de Berkovich para estudiar las propiedades mecánicas locales de NiAl y $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}$ con estructura cristalina B2 con un mínimo de diez indentaciones. Mediante difracción de electrones por retrodispersión (EBSD por sus siglas en inglés), seleccionaron con gran precisión granos con tamaños apropiados e identificaron su orientación cristalográfica para luego nanoindentarlos. Determinaron que para obtener una profundidad de indentación específica se necesita mayor fuerza en la dirección de planos $\langle 001 \rangle$ que para la dirección de planos $\langle 111 \rangle$, además, encontraron una anisotropía menos pronunciada para NiAl en relación con $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}$. También, observaron un tamaño de grano promedio de $560 \mu\text{m}$ para NiAl y de $50 \mu\text{m}$ para $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}$ [80].

Pruebas de microdureza Vickers a 500 g_f y con 10 s de permanencia de carga fueron realizadas por Ma, Wu y Pu [81] en aleaciones $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Ta}_x$ ($x=0, 2, 4, 10$, y 15% at.) tratadas térmicamente (96 h a $950 \text{ }^\circ\text{C}$). Las pruebas revelaron valores de dureza muy similares en aleaciones con 0, 2 y 4 por ciento atómico de Ta con alrededor de 220 HV, para después subir drásticamente alrededor de 90 unidades de dureza Vickers en las aleaciones con 10 y 15 por ciento atómico de Ta.

3.2.4 Evaluación de superelasticidad e índices de resistencia a la deformación plástica y a la deformación elástica en aleaciones NiTi

You y colaboradores [82] encontraron que la superelasticidad y ciclo de histéresis se degradan con la disminución de la resistencia a la deformación plástica en la aleación de Ni_{50.8}Ti (% at.) por medio de pruebas cíclicas de tensión.

Shuman y colaboradores realizaron una serie de nanoindentaciones con una punta de diamante Berkovich a distintas cargas máximas, entre 1 y 1000 mN, en diversos materiales: níquel, aluminio 5050-O, cobre, sílica fundida, hierro y acero 1020. Determinaron que el método de cálculo de módulo elástico basado en la curva de descarga, el tradicional método de Oliver- Pharr, funciona con mayor precisión en metales cuando se utilizan cargas máximas entre 1 y 100 mN, a cargas mayores observaron que el módulo elástico aumenta y se diferencia un poco más del valor comúnmente reportado para estos materiales [83].

Farhat y Zhang [84] estudiaron la superelasticidad de una aleación NiTi con 50.1 % at. de Ni y la compararon con las propiedades mecánicas del acero AISI 304 mediante pruebas de nanoindentación cíclica. Realizaron 12 indentaciones con punta Berkovich en cada material y registraron las curvas de carga contra desplazamiento en un rango de 10 a 400 mN de carga mínima y máxima respectivamente. Encontraron que la aleación de NiTi tenía una recuperación elástica 5.4 veces más elevada en relación con la del acero AISI 304. También determinaron una relación de E/H 4.5 veces más alta de la aleación NiTi comparada con el acero a pesar de que los dos materiales presentaron la misma dureza. Este último parámetro se ha tomado como indicador de resistencia a la deformación plástica gracias a una ecuación que combina un análisis de geometría de contacto realizado por Jhonson [85] y observaciones hechas por Tabor [86] sobre relaciones matemáticas entre esfuerzo de cedencia y dureza para determinar la ecuación: $P_y = 0.78r^2(H^3/E^2)$, donde P_y es la resistencia a la deformación plástica y r el radio de contacto [87]. Esta ecuación muestra que las cargas de contacto necesarias para inducir plasticidad son mayores en materiales con valores mayores de H^3/E^2 [88].

Carmine y colaboradores [83] demostraron que la nanoindentación se puede utilizar como un método eficaz no destructivo para estimar el daño por fatiga en las aleaciones de NiTi. Realizaron un estudio de la relación entre la profundidad residual de nanoindentaciones a una carga máxima de 400 mN con una punta esférica, y distancias correspondientes a líneas de fractura producto de pruebas de fatiga por tensión. Encontraron que la profundidad residual de la nanoindentación disminuye cuando la distancia de línea de fractura aumenta. También, encontraron una pérdida de reversibilidad de fase en aleaciones de NiTi de acuerdo con la profundidad residual indicada por nanoindentaciones realizadas en distintas zonas cercanas de grietas generadas por las pruebas de tensión.

Neupane y Farhat [89] encontraron que el comportamiento superelástico de una aleación de NiTi con 55.99 por ciento atómico de Ni era independiente de la velocidad de carga en pruebas de nanoindentación realizadas con punta Berkovich. Llevaron a cabo 72 pruebas en total donde variaron la velocidad de carga y carga máxima. Cada indentación de carga máxima igual 40, 70, 100, 200, 250, 300, 350, 400, y 450 mN fue realizada a las distintas velocidades de carga: 5, 10, 30, 50, 70, 100, 300 y 400 mN/s en distintos puntos sobre la superficie de muestra. Las curvas de carga contra desplazamiento a las diferentes cargas máximas se traslaparon y mostraron un promedio en la recuperación elástica igual a 60 %. Observaron también, que el ancho del ciclo de histéresis de las curvas de carga contra desplazamiento está en función de la carga utilizada.

Bahador y colaboradores [72] evaluaron la superelasticidad de una aleación Ni₅₁Ti₄₉ con y sin la aplicación de un proceso de forja en caliente mediante microscopía electrónica de barrido. La ductilidad y propiedades superelásticas del material forjado mejoraron en pruebas de esfuerzo-deformación. Esto debido a una recristalización dinámica causada por el forjado a 1100 °C que ocasionó un incremento de 6.8 a 9.2 % y 5.0 a 7.5 % en la ductilidad y deformación elástica respectivamente [72].

3.2.5 Fricción y otros factores que influyen en la resistencia al desgaste en aleaciones NiTi

El comportamiento tribológico de las aleaciones de NiTi se ha investigado y comparado con muchos materiales de ingeniería convencionales, como aceros, materiales base Ni y aleaciones de CoCr [84], [90]. Las aleaciones de NiTi exhiben una alta resistencia al desgaste. Se cree que la alta resistencia al desgaste de la aleación NiTi se debe principalmente a la propiedad superelástica. Sin embargo, Liang y colaboradores [91] han mencionado que no es razonable enfatizar simplemente el papel de la superelasticidad en el comportamiento al desgaste de la aleación de NiTi. Han indicado que la resistencia al desgaste de una aleación de NiTi depende principalmente del límite de deformación recuperable. Se requiere más investigación para la comprensión fundamental del comportamiento tribológico de las fases martensita y austenita de las aleaciones de NiTi [92].

Wenyi Yan [93] realizó una investigación teórica de mecanismos de resistencia al desgaste de una aleación equiatómica de NiTi y encontró que la reducción del módulo elástico ayuda a disminuir la presión máxima de contacto y por ende favorece la reducción de la tasa de desgaste.

Por otra parte, Abedini y colaboradores [92] estudiaron el desgaste de una aleación $Ti_{50.3}Ni$ (% at.). En pruebas tribológicas, encontraron que la tasa de desgaste disminuía con el aumento de temperatura. Atribuyeron la mayor resistencia al desgaste a un cambio de fase superficial de martensita (monoclínica) a austenita (cúbica simple) debido a la propiedad superelástica manifestada a temperatura de 50°C durante las pruebas realizadas a 80 N con velocidad de deslizamiento de 0.3 m/s en una distancia total de 500 m en medio acuoso. La deformación plástica severa fue el mecanismo de desgaste que dominó en fase martensítica, y el desgaste por fatiga fue más importante en el desgaste de la fase austenítica. Los resultados también mostraron un coeficiente de fricción más bajo en el estado austenítico en comparación con el estado martensítico [92].

Se ha demostrado en una amplia variedad de metales que una relación de valores de dureza elevados, combinados con valores de módulo elástico bajos en materiales metálicos dan como resultado una mayor capacidad de resistencia al desgaste [94]. Dado que se ha estudiado mucho el aumento de dureza en materiales, las investigaciones actuales se orientan a obtener posibles reducciones de módulo elástico para obtener materiales más resistentes al desgaste. Estudios sobre simulaciones computacionales basados en energías de formación en aleaciones han encontrado que es posible obtener una disminución del módulo elástico con el contenido de Ta en aleaciones NiTiTa en relación con una aleación equiatómica de NiTi [61].

También, se ha reconocido que existe concordancia extremadamente cercana de alta resistencia al desgaste de materiales metálicos con una baja relación E/H [87].

Zhang y Farhat [90] midieron el grado de recuperación elástica de NiTi a través de un sistema de nanoindentación y lo relacionaron con las propiedades de desgaste. Encontraron que la resistencia al desgaste de las aleaciones base $Ni_{55.2}Ti_{43.81}$ y $Ni_{53.87}Ti_{43.73}$ (porcentaje en peso) balanceada con pequeñas proporciones de los elementos Si y Na no es significativamente diferente entre sí. Sin embargo, si es de 30 y 10 veces más elevada con relación a la del Ti o Ni comercialmente puros respectivamente. Determinaron que un mejoramiento de resistencia frente al desgaste coincide con una baja relación del módulo de elasticidad y dureza (E/H) y una razón de recuperación elástica elevada con respecto al Ti y Ni puros reflejada en pruebas de nanoindentación. Los mecanismos de desgaste observados en este estudio fueron principalmente de abrasión y delaminación como resultado de la aplicación cíclica de carga (10, 20 y 40 N) a una velocidad de 40, 50 y 60 m/min en un tribómetro de bola (WC) sobre disco [90].

3.2.6 Corrosión en aleaciones NiTi

Las aleaciones de NiTi se han posicionado en el campo biomédico como material de implante, debido a su buena resistencia a la corrosión entre otras propiedades

destacadas como las mecánicas. Desafortunadamente, tienen el potencial de generar reacciones adversas en el cuerpo humano debido a posibles liberaciones de iones de Ni [11]. La calidad de la capa pasiva y factores como la densidad de las corrientes de corrosión y la capacitancia pueden influir en el comportamiento electroquímico de las aleaciones para uso biomédico [95].

En cuanto a resistencia a la corrosión de la aleación NiTi, es sabido que su capacidad de pasivación es inferior a la del Ti64, pero comparable con la de los aceros inoxidable [96] como la del 316L ($\sim 1 \mu\text{m/año}$) en pruebas de resistencia a la corrosión en fluido corporal simulado a 37°C [97]. También, ha sido detectada una propensión a picaduras por parte de las aleaciones de nitinol® en potenciales menores a 250 mV en fluidos corporales simulados a 37°C [98].

Estudios anteriores han determinado que la capa pasiva de óxido en nitinol® está compuesta principalmente de TiO_2 , lo que propicia que la respuesta frente a corrosión de la aleación NiTi sea más cercana a la que tiene el Ti de lo que es a la del Ni [95]. Por otro lado, se ha informado que el Ta puede mejorar la estabilidad de los óxidos de TiO_2 en las aleaciones de Ti [99]. Además, el Ta es un elemento que posee una biocompatibilidad tan alta como la del Ti y como recubrimiento en forma de óxido sobre NiTi ha demostrado disminuir la citotoxicidad [59], [100].

También, se ha observado una mayor resistencia de películas pasivas crecidas en aleaciones austeníticas de NiTi. Como elementos ternarios, el Ta o Nb en sistemas NiTi han demostrado aumentar la dureza y la resistencia a la oxidación [96], [101].

Existen otras técnicas que pueden mejorar el rendimiento de un material como son los tratamientos de oxidación superficial, estos han demostrado tener un efecto de endurecimiento superficial y un incremento en el estrés de demarcado [102]. Sin embargo, esto no tiene efecto en las temperaturas de transformación del sustrato. Además, de manera superficial se forma una película de rutilo (TiO_2 tetragonal) que puede generar un agotamiento de Ti en las capas cercanas a la superficie [102].

Otros tratamientos de oxidación especializados han mejorado la biocompatibilidad de aleaciones NiTi a través de la reducción de Ni superficial mediante la generación de una capa de óxido que se lleva a cabo sin la formación de capas intermedias ricas en Ni (Ni_3Ti). Estas capas reducen las temperaturas de transformación y deterioran la superelasticidad y se forman en procesos de oxidación convencionales a alta temperatura [102].

3.2.7 Impedancia electroquímica con fluidos corporales simulados en aleaciones NiTi

Estudios anteriores [95] han determinado valores entre 2 y 7,8 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para la capacitancia en aleaciones de nitinol® en fluidos corporales simulados a 37 ° C.

Montañez [103] realizó pruebas de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias de 100000 a 0.01 Hz con 10 mV de amplitud sinusoidal en una aleación de $\text{Ni}_{52.2}\text{Ti}_{47.8}$ (% at.) para evaluar la liberación de iones de Ni en saliva artificial. Encontró que el material presenta una alta resistencia a la transferencia de carga del metal hacia el electrolito (R_p), en el orden de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Figueira y colaboradores [95] también encontraron valores de resistencia a la polarización elevados, en el orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en una aleación de $\text{Ni}_{50.2}\text{Ti}_{49.8}$ (% at.) en pruebas de impedancia realizadas en un rango de frecuencias de 50000 a 0.005 Hz con 10 mV de amplitud sinusoidal y con solución de Hank (solución con iones inorgánicos en concentraciones similares a la presentada en el cuerpo humano) a 37 °C como electrolito. Los altos valores de resistencia a la polarización sugieren una alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, al realizar las pruebas en otro electrolito, uno rico en proteína sérica, determinaron una formación de capa pasiva más delgada de acuerdo con los valores de capacitancia. Al parecer, las proteínas interfieren con la estabilidad de la interfaz metal/electrolito.

Por otra parte, Simka y colaboradores [104] encontraron que la R_p aumenta 3 órdenes de magnitud en muestras de nitinol® térmicamente pasivadas (450 °C por 1h) con respecto a muestras sin tratamiento en pruebas de impedancia

realizadas en solución tiroidea (solución sin proteínas) a 37 °C. Este incremento fue atribuido al aumento de espesor en la capa de óxido por tratamiento térmico.

Pruebas de impedancia electroquímica fueron empleadas por Shanaghi y Chu [105] para dilucidar el mecanismo de corrosión subyacente en una aleación de Ni_{50.8}Ti_{49.2} (% at.) tratada superficialmente con implantación iónica por plasma de carbono. Investigaron la estabilidad y mecanismos de resistencia a la corrosión de las muestras después de la inmersión durante diferentes tiempos (1, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84, y 96 h) en dos diferentes fluidos corporales simulados (SBF y agua de mar). El barrido de frecuencia se realizó en un rango de 100000 a 0.01 Hz con una amplitud sinusoidal de 10 mV. Encontraron una mejora en la resistencia a la corrosión con respecto a muestras no tratadas relacionada con la inactividad de la capa rica en carbono (TiC). El ángulo de fase en los diagramas de Bode indicó buena estabilidad en la capa pasiva al mostrar una tendencia constante en valores cercanos a 90° en bajas frecuencias. Los diagramas de Nyquist evidenciaron una resistencia a la corrosión que disminuía después de 24 h. Los mecanismos responsables de la mejora en la resistencia a la corrosión fueron la formación de TiO₂ en defectos locales debidos a la penetración de iones de Cl⁻. Esto en conjunto con la precipitación de iones de Ca y P en imperfecciones locales logró la formación de una capa protectora más efectiva en las muestras inmersas en SBF. En las dos soluciones se obtuvo una disminución en la disolución de iones de Ni del 99 %.

De acuerdo con Horandghadim y colaboradores [106] el Ta₂O₅ puede ser beneficioso en la reducción de la actividad electroquímica de la superficie de una aleación Ni_{50.9}Ti (% at.) en base con un estudio de la estabilidad electroquímica de recubrimiento de hidroxiapatita-Ta₂O₅ sobre Ni_{50.9}Ti. En el estudio determinaron mediante pruebas de impedancia en una solución buffer (soluciones amortiguadoras de cambio en pH) de fosfato salino a 25 °C que el Ta₂O₅ puede ayudar a reducir la porosidad de aleaciones de NiTi, lo que beneficia la estabilidad electroquímica.

4. Metodología

4.1 Fabricación de muestras de estudio

Polvos de Ni, Ti y Ta con pureza de 99.7, 99.5 y 99.5 en porcentaje en peso respectivamente, y con tamaño menor a 100 micras, fueron mezclados y prensados a una presión de ~200 MPa para formar piezas en verde. Las piezas se fundieron en un horno de arco eléctrico al vacío (atmósfera de argón) marca MRF modelo TA-200 mostrado en el diagrama de la Figura 27.

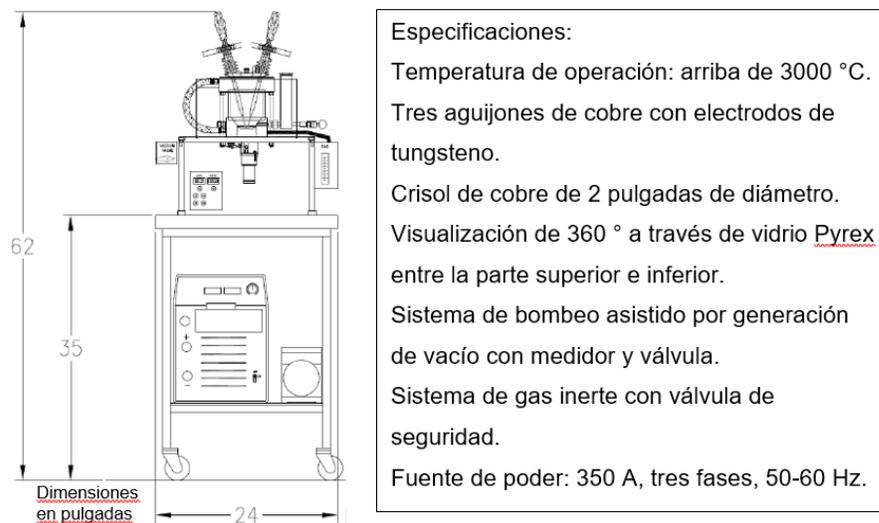


Figura 27. Diagrama de horno de fundición por arco eléctrico [7]

Las muestras fueron refundidas por lo menos tres veces y volteadas 180° entre cada fundición con el propósito de asegurar homogeneidad en su composición. El tiempo aproximado por fundición fue de 2 minutos. La corriente eléctrica utilizada fue de 250 A en una condición de vacío de $\sim 10^{-2}$ Torr. Más tarde, las piezas fueron tratadas térmicamente en una mufla ARSA modelo AR-340 durante 3 min a 550 °C con un subsecuente enfriamiento con agua con hielo. Esto para asegurar la presencia de la fase austenita a temperatura ambiente y para favorecer la formación de precipitados que tienen influencia en la transformación de fase [2], [79]. Finalmente, las piezas fueron cortadas por medio de electroerosión por hilo con el propósito de obtener una geometría que permitiera la manipulación durante el proceso de preparación metalográfica de muestras.

4.2 Preparación de muestras para realización de pruebas

Después de que las muestras fueron fabricadas y cortadas, se realizó una preparación metalográfica convencional mediante desbaste con papeles abrasivos de carburo de silicio, desde una granulometría 240 hasta un grado 2000. Posteriormente, se obtuvo un acabado espejo mediante un pulido con suspensiones de alúmina con tamaño de partícula de 1 μm y 0.1 μm hasta alcanzar una rugosidad promedio (R_a) de 70 nm. Finalmente, las muestras fueron limpiadas en un baño ultrasónico durante 15 minutos sumergidas en acetona y después 15 minutos sumergidas en alcohol isopropílico. El proceso anterior fue llevado a cabo antes de realizar cualquier prueba o ataque químico a las muestras para garantizar la limpieza de su superficie.

4.3 Determinación de temperaturas de transformación por calorimetría diferencial de barrido

Las temperaturas de transformación de fase se obtuvieron mediante un calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments modelo Q100 con barridos de -80 °C a 80 °C con una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 5 °C/min. Para estos ensayos se utilizaron muestras de un tamaño menor a 2 mm y de 1-10 mg en peso.

4.4 Identificación y análisis de la microestructura de muestras por medio de microscopía electrónica de emisión de campo.

Las aleaciones fabricadas fueron atacadas químicamente con una solución compuesta de 85 ml de agua destilada, 1.5 ml de ácido nítrico y 0.5 ml de ácido fluorhídrico durante 20 s con el propósito de revelar e identificar microestructura. Se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo por medio de un microscopio marca TESCAN, modelo MIRA3 LMU. También, se obtuvieron imágenes por microscopía óptica mediante un microscopio marca NIKON modelo MA100 con el fin de determinar el tamaño de grano.

4.5 Identificación y análisis de la estructura de muestras por difracción de rayos X.

Los difractogramas utilizados para la identificación y análisis de las fases presentes en las muestras se obtuvieron mediante un difractómetro marca PANalytical modelo Empyrean que emplea una radiación de cobre $K\alpha$ filtrada por níquel. Las condiciones de voltaje y corriente eléctrica fueron 40 kV y 30 mA. La difracción de rayos X (XRD) se realizó en un rango de 20° a 90° en 2θ con un tamaño de paso de $0.02^\circ/s$ para cada muestra. Se realizó un refinamiento Rietveld de los difractogramas mediante el Software FullProf para determinar el porcentaje de fases presentes en cada muestra y se calculó el tamaño de cristalita con el Software Jade 6 por el método de Scherrer [107].

4.6 Ensayos de microdureza Vickers

La dureza Vickers de las muestras fue medida mediante un microdurómetro Future Tech FM-800 en base a la norma E384 de la ASTM⁵ [108]. La carga utilizada fue de 500gf, el tiempo de permanencia de 10 s y se tomaron 10 mediciones en cada muestra. También, se realizaron ensayos de dureza a distintas cargas, 1000 y 2000 gf, con el mismo tiempo de permanencia (10 s) con objeto de comprobar si repercutía la alta recuperación elástica característica del material en el tamaño o forma de huella de indentación.

4.7 Pruebas de nanoindentación

El módulo elástico y dureza fueron obtenidos a través de las curvas de carga contra desplazamiento (método de Oliver-Pharr) [30] con la utilización de un nanoindentador marca NANOVEA modelo CB500 equipado con punta de diamante tipo Berkovich. La velocidad de carga y descarga fue de 40 y 80 mN/s respectivamente. Se realizó una matriz de 3×3 puntos de indentación por muestra.

⁵ ASTM: Sociedad americana para pruebas y materiales, por sus siglas en inglés.

Las razones de recuperación elástica fueron calculadas en base a las mediciones de profundidad residual con la finalidad de evaluar el porcentaje de superelasticidad.

4.8 Pruebas de resistencia al desgaste por deslizamiento recíprocante y evaluación del coeficiente de fricción.

Los ensayos de resistencia al desgaste se realizaron en un microtribómetro marca CETR modelo UMT 2 de acuerdo con la configuración de bola sobre placa mostrada en la Figura 28.

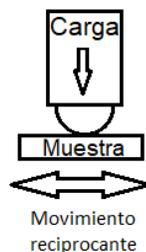


Figura 28. Configuración bola sobre placa

La contraparte fue una bola de alúmina policristalina de 10 mm de diámetro y la amplitud del movimiento recíprocante se fijó en 10 mm con una frecuencia de 1 Hz [109]. Se realizaron tres ensayos a carga de 1 N durante 2500 s en cada muestra con el propósito de analizar cambios en el registro del coeficiente de fricción (CoF). El esfuerzo Hertziano de contacto calculado con el Software “*UMT Test Viewer*” fue de 344 MPa.

Las huellas de desgaste fueron medidas en su sección transversal con un perfilómetro de contacto marca Veeco modelo Dektak 150 con punta de diamante para determinar el volumen desgastado y calcular la tasa de desgaste. Se realizaron tres barridos con una longitud de 2 mm y un tiempo de 90 s por barrido de forma perpendicular a cada huella de desgaste. La carga utilizada fue de 8 mg.

Adicionalmente, se determinaron los mecanismos de desgaste por SEM y se realizó un análisis químico por contraste de la distribución de partículas de desgaste en la superficie de la huella del deslizamiento por medio de espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS). Las imágenes de mapeo elemental por EDS

se obtuvieron mediante una sonda Bruker XFlash 6|30 adaptada al microscopio electrónico de barrido.

4.9 Medición de resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión fue evaluada por medio de ensayos potenciodinámicos con barridos a partir de 1 V por debajo del potencial a circuito abierto (*OCP*), con incremento en el potencial en sentido anódico a una velocidad de 0.167 mV/s hasta llegar a 1 V por encima del valor de *OCP*. Estos ensayos se realizaron mediante un potenciostato marca Corrtest modelo CS350 y en base a la norma G59-97 de la ASTM [110]. Como electrolito se utilizó una solución de SBF, como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos saturado y se usó un contraelectrodo de platino. El área expuesta fue de 0.19 cm². Se registraron curvas de *OCP* a 37 °C ± 1 °C una hora antes para permitir su estabilización y en secuencia a las curvas potenciodinámicas. Se realizaron cálculos de extrapolación Tafel en las curvas obtenidas para determinar la velocidad de corrosión en base a la norma G102-89 de la ASTM, así como potencial de corrosión, corriente de corrosión y pesos equivalentes; de los cuales se obtuvieron los valores de 26.71, 27.65, 28.61, 29.59 y 30.59 para las aleaciones Ni₅₁Ti₄₉, Ni₅₁Ti₄₈Ta₁, Ni₅₁Ti₄₇Ta₂, Ni₅₁Ti₄₆Ta₃ y Ni₅₁Ti₄₅Ta₄ respectivamente [40].

El diagrama de la Figura 29 muestra la configuración utilizada.

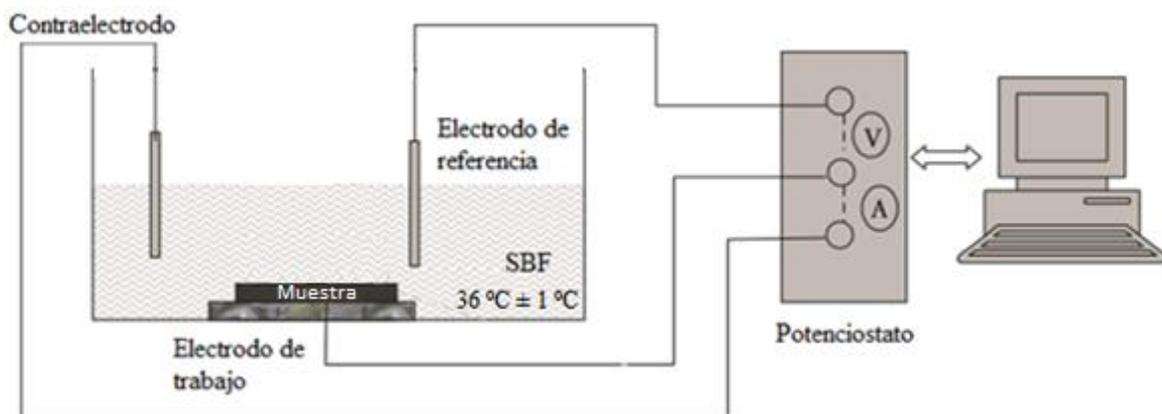


Figura 29. Diagrama para pruebas de corrosión, adaptado de [111]

La solución SBF fue preparada de acuerdo con Tadashi Kokubo [112]. La concentración nominal de iones en SBF se muestra y compara con la del plasma sanguíneo en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración nominal de iones en SBF y en plasma sanguíneo [112]

| Ion | Concentración (mM) | |
|-------------------------------------|--------------------|------------------|
| | SBF | Plasma sanguíneo |
| Na⁺ | 142.0 | 142.0 |
| K⁺ | 5.0 | 5.0 |
| Mg²⁺ | 1.5 | 1.5 |
| Ca²⁺ | 2.5 | 2.5 |
| Cl⁻ | 103.0 | 147.8 |
| HCO³⁻ | 27.0 | 4.2 |
| HPO₄²⁻ | 1.0 | 1.0 |
| SO₂⁻ | 0.5 | 0.5 |
| pH | 7.2-7.4 | 7.40 |

4.9.1 Medición de impedancia

Para conocer valores electroquímicos de elementos resistivos y capacitivos en la interfaz de las aleaciones, se realizaron pruebas de impedancia por medio de un potenciostato marca Corrtest modelo CS350 y se obtuvieron diagramas de Bode y Nyquist. La amplitud sinusoidal utilizada fue de 10 mV sobre *OCP*, la frecuencia inicial del barrido fue de 100000 Hz y la final de 0.01 Hz. Se tomaron 10 puntos por década de frecuencia. Como electrolito se utilizó una solución de SBF, como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos saturado y un contraelectrodo de platino. El área expuesta fue de 0.19 cm².

Las mediciones se llevaron a cabo tomando como referencia un modelo de circuito eléctrico equivalente para el caso simple de corrosión activa en una interfase metal/electrolito esquematizado sobre corte transversal de la muestra en la Figura 30 [37].

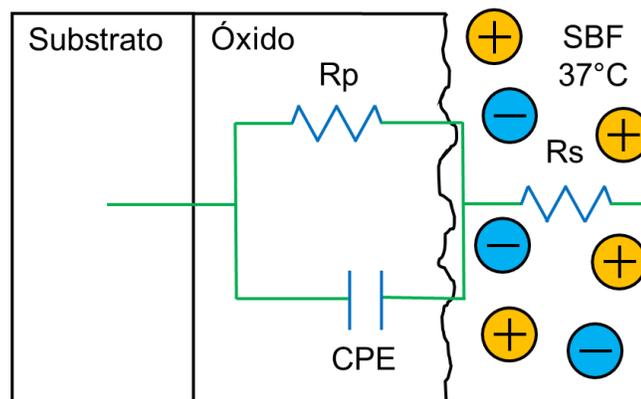


Figura 30. Circuito equivalente para interfase metal/electrolito durante corrosión y vista de muestra en corte transversal, CPE: elemento de fase constante

Los espectros de impedancia fueron analizados con el software Zview.

5. Resultados y discusión

5.1 Fabricación de aleaciones inteligentes

Polvos de Ni, Ti y Ta con un tamaño menor a 100 micras fueron utilizados para la fabricación de las aleaciones de este estudio, imágenes SEM de los polvos se muestran en la Figura 31.

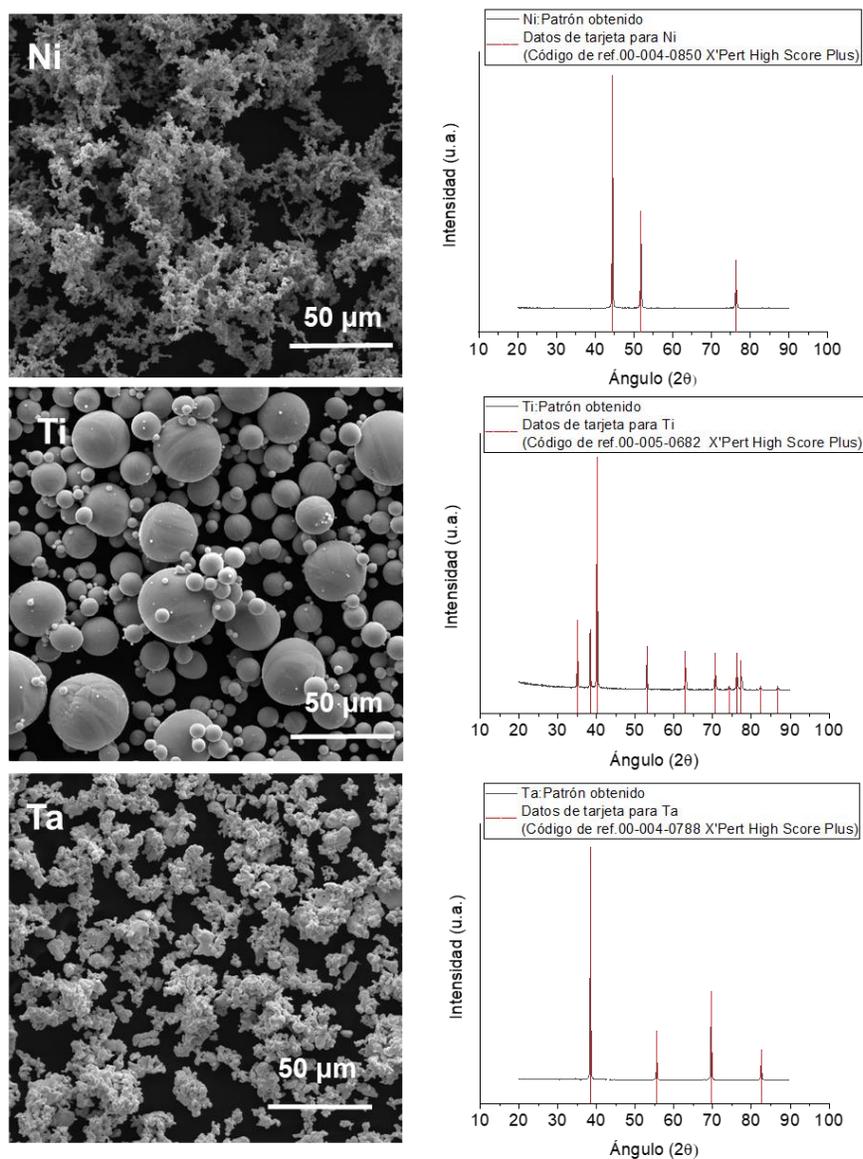


Figura 31. Imágenes SEM y difractogramas de polvos de a) Ta, b) Ti y c) Ni

La imagen anterior muestra que la morfología de los polvos es irregular a excepción del titanio que es esférico. Además, los polvos fueron analizados mediante Difracción de Rayos X para corroborar la coincidencia de picos característicos con los de la tarjeta de la base de datos del programa X'Pert HigScore Plus para cada elemento. El barrido de difracción fue de 20° a 90° en 2θ con un paso de 0.02°/s.

Los polvos fueron mezclados mecánicamente de acuerdo con las composiciones Ni₅₁-Ti_{49-x}-Ta_x donde X=0, 1, 2, 3 y 4 en porcentaje atómico. La Tabla 3 muestra el peso utilizado de cada elemento para obtención de la composición en porcentaje atómico deseado para cada aleación. Se obtuvieron muestras de 20 g.

Tabla 3. Relación de peso de elementos para fabricación de aleaciones NiTiTa base 20 g

| Aleación (% at.) | Ni (g) | Ti (g) | Ta (g) |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Ni ₅₁ -Ti ₄₉ | 11.212 | 8.788 | 0.000 |
| Ni ₅₁ -Ti ₄₈ -Ta ₁ | 10.939 | 8.400 | 0.661 |
| Ni ₅₁ -Ti ₄₇ -Ta ₂ | 10.679 | 8.030 | 1.291 |
| Ni ₅₁ -Ti ₄₆ -Ta ₃ | 10.432 | 7.677 | 1.891 |
| Ni ₅₁ -Ti ₄₅ -Ta ₄ | 10.196 | 7.340 | 2.465 |

Para verificar una adecuada distribución de componentes en la mezcla de polvos antes de la fundición, se obtuvieron imágenes de mapeos elementales por SEM-EDS de una muestra de polvo de la composición base NiTi y las composiciones con tercer elemento de aleación. En la Figura 32 se observa en color verde al Ti, en rojo al Ni y en morado al Ta.

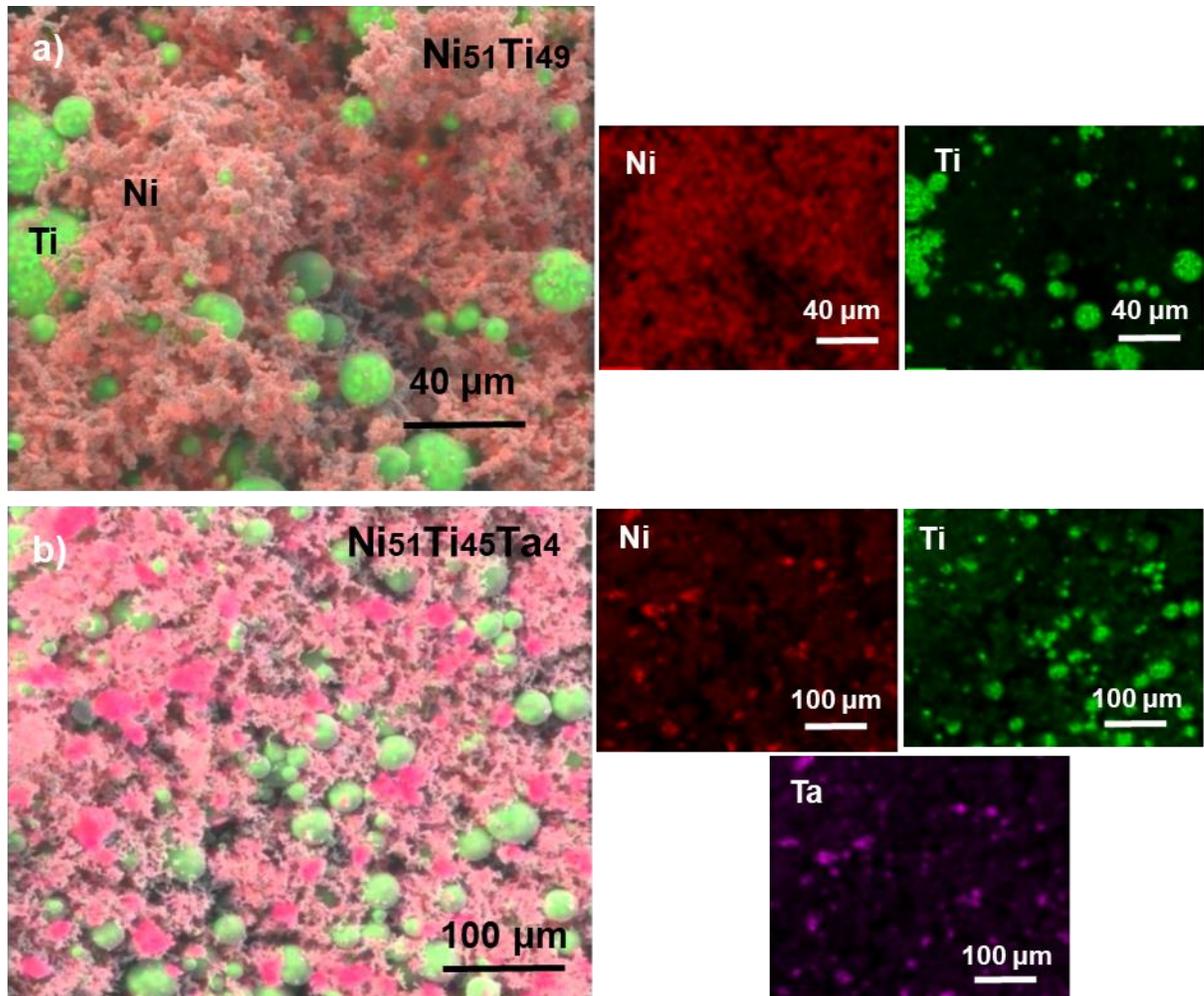


Figura 32. Imágenes SEM-EDS de mezclas de polvos de a) Ni₅₁Ti₄₉ y b) Ni₅₁Ti₄₅Ta₄

Una vez mezclados, los polvos fueron prensados a una presión de ~200 MPa para formar piezas en verde que luego se fundieron en un horno de arco eléctrico al vacío (atmósfera de argón) marca MRF modelo TA-200.

5.2 Determinación de temperaturas de transformación por calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 33 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido de las aleaciones Ni₅₁Ti_{49-x}Ta_x, las temperaturas de finalización de transformación austenítica A_f y las temperaturas de los picos de transformación austenítica A'.

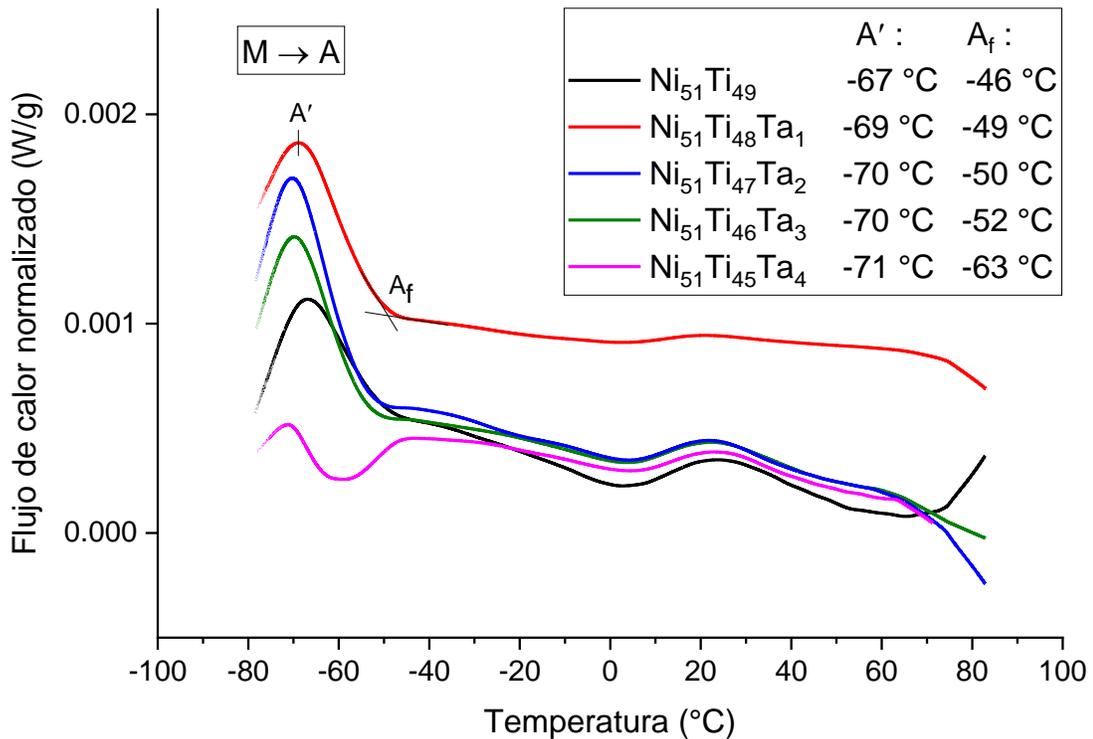


Figura 33. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de aleaciones Ni₅₁Ti_{49-x}Ta_x

Las temperaturas de inicio y fin de transformación austenítica de la aleación Ni₅₁Ti₄₉ (% at.) se encuentran dentro de los rangos previamente reportados en [3] (-89 a -40 °C respectivamente). En cuanto a las temperaturas de transformación martensítica M_s y M_f, deben encontrarse en rangos de -153 a -144 °C, sin embargo, esto lamentablemente no pudo ser confirmado experimentalmente ya que se requieren enfriamientos que involucran temperaturas tan bajas que salieron del rango manejado por el equipo disponible para este estudio.

Se ha demostrado que el Ta tiende a sustituir al Ti en aleaciones NiTi principalmente debido a la electronegatividad y tamaño tan similares entre ambos elementos [13]. Por otra parte, los resultados muestran una disminución de las temperaturas de transformación austenítica a medida que incrementa el contenido de Ta. Este fenómeno se atribuye al efecto betágeno del Ta [20] en relación con el Ti en la aleación Ni₅₁Ti_{49-x}Ta_x.

Gong [13] encontró una disminución de 7 °C en A_f con el incremento en contenido de Ta para las aleaciones $Ni_{50}Ti_{47}Ta_3$ ($A_f = 106$ °C) y $Ni_{50}Ti_{45}Ta_5$ ($A_f = 99$ °C) así como una disminución de 8 °C en A' , lo cual resulta similar a lo encontrado para las aleaciones de este estudio. Las temperaturas de las aleaciones de estas muestras se encuentran a casi 200 °C de diferencia debido al contenido de Ni con respecto a las estudiadas por Gong; es importante recordar que las aleaciones de nitinol® son muy sensibles a la composición, y que 0.1 % de diferencia en contenido de Ni puede disminuir las temperaturas hasta en 20 °C [2].

5.3 Microestructura de aleaciones de estudio

La microestructura de las muestras de aleación es dendrítica, lo cual es característico en aleaciones que sufren una falta de uniformidad en la transferencia de calor durante el enfriamiento. Las dendritas crecen en dirección del flujo calórico durante el enfriamiento del material y forman depresiones en la interfaz planar [113]. Las imágenes SEM de la Figura 34 muestran la microestructura de la muestra base $Ni_{51}Ti_{49}$ donde también se observa la presencia de segregados.

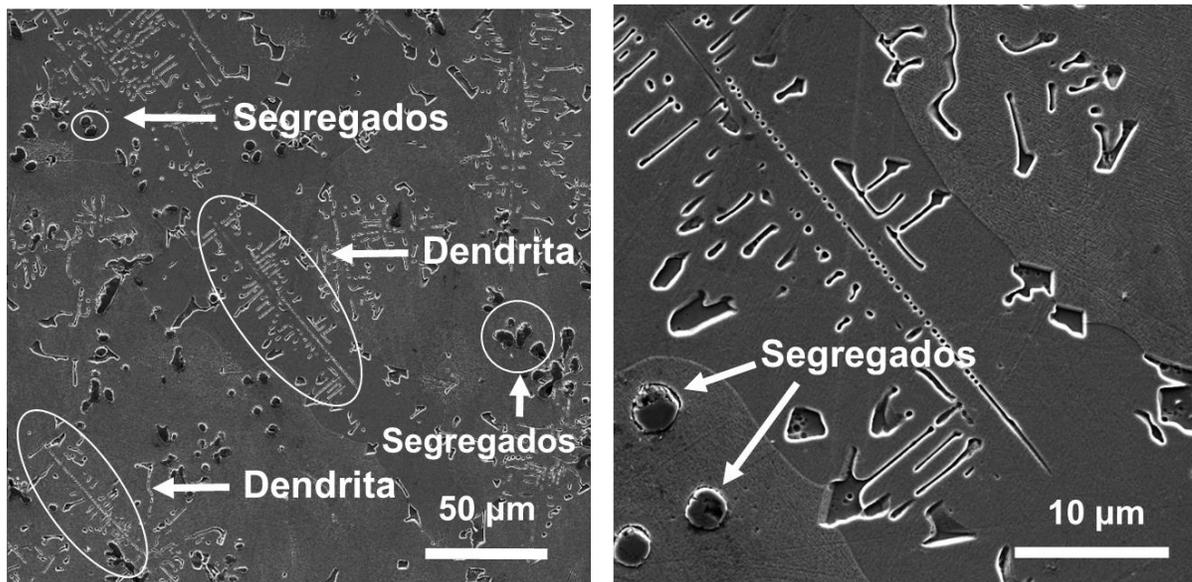


Figura 34. Imágenes SEM de microestructura de $Ni_{51}Ti_{49}$

Dagdelen [71] también encontró una estructura dendrítica por medio de imágenes obtenidas por SEM en una aleación de $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{50}\text{Ta}_{20}$ (% at.) que fue fabricada por el mismo método, fundición por arco eléctrico en atmósfera de Ar. En particular, el tipo de estructura dendrítica encontrado en las aleaciones del presente estudio y las estudiadas por Dagdelen se denomina dendrítico equiaxial [114].

En la Figura 35 se presentan las imágenes de la microestructura dendrítica de cada una de las muestras de aleación $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$ obtenidas por microscopía óptica, donde se puede corroborar que la microestructura corresponde a una microestructura dendrítica equiaxial.

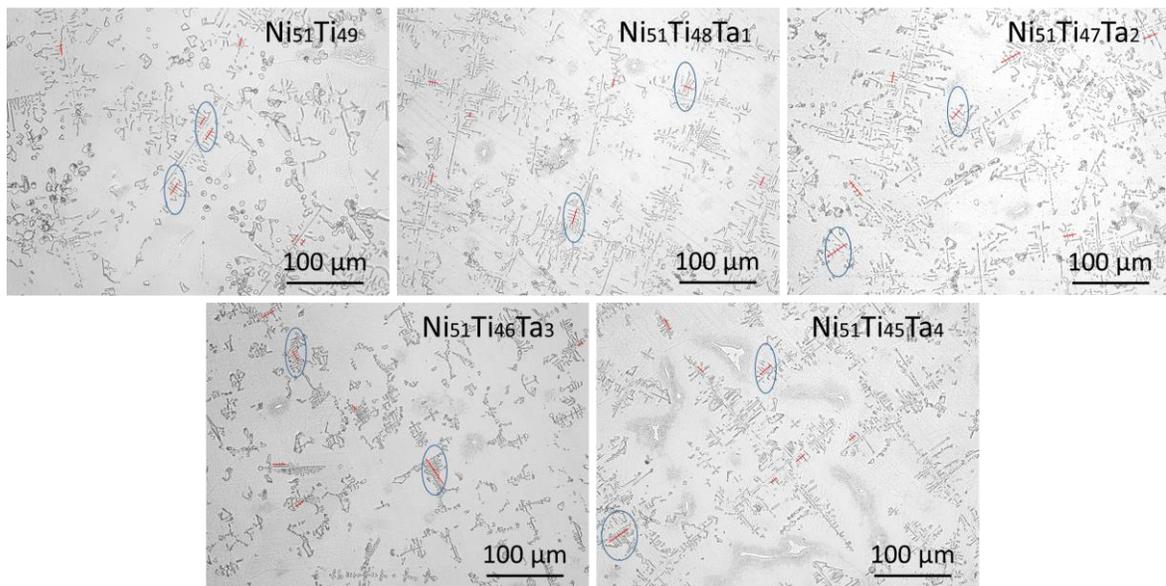


Figura 35. imágenes de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$ obtenidas por microscopía óptica, los óvalos indican algunas zonas de medición de espaciamiento entre brazos dendríticos secundarios (SDAS)

Después del proceso de fundición y subsecuente ataque químico, los límites de grano quedan prácticamente indistinguibles en gran parte de la superficie de la muestra debido a la naturaleza de formación de la microestructura dendrítica. Por tanto, no es posible determinar el tamaño de grano por los métodos de comparación con laminillas o planimétrico establecidos en la norma E-112 de la ASTM [115] debido a la poca o nula notoriedad de estos [116]. Sin embargo, de las imágenes de la figura anterior se logró obtener el tamaño del espaciamiento entre brazos

dendríticos secundarios (SDAS, por sus siglas en inglés), un parámetro que es más comúnmente utilizado para caracterizar microestructuras dendríticas [117].

En la Figura 36. se muestra un esquema de las distancias a las que se refiere el SDAS [118].

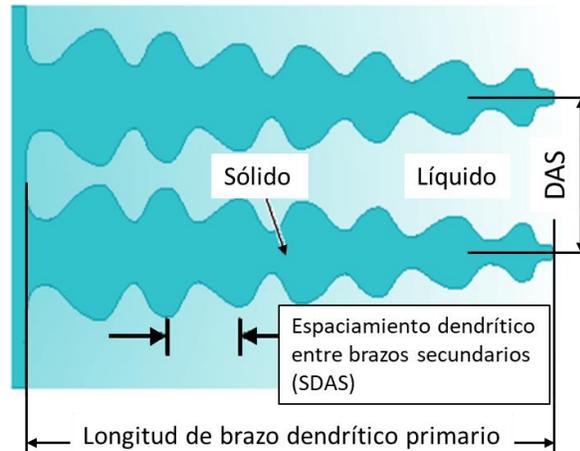


Figura 36. Espaciamentos dendríticos, adaptada de [118]

El SDAS se utiliza generalmente para caracterizar la finura de la microestructura, además; tiene influencia en propiedades mecánicas como tenacidad a la fractura y resistencia a la fatiga [117]. Una estructura dendrítica fina es indicador también de una microestructura de tamaño de grano fino y es considerada con los mismos beneficios en propiedades mecánicas, además indica mejor microhomogeneidad y una porosidad mejor distribuida [118]. En la Tabla 4 se muestran los resultados del SDAS promedio obtenidos de 10 mediciones realizadas de forma directa [119] (por medio de software ImageJ) por micrografía en los puntos indicados en la Figura 35.

Tabla 4. Espaciamiento de brazos dendríticos secundarios (SDAS)

| Aleación | Ni ₅₁ Ti ₄₉ | Ni ₅₁ Ti ₄₈ Ta ₁ | Ni ₅₁ Ti ₄₇ Ta ₂ | Ni ₅₁ Ti ₄₆ Ta ₃ | Ni ₅₁ Ti ₄₅ Ta ₄ |
|-----------|-----------------------------------|---|---|---|---|
| SDAS (μm) | 3.8 ± 0.6 | 3.6 ± 0.5 | 3.9 ± 0.5 | 3.1 ± 0.4 | 2.7 ± 0.4 |

Los valores son similares a lo reportado por Miroslav [120], quién encontró un SDAS de 5 μm en una aleación de Ni₅₂Ti (% at.). El valor de SDAS de las

aleaciones NiTiTa de este estudio es más fino en relación con el presentado por materiales base aluminio como el de las aleaciones AlSi8Cu3 o AlSi7Cu0.5Mg (% peso) comúnmente utilizadas en el ramo automotriz para fabricar bloques de motores [121] cuyos valores rondan las 20 micras.

Teóricamente el tamaño de las dendritas depende, además de la velocidad de enfriamiento, de la concentración de elementos aleantes en la masa fundida. Durante la solidificación, los elementos no se distribuyen uniformemente entre las fases sólida y líquida. Una gran parte del soluto se desplaza desde la interfase de solidificación hacia la masa fundida. Esta sobresaturación (o subenfriamiento constitucional) representa la fuerza impulsora del crecimiento de las dendritas. Una mayor concentración de elementos de aleación provoca una precipitación de dendritas más finas puesto que debe existir más espacio entre cada brazo de dendrita para acomodar una cantidad cada vez mayor de soluto [118]. Esta es la causa a la que se atribuye el que en concentraciones de Ta mayores (3 y 4 %) para las aleaciones de estudio, el SDAS sea menor.

Por otra parte, con el fin de identificar los segregados, se realizó un mapeo elemental por EDS, el cual se muestra en la Figura 37. En la imagen se muestra una composición principal de Ti (color verde) para los segregados.

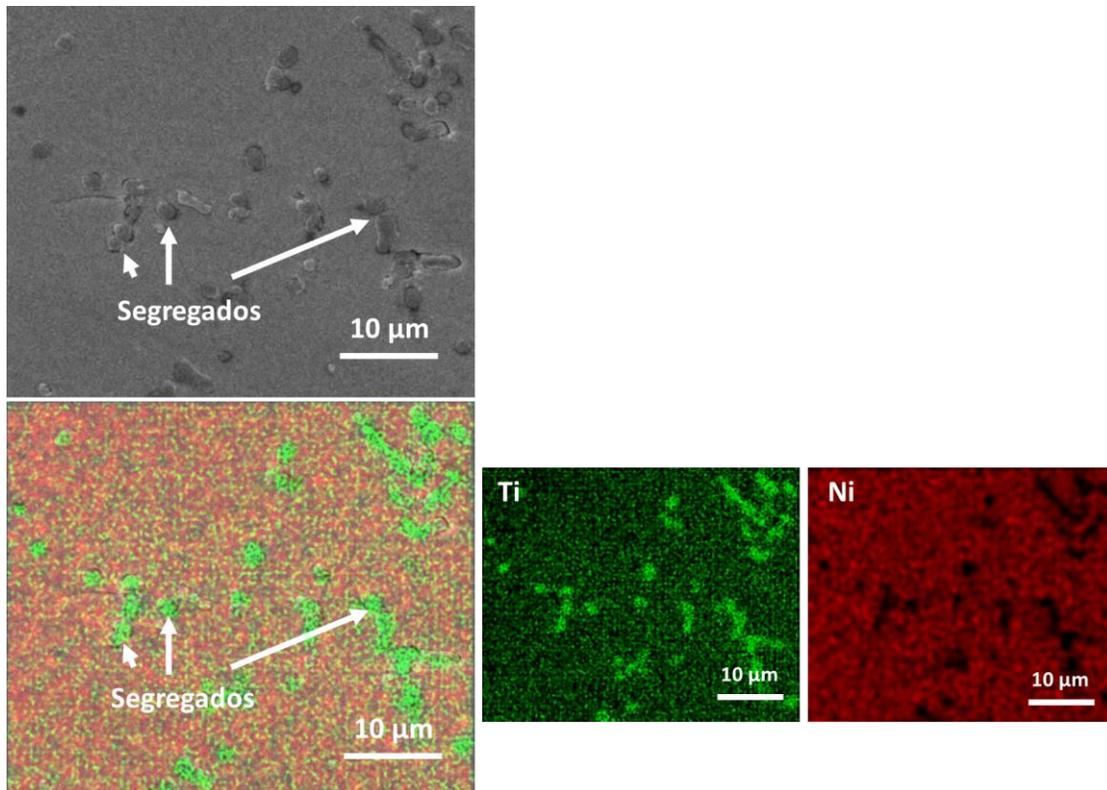


Figura 37. Imagen SEM-EDS de segregados en $Ni_{51}Ti_{49}$. Ni: rojo, Ti: verde

Milošev [122] examinó la morfología de una aleación $Ni_{50.8}Ti$ en porcentaje atómico por medio de imágenes obtenidas por SEM y análisis químico semicuantitativo puntual por EDS, y encontró las mismas características; conglomerados compuestos en su mayoría por Ti en la superficie de las muestras pulidas.

De acuerdo con Bozzolo y colaboradores [102], el proceso de segregación lleva a un exceso de cobertura de Ti en la superficie y la creación de picaduras cubiertas de Ti. Lo anteriormente planteado en base a simulaciones computacionales de segregación en aleaciones de NiTi realizadas por Bozzolo es confirmado por las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para la aleación de estudio $Ni_{51}Ti_{49}$.

Además de las dendritas y segregados, se aprecia una microestructura austenítica (β), y de manera muy leve una martensítica acicular (α) como se muestra en la Figura 38.

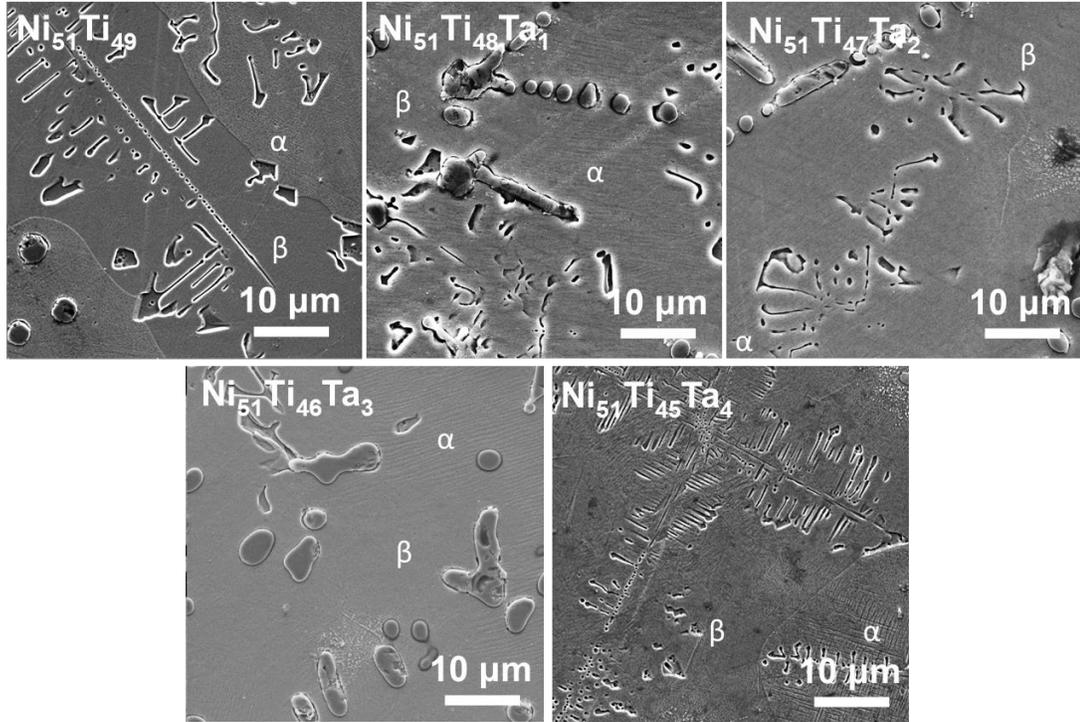


Figura 38. Imágenes SEM de microestructura en aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$

Imágenes obtenidas con señal de electrones retrodispersados también muestran una segregación de Ta en los límites de grano en la imagen de la Figura 39.

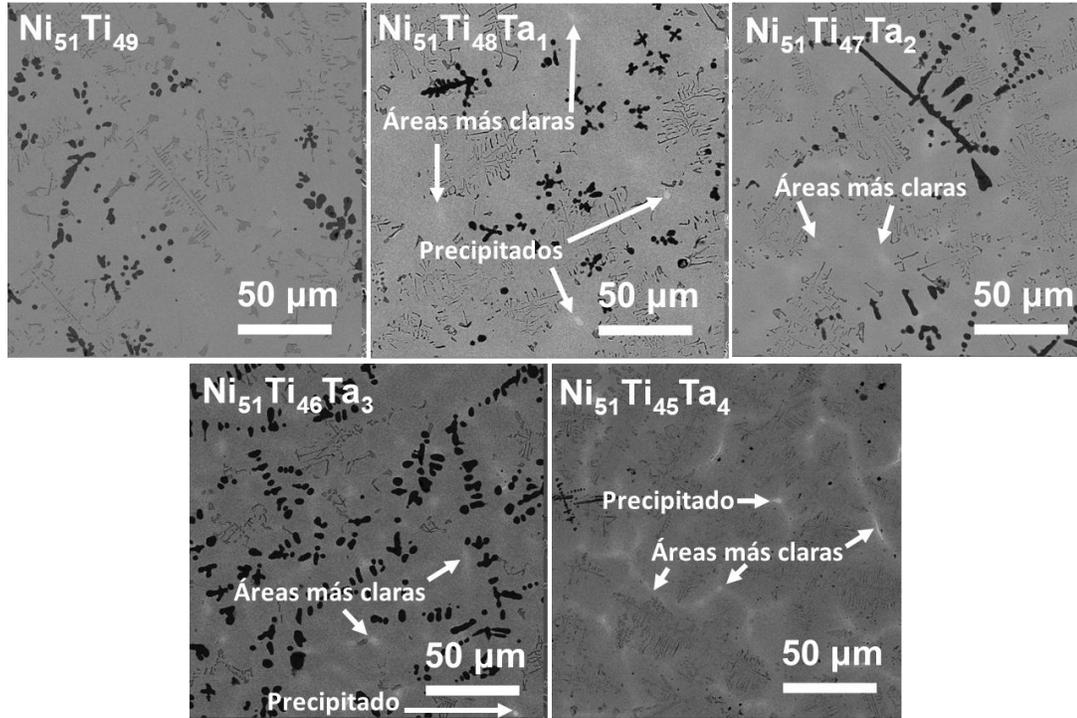


Figura 39. Imagen por señal de electrones retrodispersados en aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$

Áreas de tono más claro muestran las zonas donde se localiza el elemento de mayor peso atómico en la aleación, en este caso el Ta. En la Figura 39 se aprecia como se vuelven más notorias las áreas claras a medida que el contenido de Ta incrementa. Incluso, un patrón de grano se vuelve evidente en la muestra con mayor contenido de Ta. También, se llegan a distinguir precipitados ricos en Ta como se ha reportado con anterioridad [13], los tamaños de los precipitados encontrados en las muestras de estudio se encuentran en un rango de 3 a 5 μm .

5.4 Identificación de fases cristalinas en muestras por Difracción de Rayos X

Los difractogramas de las aleaciones de estudio se presentan en la Figura 40.

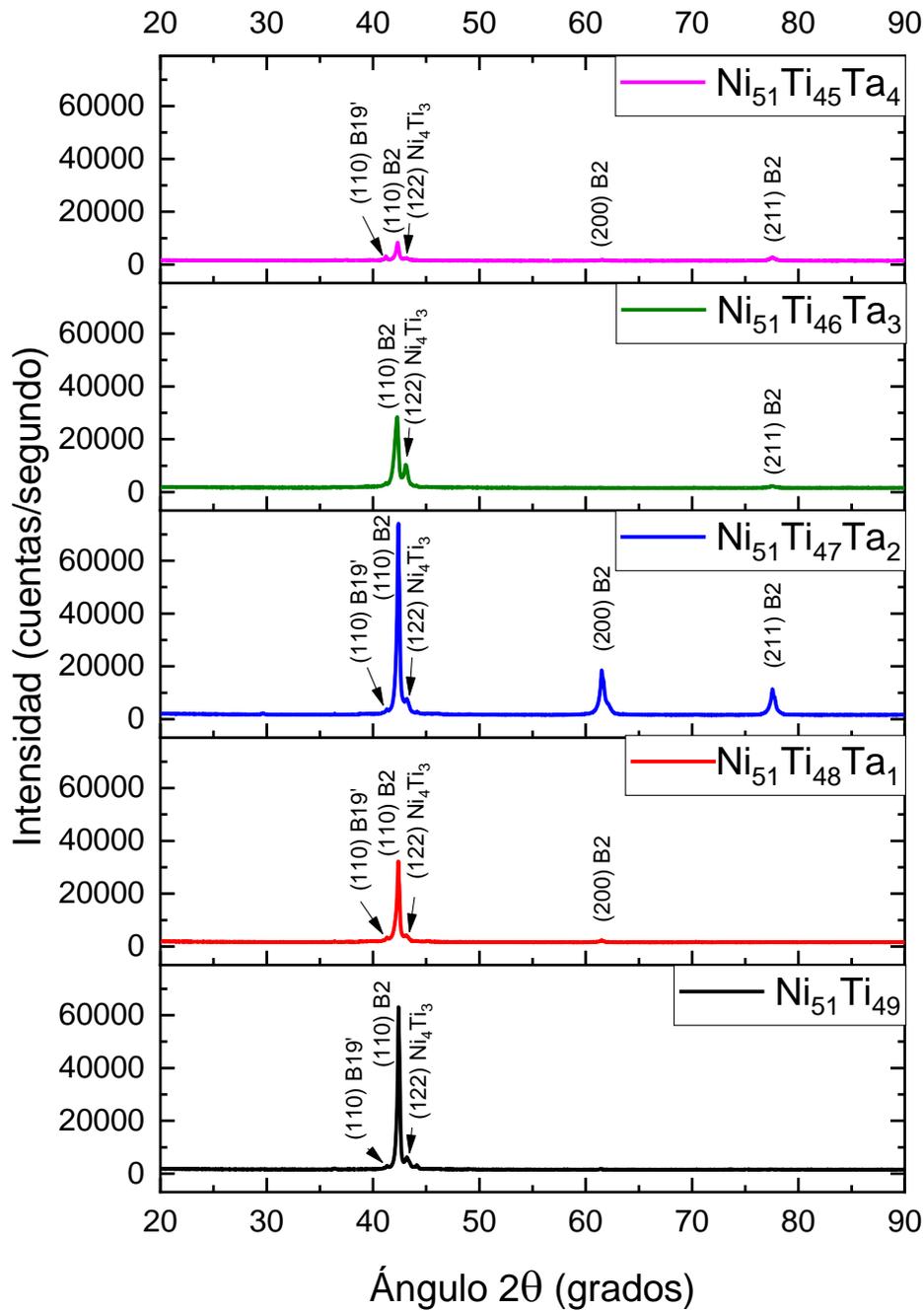


Figura 40. Difractogramas de muestras $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$

Los difractogramas muestran que la fase B2 se encuentra en todas las muestras de estudio, una fase primordial para la transformación asociada a los efectos de memoria de forma pues representa un punto de partida para estos [123]. Por otro lado, la presencia de la fase B19' está en concordancia con los estudios de Dagdelen [14] y de Bahador [72] en aleaciones de NiTiTa y NiTi, respectivamente. La presencia de estas fases es de importancia puesto que la recuperación de forma está relacionada con una transformación reversible entre B2 y B19' [72].

Una tercera fase trigonal de Ni_4Ti_3 también se encuentra presente en todas las muestras. A pesar de estrictamente ser una fase metaestable, se considera bastante estable a temperaturas por debajo de $600^\circ C$ y se forma con mayor facilidad en aleaciones NiTi ricas en Ni, además, esta fase ha demostrado poseer un efecto inhibidor de dislocaciones [72], [123], [124].

Se observa también una disminución en la intensidad en algunos difractogramas, con Ta, esto se debe a que existen cambios en posiciones atómicas debido a la adición de nuevos átomos de Ta al sistema NiTi [25]. La aleación con 4 % de Ta posee menor cristalinidad con relación a las demás composiciones de este estudio; debido posiblemente a un mayor desorden en la red a causa de una mayor adición de Ta al sistema NiTi.

Se realizó un refinamiento Rietveld mediante el programa FullProf [125] con el fin de determinar el porcentaje de fases presente en las muestras, parámetros de red, ángulos de celda unitaria y volumen de celda unitaria. Mientras que el tamaño de cristalita se calculó mediante el programa Jade 6.

Los difractogramas y curva de refinamiento se muestran en la Figura 41.

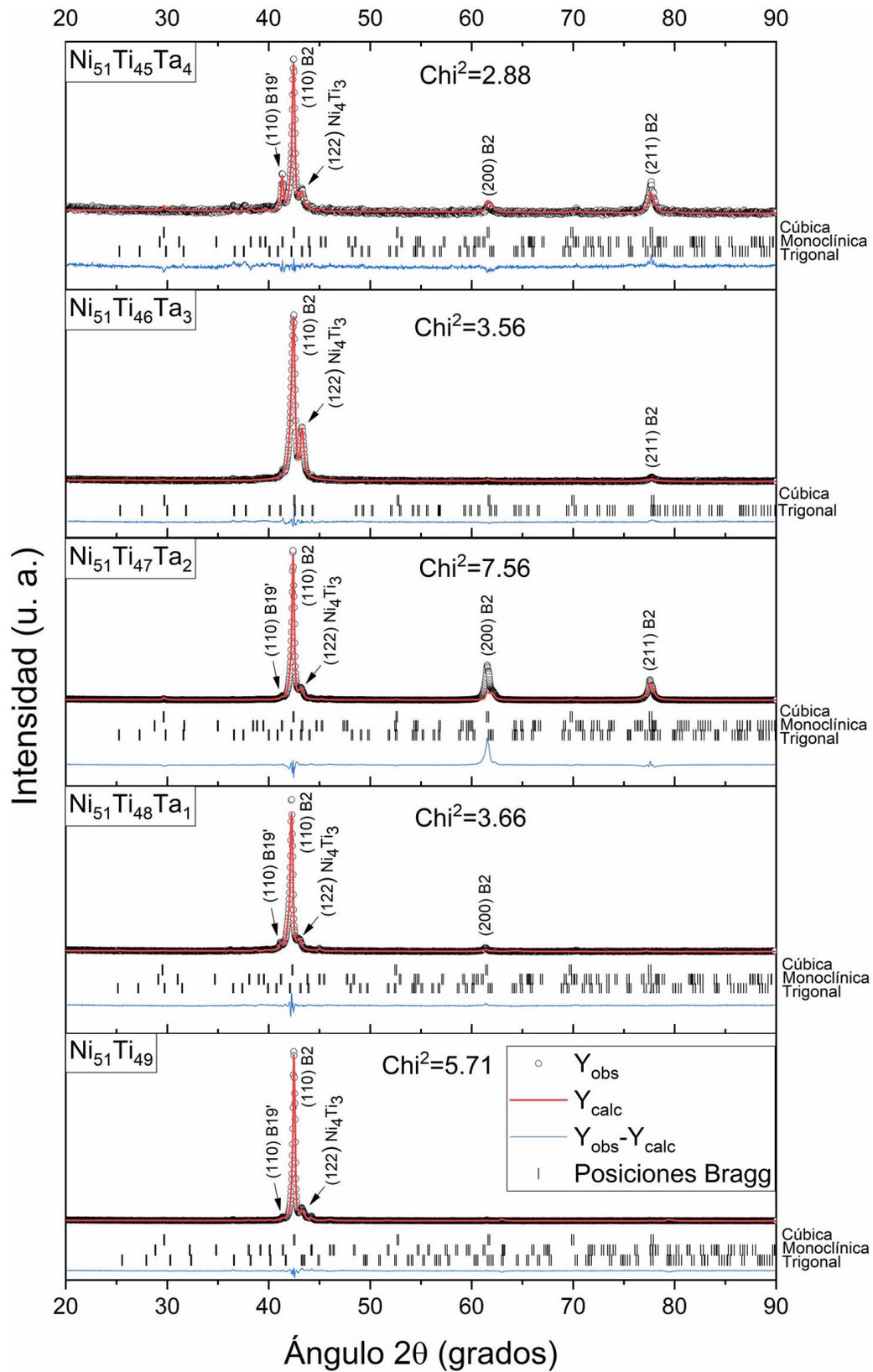


Figura 41. Refinamiento Rietveld de difractogramas de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$

Los resultados de los refinamientos Rietveld se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de refinamiento Rietveld en difractogramas de muestras Ni₅₁Ti_{49-x}Tax

| Aleación (% at.) | Fases | Estructura | Porcentaje | Parámetros de red (Å) | | | Ángulos de celda (°) | | | Volumen (Å ³) | Cristalita (nm) | |
|--|---------------------------------|-------------|------------|-----------------------|-------|-------|----------------------|--------|--------|---------------------------|-----------------|---|
| | | | | a | b | c | α | β | γ | | V | C |
| Ni ₅₁ Ti ₄₉ | NiTi | Cúbica | 23.5 | 3.009 | 3.009 | 3.009 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 27.2 | 35 | |
| | NiTi | Monoclínica | 44.3 | 2.813 | 4.097 | 4.792 | 90.00 | 98.90 | 90.00 | 54.6 | 88 | |
| | Ni ₄ Ti ₃ | Trigonal | 32.2 | 6.611 | 6.611 | 6.611 | 113.67 | 113.67 | 113.67 | 264.6 | 15 | |
| Ni ₅₁ Ti ₄₈ Ta ₁ | NiTi | Cúbica | 25.9 | 3.027 | 3.027 | 3.027 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 27.7 | 44 | |
| | NiTi | Monoclínica | 21.7 | 2.938 | 3.875 | 4.871 | 90.00 | 97.90 | 90.00 | 54.9 | 49 | |
| | Ni ₄ Ti ₃ | Trigonal | 52.4 | 6.688 | 6.688 | 6.688 | 113.70 | 113.70 | 113.70 | 273.9 | 20 | |
| Ni ₅₁ Ti ₄₇ Ta ₂ | NiTi | Cúbica | 32.7 | 3.014 | 3.014 | 3.014 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 27.4 | 43 | |
| | NiTi | Monoclínica | 2.0 | 2.849 | 4.182 | 4.677 | 90.00 | 97.50 | 90.00 | 55.3 | 52 | |
| | Ni ₄ Ti ₃ | Trigonal | 65.3 | 6.757 | 6.757 | 6.757 | 113.95 | 113.95 | 113.95 | 281.9 | 13 | |
| Ni ₅₁ Ti ₄₆ Ta ₃ | NiTi | Cúbica | 71.2 | 3.007 | 3.007 | 3.007 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 27.2 | 21 | |
| | Ni ₄ Ti ₃ | Trigonal | 28.8 | 6.706 | 6.706 | 6.706 | 113.86 | 113.86 | 113.86 | 275.9 | 80 | |
| | NiTi | Cúbica | 50 | 3.011 | 3.011 | 3.011 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 27.3 | 32 | |
| Ni ₅₁ Ti ₄₅ Ta ₄ | NiTi | Monoclínica | 11.2 | 2.877 | 4.097 | 4.664 | 90.00 | 97.30 | 90.00 | 54.5 | 61 | |
| | Ni ₄ Ti ₃ | Trigonal | 38.8 | 6.752 | 6.752 | 6.752 | 113.97 | 113.97 | 113.97 | 281.2 | 19 | |
| | Otros Autores | | | | | | | | | | | |
| Ni ₅₁ Ti ₄₉ [126] | NiTi | Cúbica | No Aplica | 3.010 | 3.010 | 3.010 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 27.3 | -- | |
| Ni _{50.8} Ti _{49.2} [127] | NiTi | Monoclínica | No Aplica | 2.898 | 4.108 | 4.646 | 90.00 | 97.80 | 90.00 | 55.8 | -- | |
| Ni ₅₀ Ti ₄₅ Ta ₅ [73] | NiTi | Monoclínica | No Aplica | 2.922 | 4.110 | 4.684 | 90.00 | 98.58 | 90.00 | 55.6 | -- | |
| Ni ₅₁ Ti ₄₉ [126] | Ni ₄ Ti ₃ | Trigonal | No Aplica | 6.700 | 6.700 | 6.700 | 113.90 | 113.90 | 113.90 | 275 | ,-- | |

* Para efecto de comparación con datos presentados por otros autores, los parámetros de celda trigonal fueron calculados mediante una transformación de parámetros hexagonales obtenidos inicialmente; a parámetros de red romboedral (Ver Anexo).

Los parámetros de red, ángulos y volumen de celda unitaria obtenidos para las distintas celdas unitarias de las fases presentes en las muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ presentan valores muy cercanos a los obtenidos por otros autores [73], [126], [127] en las mismas o similares aleaciones. Existe una concordancia en el incremento del parámetro a y el volumen de celda de fase monoclinica particularmente con el trabajo de Gong [73], quién estudió las aleaciones $Ni_{50}Ti_{47}Ta_3$ y $Ni_{50}Ti_{45}Ta_5$ (% at.).

La Figura 42 muestra la fase cúbica, monoclinica y la celda unitaria de la fase trigonal romboedral presentes en las aleaciones de estudio.

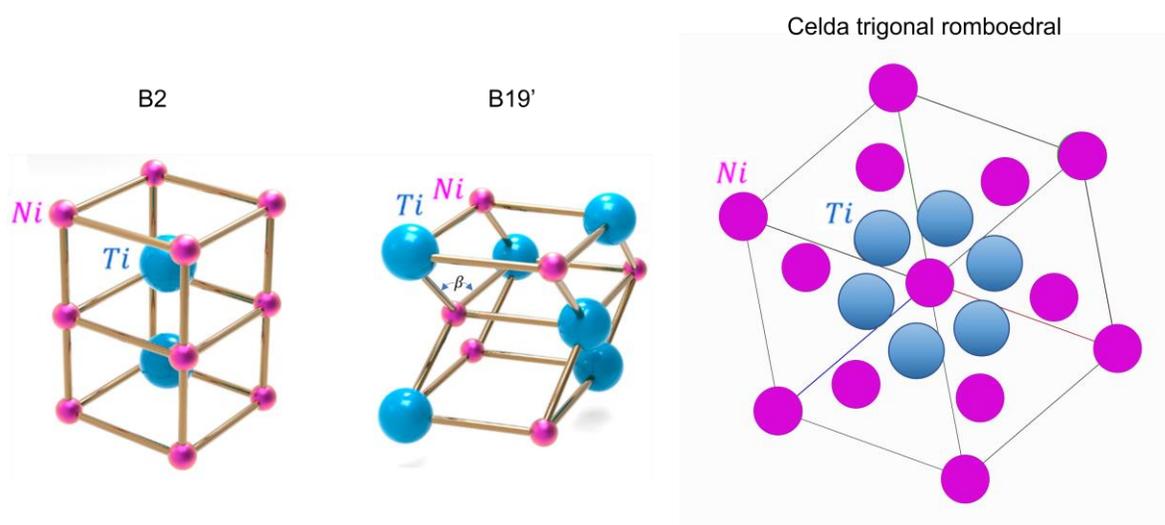


Figura 42. Fases B2, B19' y celda unitaria trigonal romboedral en aleaciones NiTi adaptada de [128], [129]

Los resultados de la Tabla 5 muestran un aumento en el volumen de celdas unitarias y una disminución del ángulo β de la fase monoclinica con la adición de Ta al sistema NiTi. Esto debió ser ocasionado por la sustitución de átomos de Ta por Ti [13], ya que el Ta posee un mayor radio atómico en relación a los elementos restantes y podría generar estas distorsiones geométricas hasta llegar al punto en el que se registra una ausencia de la fase monoclinica en la muestra con 3 % de Ta. También, la disminución del ángulo β pudo haber generado una menor resistencia a la transformación de fase por aplicación de esfuerzo, puesto que reduce la deformación de ángulo de celda necesario para pasar de fase monoclinica a cúbica lo que representaría una de las principales razones por la que mejora la

recuperación elástica de las aleaciones con poco contenido de Ta como se muestra más adelante en la sección 5.6.

Otro de los efectos notados con la adición de Ta al sistema NiTi, fue el incremento de fase trigonal Ni_4Ti_3 , específicamente fase trigonal romboedral de grupo espacial $R\bar{3}$ [130]. Esta fase beneficia las propiedades de memoria de forma de aleaciones NiTi, puesto que puede funcionar como una fase que facilita el proceso de transformación de fase monoclinica a cúbica, proceso responsable de la propiedad superelástica, y se facilita debido a una tendencia de alineación en orientaciones cristalográficas a lo largo de planos [111] y [011] [72].

Por otra parte, la fase monoclinica reaparece en la aleación con 4 % de Ta, probablemente debido a segregación excesiva de Ta en límites de grano (mostrada en la sección anterior); lo que a su vez causó un detrimento en sus propiedades mecánicas como la recuperación elástica como sucedió en las aleaciones $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{46.9}\text{Nb}_3$ y $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ (% at.) estudiadas por He [12] al incrementar el contenido del elemento ternario. Además, se observa disminución subsecuente de la cantidad de fase trigonal de Ni_4Ti_3 en esta muestra $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_4$.

5.5 Microdureza y huella de indentación

La Figura 43 muestra los valores de dureza obtenidos para las aleaciones de $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$.

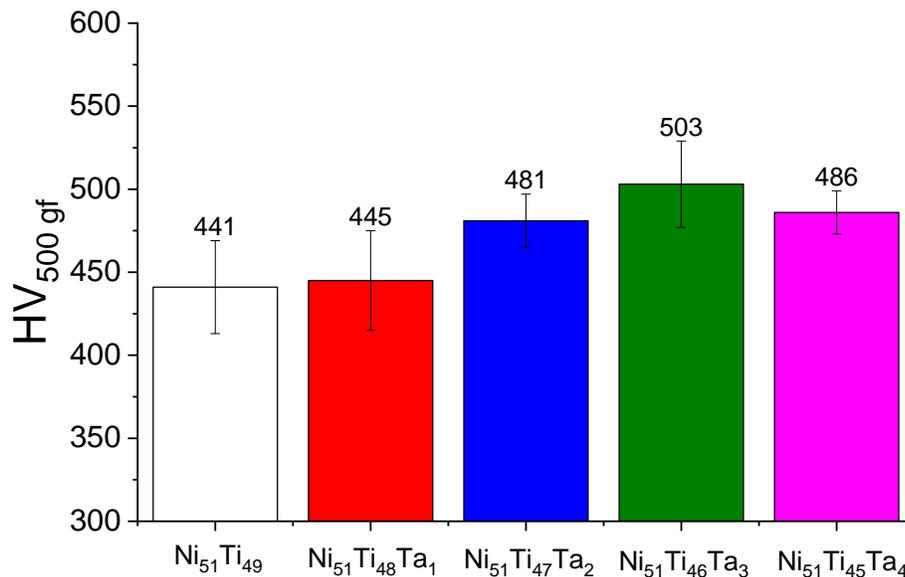


Figura 43. Microdureza Vickers de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ a una carga de 500 gf y 10 s de permanencia de carga

La dureza Vickers de la aleación $Ni_{51}Ti_{49}$ concuerda con la reportada por Majumder y colaboradores [131] para nitinol®, mientras que Dagdelen [71] por su parte, encontró una dureza de 420 HV para una aleación de $Ni_{30}Ti_{50}Ta_{20}$ (% at.) en mediciones realizadas a 100 gf con un tiempo de permanencia de 10 s.

Por otro lado, se observa en la Figura 43 un incremento significativo en la dureza de manera general a partir de la muestra con 2 % atómico de Ta. Esto se atribuye principalmente a los esfuerzos en la red cristalina ocasionados por la diferencia en composición ya que los átomos de Ta son más grandes que los de Ni y Ti. Los valores de los radios atómicos para Ta, Ni y Ti son 1.49, 1.24 y 1.47 Å, respectivamente [13].

Con la intención de observar algún posible efecto sobre la dureza o forma de la huella de indentación debido a la propiedad mecánica superelástica del material

de estudio, se realizaron ensayos de microdureza Vickers a distintas cargas cuyos resultados se muestran en la Figura 44.

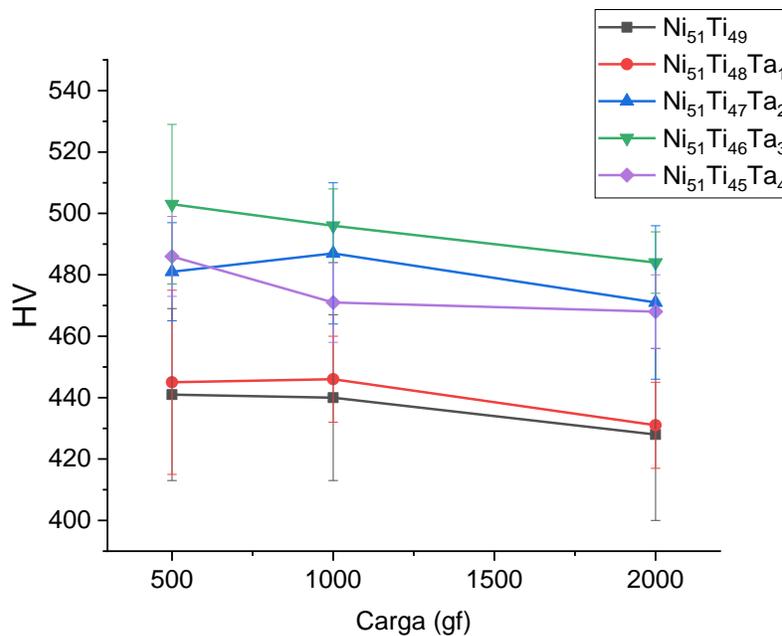


Figura 44. Dureza Vickers de aleaciones Ni₅₁Ti_{49-x}Ta_x a distintas cargas con 10 s de permanencia de carga

Sin embargo, de la figura anterior solo se determinó una tendencia general que muestra el ya conocido y típico efecto del tamaño de indentación (ISE por sus siglas en inglés) que se presenta comúnmente en materiales metálicos cristalinos, el cual establece: que para una huella o profundidad de indentación más pequeña, los valores de dureza tienden a ser mayores en relación con indentaciones realizadas a distintas profundidades (o cargas) en el mismo material [132]. Esto se atribuye a gradientes de deformación plástica en el material que impactan de forma más significativa en el valor de dureza en huellas de menor tamaño o indentaciones de menor profundidad [29], [132].

Por otra parte, las imágenes de las indentaciones Vickers obtenidas sí muestran un efecto de hundimiento característico de materiales con alta recuperación elástica [29]. Y se torna un poco más evidente en las huellas correspondientes a la mayor carga utilizada (2000 gf) como la mostrada en Figura 45.

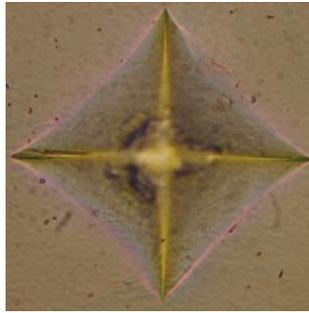


Figura 45. Huella de indentación Vickers en muestra $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ realizada a 2000 gf y 10 s de permanencia de carga

Huang et al. [133] también encontró defectos de hundimiento en nitinol® al analizar las huellas de microindentación Vickers realizadas con una carga de 200 gf en una aleación de NiTi con 50.6 por ciento atómico de Ni.

El fenómeno de hundimiento y apilamiento durante una indentación se encuentran esquematizados en la Figura 46.

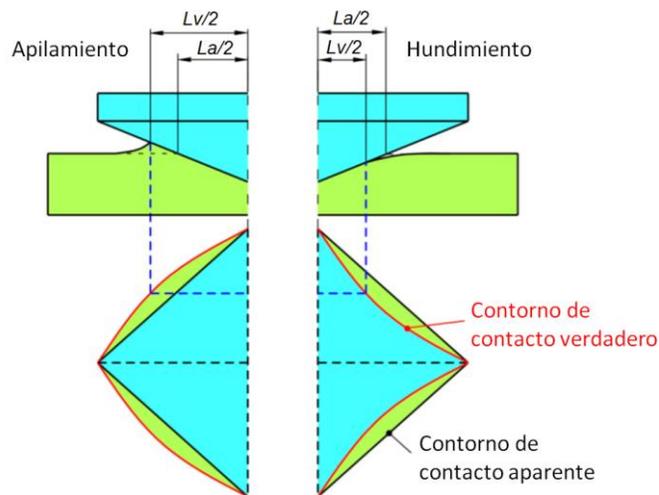


Figura 46. Contorno de contacto en apilamiento y hundimiento durante indentación, L_v : longitud verdadera, L_a : longitud aparente, adaptada de [134]

En el defecto de hundimiento, la deformación plástica de la huella definida por el contorno del contacto verdadero está contenida dentro del contorno de contacto aparente de acuerdo con la Figura 46. Mientras que, en el defecto de apilamiento, la deformación plástica definida por el contorno de contacto verdadero dibuja una curva que se extiende fuera de los límites marcados por el contorno del contacto aparente.

5.6 Curvas de nanoindentación y parámetros mecánicos obtenidos

En la Figura 47 se muestran las curvas típicas obtenidas de las pruebas de nanoindentación en las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$.

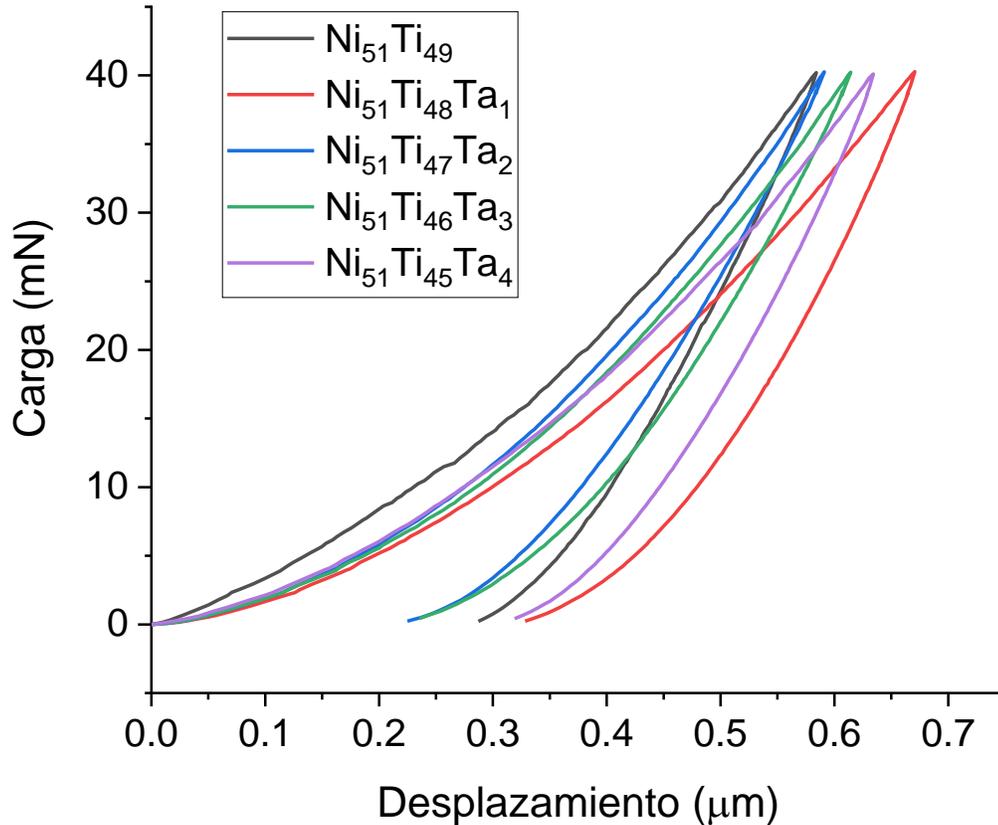


Figura 47. Curvas de carga-descarga de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$ obtenidas de pruebas de nanoindentación

Una característica de los materiales superelásticos se puede observar en la línea de descarga, la cual se curva cada vez más al disminuir la carga, a diferencia de materiales con mucho menor recuperación elástica en los cuales se podría considerar una recta prácticamente en toda su extensión, como lo puede ser el níquel, algún acero o aluminio [135].

Además del porcentaje de recuperación elástica, E y H, a partir de las curvas de carga-descarga se pueden obtener otras relaciones que pueden servir como indicativos de desempeño mecánico; como la resistencia al desgaste o resistencia

a la deformación plástica [90], [136]. Un valor bajo de la relación E/H [94] indica mejor resistencia al desgaste mientras que un valor elevado de H^3/E^2 [88] indica resistencia a la deformación plástica [87], [137]. Estas relaciones también se mencionan y contrastan con los resultados de tasa de desgaste en la sección 5.8.

La Tabla 6 muestra los resultados de las pruebas de nanoindentación para las muestras de estudio. El porcentaje de recuperación elástica (% R) se calculó utilizando la relación de profundidad máxima (h_{max}) y profundidad residual (h_r) como:

$$\% R = \left[\frac{(h_{max} - h_r)}{h_{max}} \right] 100 \quad \text{Ec. 18. Recuperación elástica}$$

Tabla 6. Resultados de nanoindentación de muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$

| Alloy | E (GPa) | H (GPa) | E/H | H^3/E^2 | % R |
|----------------------|----------------|-----------------|------|-----------|------|
| $Ni_{51}Ti_{49}$ | 89.4 ± 8.5 | 7.75 ± 1.00 | 11.5 | 0.058 | 50.8 |
| $Ni_{51}Ti_{48}Ta_1$ | 73.2 ± 3.4 | 6.41 ± 0.26 | 11.4 | 0.049 | 51.0 |
| $Ni_{51}Ti_{47}Ta_2$ | 77.5 ± 7.3 | 8.75 ± 1.00 | 8.9 | 0.112 | 62.0 |
| $Ni_{51}Ti_{46}Ta_3$ | 73.1 ± 4.7 | 8.12 ± 0.54 | 9.0 | 0.100 | 61.7 |
| $Ni_{51}Ti_{45}Ta_4$ | 76.1 ± 5.0 | 7.10 ± 0.46 | 10.7 | 0.062 | 49.7 |

Los valores de E y H obtenidos son típicos para las aleaciones NiTi superelásticas [17], [90], además, en la Tabla 6 se puede ver que E disminuye en las aleaciones que contienen Ta como lo pronosticó Mosca [61] en base a simulaciones computacionales basadas en energías de formación.

Por otro lado, la mayor dureza que presenta la aleación $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{47}\text{Ta}_2$ puede explicarse por un mayor contenido de fase B2 (una fase más dura que B19'), debido a la mayor intensidad correspondiente a los picos de la fase B2 mostrados en los difractogramas de la Figura 40 [17]. Esto ocasiona que el esfuerzo crítico necesario para la transformación de austenita a martensita (σ^{AM}) en aleaciones NiTi sea mayor [79], lo que también es sugerido por la tenue presencia de fase martensítica en la microestructura de dicha muestra mostrada en la Figura 38.

Los valores típicos de E/H y H^3/E^2 para Ti comercialmente puro (C.P.), son 42.0 y 0.0014, respectivamente [136], de acuerdo con estos valores las aleaciones propuestas en este estudio pueden presentar un mejor rendimiento. En particular, las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{47}\text{Ta}_2$ y $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{46}\text{Ta}_3$ presentan los valores más prometedores en ambos parámetros con una mejora de hasta el 22 % para E/H y 48 % para H^3/E^2 en la aleación $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{47}\text{Ta}_2$ con respecto a la muestra de estudio sin Ta.

En lo que respecta a % R, el valor de 50.8 % presentado por la aleación $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ está dentro del rango de 50 % a 52 % obtenido por Wang et al. [138] para una aleación de NiTi superelástica con 50.5 % at. de Ni a partir de nanoindentaciones realizadas a 50 mN con punta Berkovich. Es importante resaltar que el % R de la aleación $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$ aumenta con el contenido de Ta (ver Tabla 6), pero hasta un contenido de 3 % at. de Ta. Esto puede deberse a que el Ta comienza a causar un desorden de red en el material que influye más en la reducción de la superelasticidad que el efecto de disminución de E [56].

Por otra parte, los valores de energía mecánica total (U_T) realizada por el nanoindentador, la energía mecánica elástica (U_e) y la energía mecánica plástica (U_p), obtenidas a partir del área debajo de las curvas de carga y descarga, proporcionan relaciones como el índice de elasticidad (U_e/U_T) e índice de plasticidad (U_p/U_T). Estas relaciones son parámetros que pueden ser de interés en materiales con aplicaciones biomédicas ya que indican la cantidad de energía que puede liberar un material después de ser sometido a una carga, además de la

plasticidad intrínseca del material [136]. Los valores de energía mecánica de las curvas típicas obtenidas por nanoindentación se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Energía mecánica U (μJ) de curvas típicas de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$

| Alloy | U_T | U_e | U_p | U_e/U_T | U_p/U_T |
|---|--------|--------|--------|-----------|-----------|
| $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ | 0.0093 | 0.0049 | 0.0044 | 0.5271 | 0.4729 |
| $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{48}\text{Ta}_1$ | 0.0099 | 0.0051 | 0.0048 | 0.5185 | 0.4815 |
| $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{47}\text{Ta}_2$ | 0.0084 | 0.0057 | 0.0027 | 0.6798 | 0.3202 |
| $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{46}\text{Ta}_3$ | 0.0088 | 0.0059 | 0.0029 | 0.6688 | 0.3312 |
| $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_4$ | 0.0095 | 0.0050 | 0.0045 | 0.5237 | 0.4763 |

Los valores de índice de elasticidad en función de la energía mecánica obtenidos son mayores en comparación por ejemplo con los de Ti C.P. (0.204) lo que sugiere una mejor resistencia al impacto de las cargas. Mientras que los valores de índice de plasticidad son menores a los de Ti C.P. (0.796) lo que muestra menor deformación plástica en comparación con este material, situación por la cual para aplicaciones donde existen deslizamientos es más adecuado el NiTi [136], [139].

Estudios anteriores a partir de simulaciones computacionales de nanoindentaciones en una variedad de materiales elastoplásticos [140], [141] muestran que existe una relación matemática entre U_T y H/E de la manera siguiente:

$$\frac{U_T - U_e}{U_T} \approx 1 - 5 \frac{H}{E} \quad \text{Ec. 19. Energía mecánica en función de dureza y módulo elástico}$$

A fin de confirmar la ecuación anterior, con los datos experimentales obtenidos se realizó la curva mostrada en Figura 48.

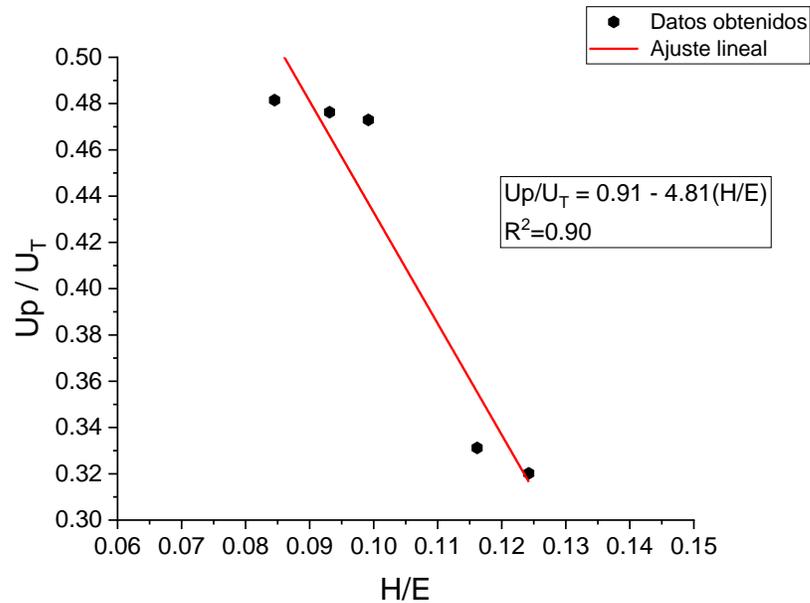


Figura 48. Dependencia de la energía del índice de deformación plástica U_p/U_T con la relación H/E para las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$

En la Figura 48 se puede apreciar que el ajuste lineal proveniente de los datos obtenidos se aproxima a la relación matemática planteada anteriormente con una pendiente de -4.8 y un intercepto de casi 1 lo que confirma que existe una correlación [140].

5.7 Comportamiento del coeficiente de fricción en condición seca

El comportamiento del CoF que se muestra en la Figura 49 se puede separar en tres etapas principales para todas las muestras, la primera de 0-900 s, la segunda de 900 a 1800 s y la tercera de 1800 a 2500 s.

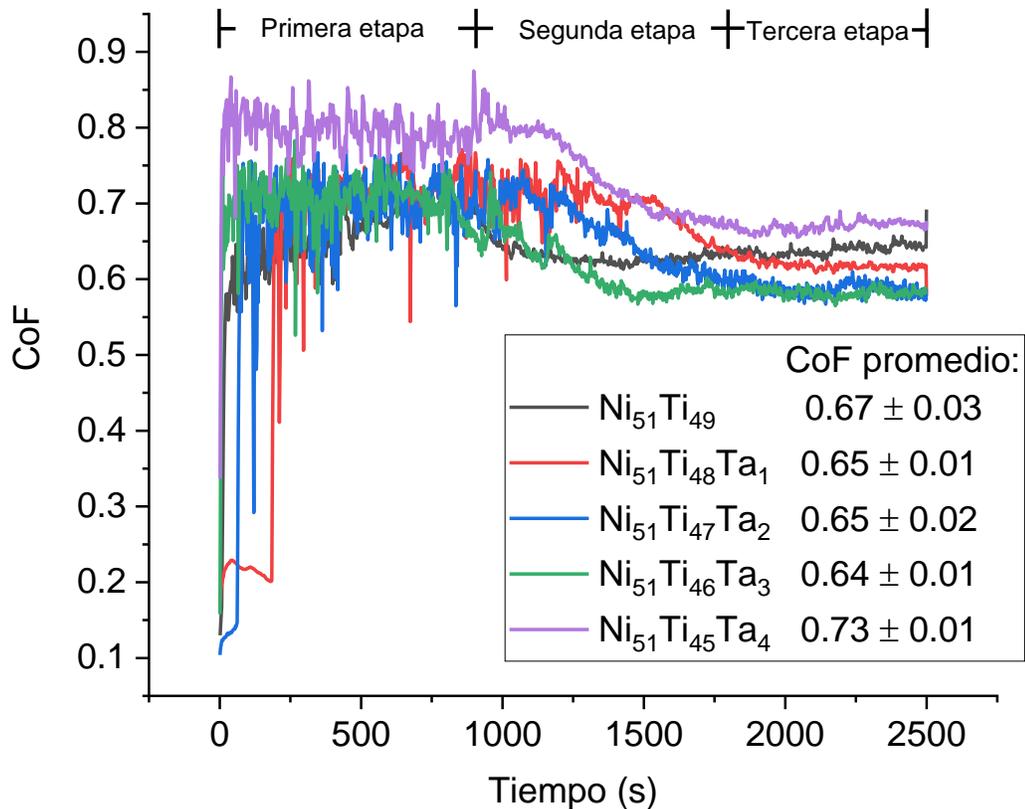


Figura 49. Coeficiente de fricción de muestras Ni₅₁Ti_{49-x}Ta_x

La primera etapa se caracteriza por valores altos en el CoF debido al contacto inicial entre las asperezas más gruesas o burdas del material [34]. También, se observa que es la parte donde se alcanza una mayor amplitud en el CoF. Esto se conoce como fenómeno antideslizante [33] y podría estar relacionado con la superelasticidad, ya que a través de este fenómeno se produce la disipación de energía. Este fenómeno puede ocurrir si el coeficiente de fricción estática es mayor que el coeficiente de fricción cinética.

En la segunda etapa, la disminución del CoF podría deberse a la formación de capas de partículas mezcladas mecánicamente en la superficie del material, proceso que puede absorber o disipar parte de la fuerza de fricción [142].

Finalmente, después de 30 min se alcanza un estado estacionario en el comportamiento del CoF en la tercera etapa. Se da una estabilización del CoF debido a un acondicionamiento o ajuste de las superficies en contacto, también llamado auto-organización [33]. Este proceso también se caracteriza por presentar una disipación de parte del material desprendido lejos de la interfaz de contacto. Otros materiales usados en el sector aeroespacial tal es el caso del Ti10V2Fe3Al y el Ti6Al4V pueden alcanzar un estado estacionario en 7.5 min bajo condiciones de carga similares (0.8 N), pero con una velocidad de deslizamiento 5 veces mayor; sin embargo, la distancia total recorrida necesaria para alcanzar un estado estacionario y el CoF en dicha etapa en estudios previos realizados por Farokhzadeh [142] fueron similares a los obtenidos en este estudio con valores de 36 m y 0.6, respectivamente.

Se puede apreciar en la Figura 49 que los valores de CoF en estado estacionario son más bajos para las muestras con Ta, excepto para la muestra con 4 % at. de Ta. Esto es consistente con las propiedades mecánicas que se muestran en la Tabla 6, sobre todo llama la atención que el comportamiento del CoF es consistente con la recuperación elástica. Este comportamiento puede ser debido a que el % R favorece la auto-organización y aplanamiento de las asperezas en la superficie del material gracias a un retraso en la deformación plástica [143]. Esto también podría favorecer la estabilidad de las capas de óxido lubricantes formadas en la interfase [142] hasta que las propiedades mecánicas dejan de mostrar una mejora en los parámetros E/H y % R. Los valores de CoF para las aleaciones Ni₅₁Ti₄₈Ta₂ y Ni₅₁Ti₄₆Ta₃ son comparables a los presentados por Zhang et al. [90] para una aleación de NiTi con 50 % at. de Ni en pruebas tribológicas con una configuración de bola en disco y una contraparte de carburo de tungsteno de donde se obtuvo un valor de 0.58 para el CoF en estado estacionario. Sin embargo, el valor de 0.73 correspondiente a la aleación Ni₅₁Ti₄₅Ta₄ excede incluso al de Ni

comercialmente puro de 0.69 del mismo estudio realizado por Zhang [90], por lo que representa un valor relativamente alto.

5.8 Caracterización de desgaste en seco y relación con parámetros mecánicos obtenidos

La Figura 50 muestra las imágenes por SEM de las huellas de desgaste en las que se pueden apreciar los principales mecanismos de desgaste, arado y deformación plástica.

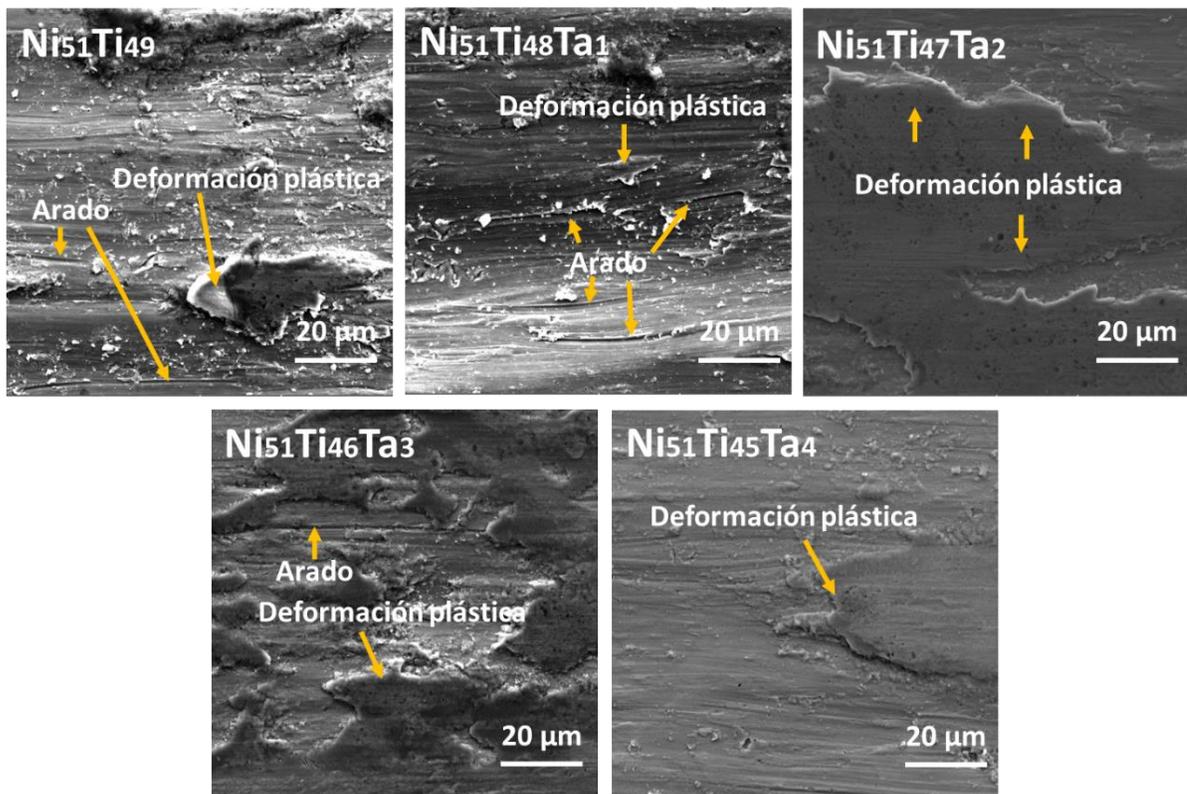


Figura 50. Mecanismos de desgaste en aleaciones Ni₅₁Ti_{49-x}Ta_x

Se observó una mayor presencia de deformación plástica en muestras con 2 y 3 % de Ta en comparación con las muestras restantes. El incremento en el contenido de Ta pudo dar lugar a esto y así haber ayudado a mitigar la cantidad de material desprendido dado que se obtuvo una menor tasa de desgaste para las mismas muestras como se aprecia en la Figura 51.

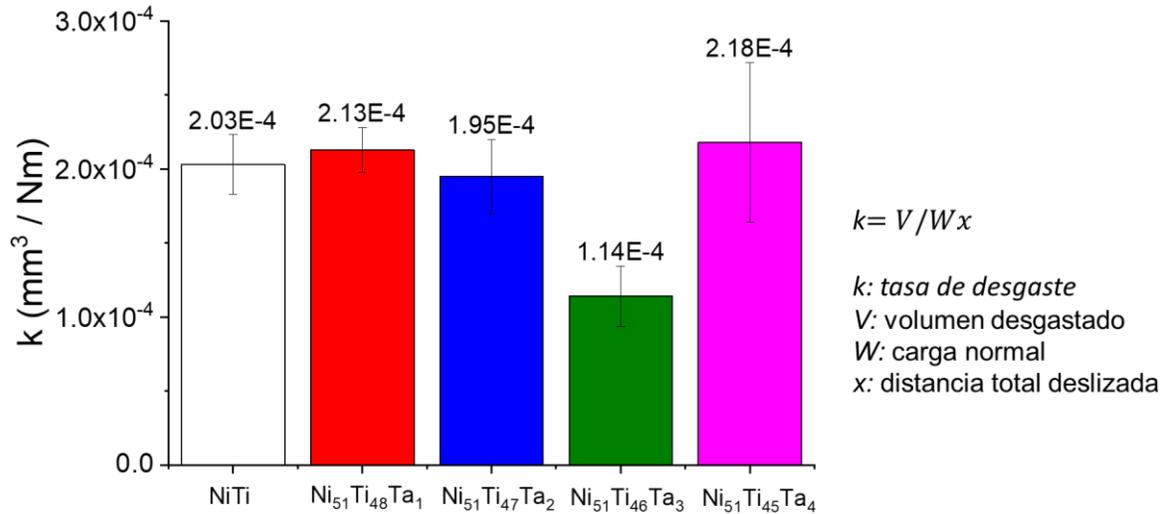


Figura 51. Tasa de desgaste específica k de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$

La tasa de desgaste específica k se encuentra en un orden de magnitud clasificado de forma general como severo (10^{-4} - 10^{-2}) [33] y de valores muy similares a los obtenidos por Neupane y Farhat [144] en un estudio de desgaste recíproco en una aleación equiatómica de NiTi con un CoF de 0.6. Sin embargo, debe hacerse notar que el esfuerzo de contacto Hertziano correspondiente a la geometría y materiales utilizados en los ensayos de este estudio (344 MPa), excede por un factor de 1.72 al esfuerzo de contacto para un vástago de prótesis de cadera en condiciones normales de trabajo (200 MPa) [145] y por más de 3 en comparación con algunas otras geometrías de contacto en prótesis [146].

Los indicadores de resistencia al desgaste (E/H) y resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) obtenidos de las pruebas de nanoindentación se graficaron para verificar las tendencias expresadas en relación con el desgaste y recuperación elástica en estudios previos [90], [136] y se pueden apreciar en la Figura 52 y Figura 53.

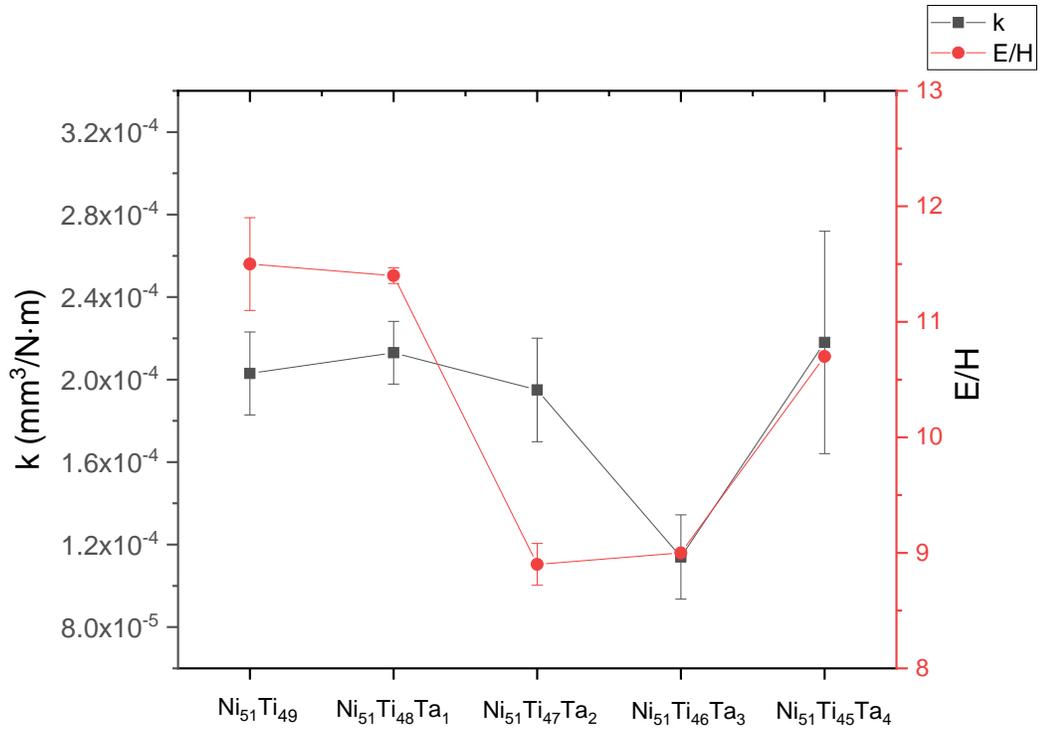


Figura 52. Tasa de desgaste específica y parámetro E/H obtenidos de pruebas de nanoindentación

De la Figura 52 se puede observar que la tendencia de E/H, cuyo valor menor indica más resistencia al desgaste, efectivamente, es similar a la tendencia de la tasa de desgaste. Por otro lado, cuando la recuperación elástica es baja, el valor que indica resistencia a la deformación plástica H^3/E^2 es relativamente alto como se aprecia en la Figura 53.

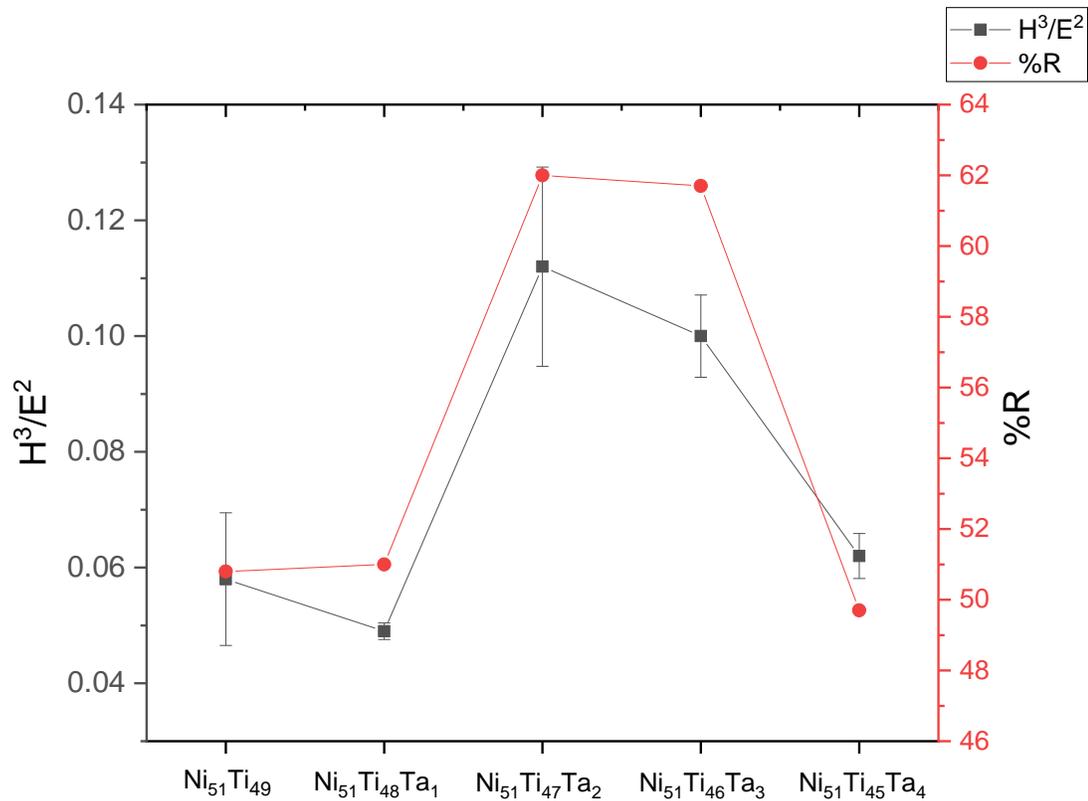


Figura 53. Porcentaje de recuperación elástica y parámetro E^3/H^2 obtenidos de pruebas de nanoindentación

Las muestras con 2 y 3 % de Ta poseen los valores más benéficos en los parámetros E/H , H^3/E^2 y % R. Estos valores, muy posiblemente propiciaron una mayor capacidad de acondicionamiento o aplanamiento de asperezas en la superficie puesto que el punto crítico de deformación plástica se alcanza una vez que han disminuido las asperezas en altura debido a una deformación elástica elevada [143], lo que su vez aminoró el desprendimiento de material y tasa de desgaste.

Para la muestra con 4 % at. de Ta las propiedades mecánicas presentan los valores menos favorecidos, relación E/H relativamente alta, recuperación elástica y parámetro H^3/E^2 relativamente bajos, cambios esperados para esta composición. Por ende, los mecanismos de fricción resultan en el desprendimiento de mayor cantidad de material en esta composición como se puede apreciar en base a la tasa de desgaste k mostrada en la Figura 51.

Por otro lado, en la Figura 54 se pueden apreciar las imágenes por EDS de las huellas de desgaste que se obtuvieron para tratar de dilucidar lo que sucede con las capas de óxido durante el desgaste.

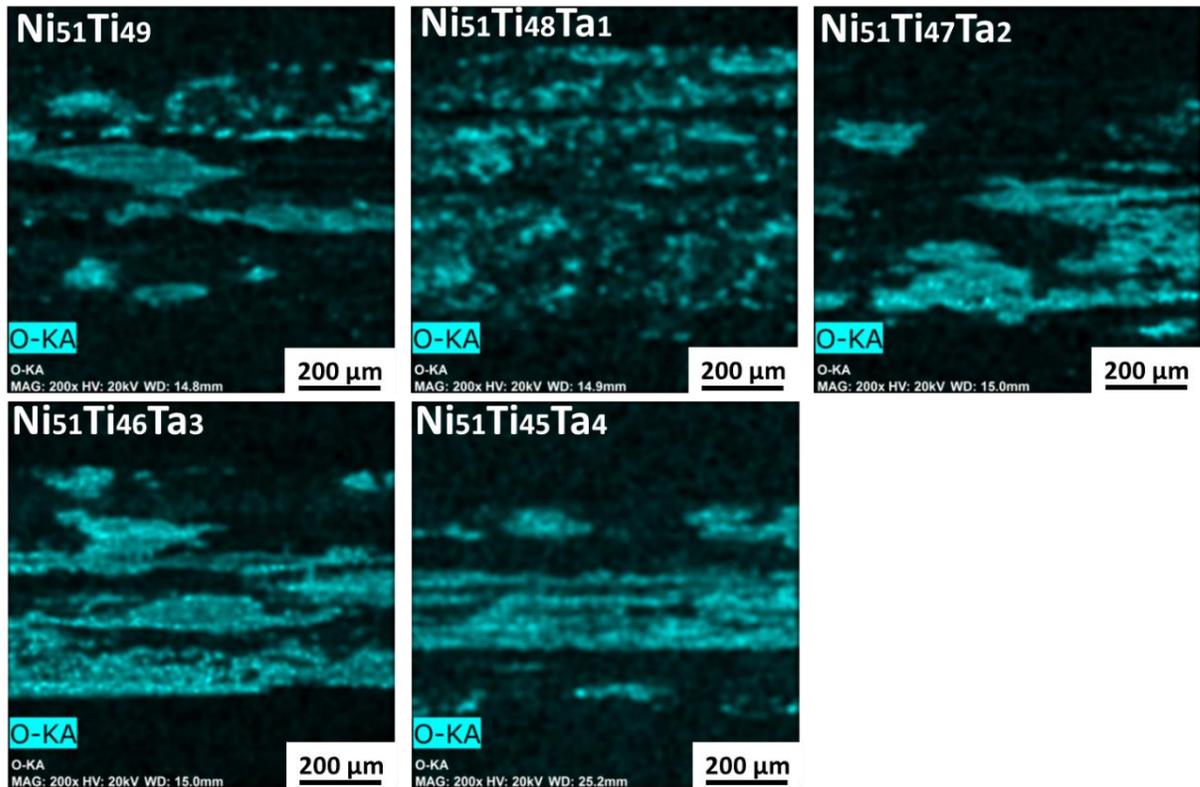


Figura 54. Imágenes por EDS de oxígeno en huellas de desgaste de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$

De las imágenes de la Figura 54, se observó que las muestras con 2, 3 y 4 % atómico de Ta se puede apreciar una presencia de oxígeno más continua a lo largo de la huella de desgaste con respecto a las demás muestras. Esto puede ser debido a que el Ta estabiliza los óxidos de Ti (TiO_2) [33]. También, sugiere que la capa de óxidos que pueden lubricar la interfaz de contacto podría ser más efectiva en relación con la muestra con 0 y 1 % atómico de Ta y sustenta un poco más la teoría de un mejor aplanamiento sugerida de acuerdo con los parámetros de propiedades mecánicas y CoF obtenidos por nanoindentación y pruebas de resistencia al desgaste, respectivamente. La capa de óxidos es importante para contrarrestar la fricción, pero cabe resaltar que no es lo único que influye, pues al contrastar los coeficientes de fricción con las propiedades mecánicas obtenidas de pruebas de

nanoindentación; como el módulo elástico y porcentaje de recuperación elástica, los resultados sugieren que el desempeño del CoF puede ser influenciado por la inclusión del Ta en la aleación NiTi y la consecuente modificación de las propiedades del material en bulto.

5.9 Velocidad de corrosión y rangos de pasivación

La Tabla 8 muestra los valores de velocidad, corriente y potencial de corrosión de las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ obtenidos de las pruebas potenciodinámicas.

Tabla 8. Resultados de pruebas de polarización potenciodinámica

| Aleación | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu A/cm^2$) | Velocidad de corrosión (mm/año) |
|----------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|
| $Ni_{51}Ti_{49}$ | -553 | 0.15 | 0.003 ± 0.002 |
| $Ni_{51}Ti_{48}Ta_1$ | -616 | 1.31 | 0.020 ± 0.002 |
| $Ni_{51}Ti_{47}Ta_2$ | -638 | 1.66 | 0.041 ± 0.016 |
| $Ni_{51}Ti_{46}Ta_3$ | -567 | 1.95 | 0.024 ± 0.014 |
| $Ni_{51}Ti_{45}Ta_4$ | -599 | 1.37 | 0.017 ± 0.003 |

Los potenciales de corrosión más negativos en relación con la muestra base de NiTi obtenidos, indican una mayor susceptibilidad a la corrosión por parte de las muestras con Ta [38].

Los valores de corriente de corrosión de la aleación base $Ni_{51}Ti_{49}$ son similares a los obtenidos por Milošev [122] en pruebas de polarización potenciodinámica con fluido corporal simulado a 37 °C en una aleación con 50.8 por ciento atómico de Ni. Mientras que otras aleaciones ternarias base NiTi como las

NiTiNb en presencia de fluido corporales simulados, saliva artificial a 37 °C, han mostrado valores de alrededor de 1.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [147].

Es posible apreciar en la Tabla 8 que la velocidad de corrosión aumenta para aleaciones con Ta, lo que demuestra que este elemento tiene un efecto detrimental en la resistencia a la corrosión en aleaciones base NiTi.

En la Figura 55 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$.

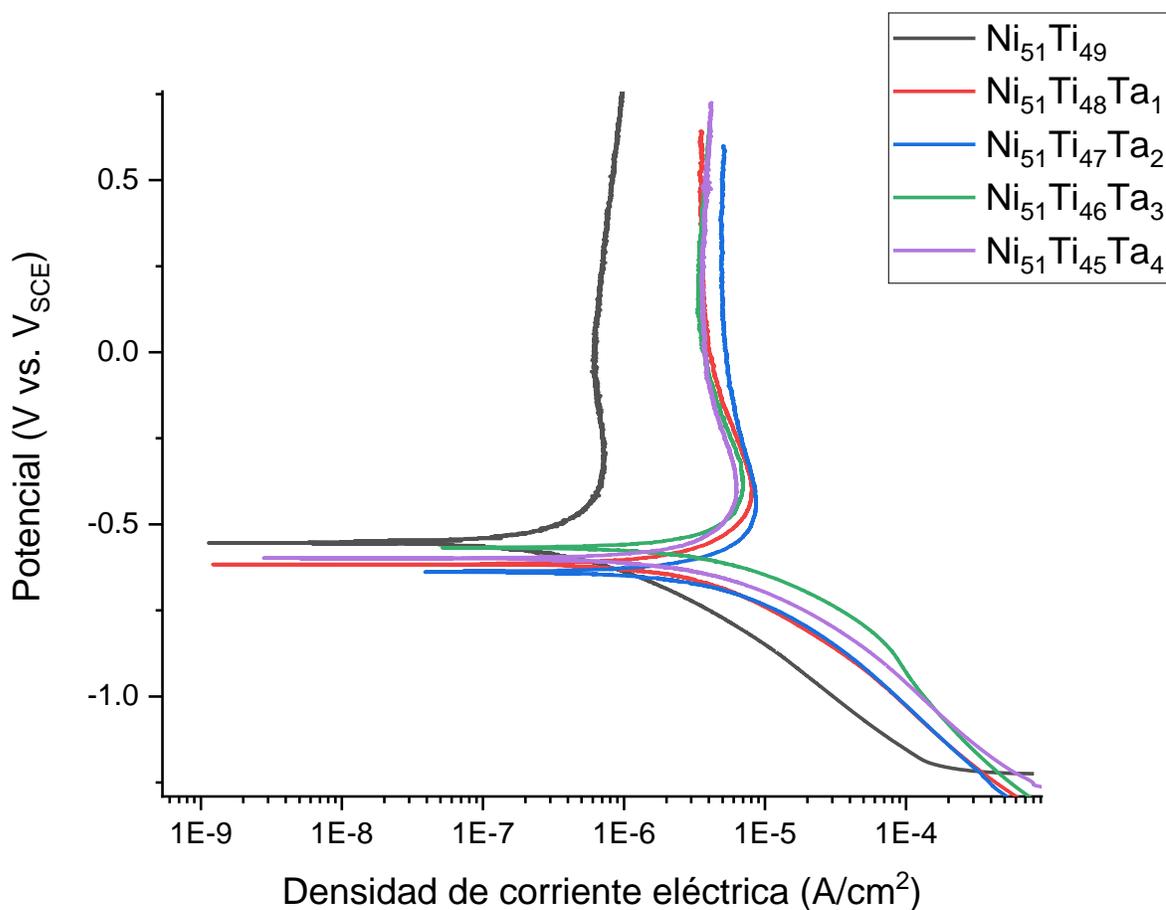


Figura 55. Curvas de polarización potenciodinámica de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$ en SBF a 37 °C

En la Figura 55 se puede apreciar que las corrientes de corrosión aumentan (más disolución del material) para las composiciones con Ta, mientras que los potenciales se vuelven más negativos (más propensión a corrosión). Esta mayor

velocidad de corrosión se atribuye a la segregación de Ta (Ver Figura 39) que genera diferencias de potencial entre los límites de grano y áreas adyacentes [37]. Muy similar a lo que reporta Barros [148] al realizar y comparar pruebas de corrosión en aleaciones NiTi y aleaciones con un tercer elemento como lo son NiTiCo y NiTiCr; donde encontró que las aleaciones ternarias tenían mayor velocidad de corrosión debido a una mayor susceptibilidad a corrosión localizada en una solución al 0.9 % de NaCl a pesar de haber mejorado su propiedad de superelasticidad en comparación con la aleación binaria. Por otro lado, de acuerdo con Wang y Zheng [148] un tercer elemento adicionado a las aleaciones NiTi puede influenciar en el crecimiento de la capa pasiva, modificar el espesor y así llevar a una mayor propensión a corrosión localizada.

Los rangos de potencial de pasivación son de alrededor de 1.0 V para todas las muestras $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$, muy similar a los 0.99 V obtenidos por Milošev [122] en pruebas potendiodinámicas para una aleación $Ni_{50.8}Ti$ (% at.) en fluido corporal simulado, solución de Hank a 37 °C. También, el rango de potencial de pasivación se encuentra un poco por encima de lo obtenido por Huang [149] (876 mV) para una aleación equiatómica de NiTi en saliva artificial a 37 °C. El aumento en el rango de potencial de pasivación en las muestras de este estudio se atribuye a la mayor cantidad de Ti (51 % at.), ya que los rangos de pasivación de Ti son mucho más grandes que los de Ni, además de la variación de algunos factores como concentración de especies iónicas o pH [122], [150].

5.10 Espectroscopía de impedancia electroquímica y capacitancia

En la Figura 56 se muestra el diagrama de Nyquist para las aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$ y el circuito equivalente propuesto.

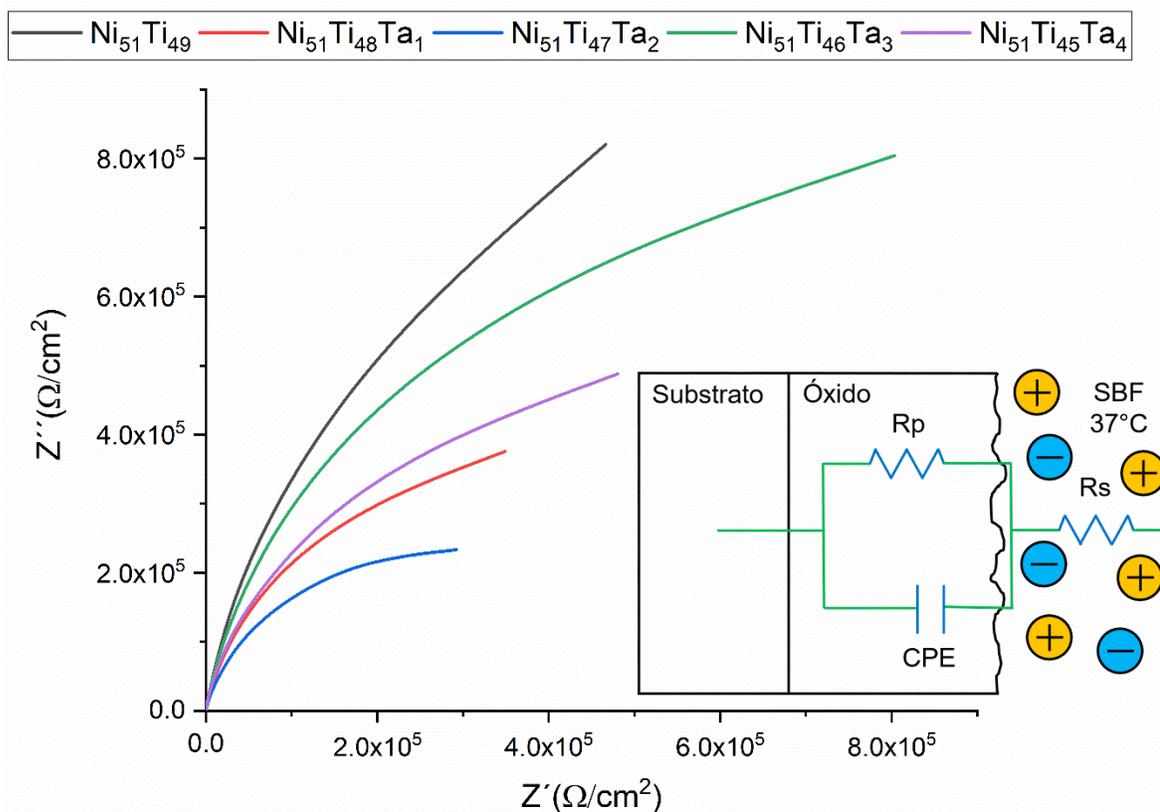


Figura 56. Circuito equivalente y diagrama de Nyquist de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$

El circuito equivalente propuesto es utilizado generalmente para corrosión activa en interfase metal/electrolito [37].

Bolat [147] ha reportado valores de impedancia del mismo orden de magnitud ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) para una aleación de NiTi equiatómica en solución salina a 37°C . El alejamiento de las curvas del eje imaginario (Z'') denota un comportamiento menos similar al de un capacitor ideal (desviación contemplada por el elemento de fase constante CPE), describe una estructura más heterogénea, es decir, con defectos. Sin embargo, cabe mencionar que valores desde 0.8 para el coeficiente n son considerados aceptables para poder realizar una estimación de la capacitancia involucrada [42].

La Tabla 9 muestra los resultados de las pruebas de impedancia. La capacitancia de doble capa (C_{dl}) se calculó mediante la fórmula $C_{dl} = T\left(\frac{1}{n}\right)R_s\left(\frac{1-n}{n}\right)$ [42].

Tabla 9. Propiedades electroquímicas de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ obtenidas de pruebas de impedancia

| Aleación | C_{dl} ($\mu F/cm^2$) | n | $R_p \times 10^5 (\Omega \cdot cm^2)$ | R_s ($\Omega \cdot cm^2$) |
|----------------------|---------------------------|------|---------------------------------------|-------------------------------|
| $Ni_{51}Ti_{49}$ | 5.65 | 0.91 | 25.3 | 58.9 |
| $Ni_{51}Ti_{48}Ta_1$ | 8.46 | 0.91 | 8.8 | 49.6 |
| $Ni_{51}Ti_{47}Ta_2$ | 8.74 | 0.90 | 5.3 | 42.0 |
| $Ni_{51}Ti_{46}Ta_3$ | 3.92 | 0.92 | 18.0 | 50.0 |
| $Ni_{51}Ti_{45}Ta_4$ | 5.99 | 0.91 | 11.0 | 41.0 |

Los valores elevados ($\times 10^5 \Omega \cdot cm^2$) de R_p mostrados en la Tabla 9, denotan la característica alta resistencia a la corrosión de aleaciones de NiTi [147]. Con el incremento de Ta estos valores disminuyeron; lo que resultó en una mayor velocidad de corrosión con respecto a la aleación base como se presentó en la sección anterior.

Los valores de capacitancia mostrados en la Tabla 9 son similares a los obtenidos por Figueira ($2-8 \mu F/cm^2$) [95] para una aleación de NiTi con 50.2 por ciento atómico de Ni en pruebas de impedancia en una variedad de fluidos corporales simulados a $37^\circ C$. Un incremento en los valores de capacitancia puede ser dado por una mayor superficie electroquímicamente activa [42]. Sin embargo, en la muestra con 3 % at. de contenido de Ta no sucede así, probablemente debido al valor de n más elevado el cual puede estar relacionado con menos defectos en

la superficie de la capa pasiva como pueden ser poros [106], [151]. Por lo tanto, lo que se puede determinar a partir de los datos de la Tabla 9 con respecto a la capacitancia es que el Ta modifica la actividad electroquímica de la superficie de las aleaciones base NiTi, por lo general, con un incremento de esta como ha sucedido anteriormente con la adición de un a tercer elemento (Cr o Co) a la aleación base NiTi [148].

El diagrama de Bode obtenido de las pruebas de impedancia se presenta en la Figura 57.

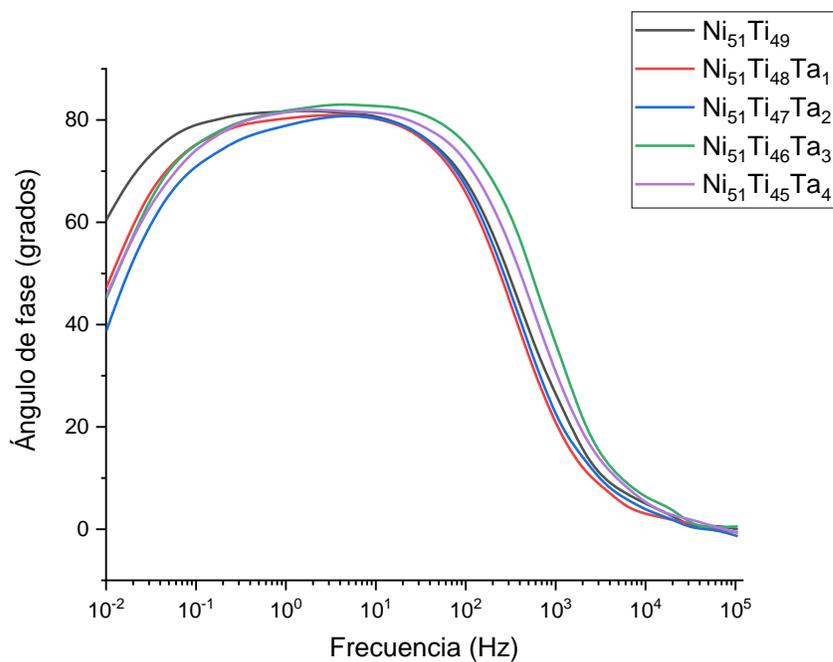


Figura 57. Diagrama de Bode del ángulo de fase de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$

El diagrama de Bode muestra una constante de tiempo o planicie en bajas frecuencias, lo cual se relaciona con la presencia de una capa pasiva en todas las muestras [151]. También, el valor de esta constante situado en ángulos de fase cercanos a 90 grados son otro indicio, además del coeficiente n, de un comportamiento cercano al de un capacitor ideal y homogeneidad en la estructura de la capa pasiva [104].

Por otra parte, el origen de las curvas en la Figura 57 en alrededor de 45° grados a bajas frecuencias para las muestras con con Ta se da por un fenómeno de

agotamiento o depleción causado por reacomodo inicial de cargas en los poros o defectos de la capa pasiva, el cual es más marcado (al alejarse más de 90 °) para la muestra con 2 % atómico de Ta; muestra que de hecho mostró el valor de capacitancia más elevado y la velocidad de corrosión más alta también, caso contrario para la muestra sin Ta [42], [152].

Para encontrar una estimación del espesor de la capa pasiva, se consideró la constante dieléctrica de TiO_2 ($\epsilon = 100$) [95] mediante la relación de capacitancia [42]:

$$C = A\epsilon\epsilon_0/d \quad \text{Ec. 20. Capacitancia en función de espesor de dieléctrico}$$

Donde:

ϵ_0 = es la permitividad en vacío, $8.84 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$

A = área, 0.19 cm^2

d = espesor del dieléctrico

En las muestras de estudio se encontraron espesores de 3.0, 2.0, 1.9, 4,3 y 2.8 nm para las muestras con 0, 1, 2, 3 y 4 % atómico en contenido de Ta, respectivamente. Estos valores son menos de lo esperado al considerar que el espesor de capa de TiO_2 en Ti es generalmente de 10 nm y que las propiedades de pasivación son similares a las aleaciones de nitinol® [95], [153]. Al igual que Figueira [95], quien encontró valores similares en las aleaciones de nitinol®, se considera que esto puede deberse a que el área real es mayor que el área aparente considerada en los cálculos. Sin embargo, estudios previos [154] han demostrado que el espesor no es un factor que predomine por sobre otras propiedades electroquímicas en la resistencia a la corrosión, como lo puede ser el tipo de geometría de los poros en la capa [155], [156]. Anteriormente, se ha confirmado que puede darse un cambio perjudicial en la cinética de la capa pasiva de aleaciones NiTi sumergidas en SBF a 37 °C por incorporación de un tercer elemento (Cu, Fe, Pd) a la aleación binaria. Este tercer elemento puede llegar a disminuir la

homogeneidad de la capa de TiO_2 [157]. El detrimento general de la resistencia a corrosión en las muestras se atribuye a esto ocasionado por la segregación de Ta principalmente [37].

En la Figura 58 se muestra el diagrama de Bode para el módulo de impedancia de las aleaciones de estudio.

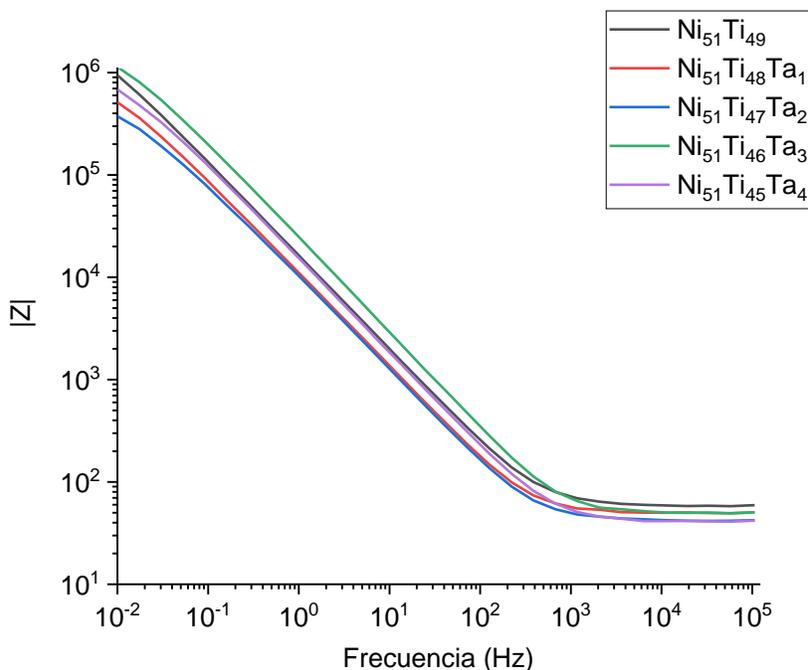


Figura 58. Diagrama de Bode para módulo de impedancia de aleaciones $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49-x}\text{Ta}_x$

La pendiente aproximada de -1 hasta un rango de frecuencia media en el diagrama de Bode para el módulo de impedancia confirma un comportamiento capacitivo para todas las muestras. Por otra parte, la meseta o constante de módulo en frecuencias altas indica un comportamiento de resistencia óhmica del electrodo de trabajo o muestra. Sin embargo, las diferencias en magnitud entre muestra y muestra son debidas a factores conjuntos de resistencia del electrolito, electrodo de referencia entre otros [104].

6. Conclusiones

- El Ta tiene efecto betágeno en las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$, disminuyó las temperaturas de transformación de fase 4 °C como máximo para la aleación con 4 % atómico de Ta.
- La segregación observada en las imágenes de microscopia electrónica de barrido de la microestructura no afectó la propiedad mecánica de superelasticidad ni el CoF fuera de rangos comúnmente reportados para este tipo de materiales superelásticos. La mayor recuperación elástica fue de 62 % y el menor CoF obtenido fue de 0.64 para la aleación con 2 y 3 % atómico de Ta, respectivamente.
- La adición de Ta en el sistema NiTi provocó la disminución de la fase monoclinica (B19') y el ángulo β , además, incrementó el volumen de las celdas unitarias hasta un máximo de 6.5 % para la celda trigonal en la aleación con 2 % atómico de Ta. También, los porcentajes de fase trigonal y cúbica incrementaron, alcanzaron valores de hasta 65.3 % para la fase trigonal en la aleación con 2 % de Ta, y 71.2 % para la fase cúbica en la aleación con 3 % de Ta. Estos factores podrían representar la causa de la mejora en el proceso de transformación de fase responsable de la recuperación de forma del material, proceso fundamentado en la transformación martensítica caracterizada por ser una transformación por deformación de la celda unitaria y sin difusión.
- El Ta tuvo un efecto endurecedor en las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ de acuerdo con los resultados obtenidos de pruebas de microdureza Vickers, lo que es atribuido a esfuerzos en la red cristalina ocasionados por el mayor radio atómico de este elemento. Se obtuvo un incremento máximo de 14 % en la microdureza Vickers correspondiente a la aleación con 3 % atómico de Ta.
- El % R mejoró hasta un 22 % con la adición de Ta en aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$, mientras que el módulo elástico y CoF disminuyeron hasta en un 18 y 9 %, respectivamente. Sin embargo, incrementar más del 3 % atómico de Ta

se vuelve detrimental para el CoF, E y % R del material. Las aleaciones $Ni_{51}Ti_{47}Ta_2$ y $Ni_{51}Ti_{46}Ta_3$ mostraron las mejores propiedades mecánicas.

- El desgaste en las huellas de pruebas de deslizamiento recíproco fue adhesivo y abrasivo, mientras que los mecanismos de desgaste fueron deformación plástica y arado principalmente. El desgaste abrasivo por arado fue predominante en la muestra con 1 % atómico de Ta, mientras que en la muestra con 2 y 4 % de Ta predominó el desgaste adhesivo por deformación plástica. La tasa de desgaste se encuentra en un orden de magnitud severo en las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$. Por otra parte, las imágenes de mapeos por EDS en huellas de desgaste sugieren conglomerados de óxidos más continuos debido a la adición de Ta y su efecto estabilizador. Lo anterior, aunado a la mejora de propiedades mecánicas propició una reducción de hasta 44 % en la tasa de desgaste para la aleación $Ni_{51}Ti_{46}Ta_3$ con respecto a la aleación sin Ta.
- Las aleaciones base NiTi con poco contenido de Ta resultaron ser más susceptibles a la corrosión debido a la segregación de Ta ya que esto puede ocasionar diferencia de potencial entre los límites y el resto del grano.
- El Ta modifica las propiedades eléctricas en la superficie de las aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$; un bajo valor de capacitancia puede ser un factor relacionado al aumento en la resistencia al desgaste por deslizamiento recíproco debido a una disminución de la superficie electroquímicamente activa.

7. Vinculación académica y difusión científica

Estancias:

Dos en la universidad autónoma de zacatecas (UAZ) en 2019: 27 al 28 de marzo, y 9 de septiembre.

Publicación:

M. A. Godinez-Madera, O. Jiménez, E. Rodríguez, M. A. González, F. Alvarado-Hernández, M. Flores, D. Bravo-Barcenas, J. Chávez, "Nanoindentation and tribological properties of $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ ($x < 5$ at. %) alloys fabricated by arc melting," Mater. Lett., vol. 284, p. 129010, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.129010.

Congresos:

"Nanoindentación, propiedades tribológicas y eléctricas de aleaciones $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ ($x < 5$ % at.)", 4to Simposio en Ciencia e Ingeniería de los Materiales (virtual). Modalidad Oral, del 27 al 30 de octubre del 2020. Universidad de Guadalajara, CUCEI.

"Fabricación y propiedades mecánicas de aleaciones superelásticas base NiTi con pequeñas adiciones de niobio y tántalo", V Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología. Modalidad Póster, del 9 al 11 de octubre de 2019. Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Zapopan, Jalisco.

"Wear, nanoindentation and tribological properties of $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ ($x < 5$ at. %) alloys fabricated by arc melting", VI Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología (virtual). Modalidad Póster, del 4 al 6 de noviembre de 2020.

"Electrochemical and wear properties of $Ni_{51}Ti_{49-x}Ta_x$ ($x < 5$ at. %) alloys fabricated by arc melting". VII Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología (virtual). Modalidad Oral, del 8 al 12 de noviembre de 2021.

8. Referencias

- [1] M. Schwartz, Ed., *Encyclopedia of Smart Materials*, no. 1–2. John Wiley and Sons, Inc., 2002.
- [2] C. Velmurugan, V. Senthilkumar, S. Dinesh, and D. Arulkirubakaran, “Review on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloys,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 6, pp. 14597–14606, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.03.051.
- [3] *Shape Memory Alloys*, Funakubo, Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
- [4] S. M. Russell and A. R. Pelton, Eds., *SMST-2000: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. Technical Publishing, Inc., 2001.
- [5] S. K. Sadrnezhad and A. R. Selahi, “Effect of mechanical alloying and sintering on Ni-Ti powders,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 19, no. 3, pp. 475–486, 2004, doi: 10.1081/AMP-120038656.
- [6] T. W. Duerig, D. Stöckel, K. N. Melton, and C. M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd., 1990.
- [7] © Copyright 1999-2019 - Materials Research Furnaces, “Ficha técnica horno TA-200.” <https://mrf-furnaces.com/products/arc-melting-furnaces/arc-melt-furnace-ta-200/>.
- [8] D. C. Lagoudas, Ed., *Shape Memory Alloys. Modeling and Engineering Applications*. Springer, 2008.
- [9] L. Lecce and A. Concilio, Eds., *Shape Memory Alloy ENGINEERING for Aerospace, Structural and Biomedical Applications*. Butterworth-Heinemann Ltd. ELSEVIER, 2015.
- [10] P. S. Lobo, J. Almeida, and L. Guerreiro, “Shape Memory Alloys Behaviour: A Review,” *Procedia Eng.*, vol. 114, pp. 776–783, 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.025.
- [11] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, “A review of shape memory alloy research, applications and opportunities,” *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 1078–1113, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.084.
- [12] X. M. He, L. J. Rong, D. S. Yan, and Y. Y. Li, “TiNiNb wide hysteresis shape

- memory alloy with low niobium content,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 371, no. 1–2, pp. 193–197, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.11.044.
- [13] C. W. Gong, Y. N. Wang, and D. Z. Yang, “Phase transformation and second phases in ternary Ni-Ti-Ta shape memory alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 2–3, pp. 183–187, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.06.057.
- [14] F. Dagdelen, M. Kok, and I. N. Qader, “Effects of Ta Content on Thermodynamic Properties and Transformation Temperatures of Shape Memory NiTi Alloy,” *Met. Mater. Int.*, vol. 25, no. 6, pp. 1420–1427, 2019, doi: 10.1007/s12540-019-00298-z.
- [15] D. R. Askeland, “Ciencia e Ingenieria de los Materiales - Donald Askeland - 3edicion.pdf.” 1998.
- [16] A. Edwar, J. Juan, and A. Diego, “Artículo de Revisión / Review Article Aspectos Generales acerca de la Transformación Martensítica General Aspects about the Martensitic Transformation,” 2013.
- [17] C. Naresh, P. S. C. Bose, and C. S. P. Rao, “Shape memory alloys: A state of art review,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 149, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/149/1/012054.
- [18] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape memory materials*. Cambridge University Press, 1998.
- [19] Lütjering Gerd and J. C. Williams, *Titanium*, Second. Springer, 2007.
- [20] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [21] Y. Kabiri, A. Kermanpur, and A. Foroozmehr, “Comparative study on microstructure and homogeneity of NiTi shape memory alloy produced by copper boat induction melting and conventional vacuum arc melting,” *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1073–1077, 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.09.012.
- [22] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, and N. Clavaguera, “La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales,” vol. 31, 1992.
- [23] B. Yuan, M. Zhu, and C. Y. Chung, “Biomedical porous shape memory alloys for hard-tissue replacement materials,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 9, 2018, doi: 10.3390/ma11091716.

- [24] E. S. Ameh, "A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, no. 7–8, pp. 3289–3302, 2019, doi: 10.1007/s00170-019-04508-1.
- [25] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction, 3rd edition*. Pearson, 2014.
- [26] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté S. A., 1995.
- [27] J. Wormald, *Métodos de difracción*. Editorial Reverté, 1979.
- [28] *Handbook: Mechanical Testing and Evaluation*. ASM International, 2000.
- [29] A. Fischer-Cripps, and K. Johnson, *Introduction to Contact Mechanics. Mechanical Engineering Series*, vol. 55, no. 3. 2002.
- [30] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [31] B. Bhushan and M. Nosonovsky, *Scale effect in mechanical properties and tribology*. 2005.
- [32] K. Gall, K. Juntunen, H. J. Maier, H. Sehitoglu, and Y. I. Chumlyakov, "Instrumented micro-indentation of NiTi shape-memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 16, pp. 3205–3217, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00223-3.
- [33] M. Nosonovsky, S. V Kailas, and M. R. L. Editors, *Tribology for Scientists and Engineers*. 2013.
- [34] J. F. Archard, "Contact and rubbing of flat surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 981–988, 1953, doi: 10.1063/1.1721448.
- [35] F. SUÁREZ BUSTAMANTE and J. VÉLEZ RESTREPO, "Study of the Model of Wearing Proposed By Archard," *Dyna*, vol. 72, no. 146, pp. 27–43, 2005.
- [36] G. W. Stachowiak, Ed., *Wear. Materials, Mechanisms and Practice*. John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- [37] S. D. Cramer and B. S. Covino, Eds., *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, 9th ed. ASM International, 2003.
- [38] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2008.

- [39] Jones Denny A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed. Prentice Hall, 1996.
- [40] Astm, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information," *Astm G 102*, vol. 89, no. Reapproved, pp. 1–7, 1999, doi: 10.1520/G0102-89R10.
- [41] A. J. Bard and F. L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., vol. 677, no. 1. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [42] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [43] "PalmSens: Compact Electrochemical Interfaces," 2021. <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/bode-and-nyquist-plot/>.
- [44] A. B. Greninger and V. G. Mooradian, "Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys," *Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 1937.
- [45] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley, "Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 1475–1477, 1963, doi: 10.1063/1.1729603.
- [46] F. E. Wang, W. J. Buehler, and S. J. Pickart, "Crystal structure and a unique 'martensitic' transition of TiNi," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 10, pp. 3232–3239, 1965, doi: 10.1063/1.1702955.
- [47] J. G. Webster, Ed., "History of Shape Memory Alloys," *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*. John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2006.
- [48] M. H. Wu, "Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, P.171-182 (2000).," vol. 182, pp. 1–9, 2000.
- [49] L. G. Machado and M. A. Savi, "Medical applications of shape memory alloys," *Brazilian J. Med. Biol. Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 683–691, 2003, doi: 10.1590/S0100-879X2003000600001.
- [50] R. B. Kazemi, E. Stenman, and L. S. W. Spångberg, "Machining efficiency and wear resistance of Nickel-titanium endodontic files," *Oral Surg. Oral Med. Oral*

- Pathol. Oral Radiol. Endod.*, vol. 81, no. 5, pp. 596–602, 1996, doi: 10.1016/S1079-2104(96)80055-2.
- [51] S. Winston and S. T., Eds., *Advanced Structural Materials: properties, design optimization, and applications*. CRC Press, 2007.
- [52] M. Kohl, M. Gueltig, V. Pinneker, R. Yin, F. Wendler, and B. Krevet, “Magnetic shape memory microactuators,” *Micromachines*, vol. 5, no. 4, pp. 1135–1160, 2014, doi: 10.3390/mi5041135.
- [53] E. Faran and D. Shilo, “Ferromagnetic Shape Memory Alloys-Challenges, Applications, and Experimental Characterization,” *Exp. Tech.*, p. n/a-n/a, 2015, doi: 10.1111/ext.12153.
- [54] H. Xuan *et al.*, “Mechanical and elastocaloric effect of Fe and Co co-doped Ni–Mn–Al ferromagnetic shape memory alloys,” *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 402, p. 127362, 2021, doi: 10.1016/j.physleta.2021.127362.
- [55] Y. Wu, J. Wang, C. Jiang, and H. Xu, “Martensitic transformation, shape memory effect and mechanical properties of dual-phase Ni_{50-x}Tb_xMn₃₀Ga₂₀ (x=0-1) alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 646, pp. 288–293, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.08.080.
- [56] T. H. Nam, S. Toshio, and K. Shimizu, “Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys,” *Mater. Trans. JIM*, vol. 31, no. 11, pp. 959–967, 1990.
- [57] L. Wei and Z. Xinqing, “Mechanical Properties and Transformation Behavior of NiTiNb Shape Memory Alloys,” *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 22, no. 5, pp. 540–543, 2009, doi: 10.1016/S1000-9361(08)60138-7.
- [58] Z. Zhang, J. Frenzel, K. Neuking, and G. Eggeler, “Vacuum induction melting of ternary NiTiX (X = Cu, Fe, Hf, Zr) shape memory alloys using graphite crucibles,” *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 3, pp. 661–669, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.661.
- [59] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady, and C. Wen, “A New Look at Biomedical Ti-Based Shape Memory Alloys Arne Biesiekierski,” pp. 1661–1669, 2012.

- [60] G. Bozzolo, R. D. Noebe, and H. O. Mosca, "Site preference of ternary alloying additions to NiTi: Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf," *J. Alloys Compd.*, vol. 389, pp. 80–94, 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.07.051.
- [61] H. O. Mosca, G. Bozzolo, and M. F. Del Grosso, "Atomistic modeling of ternary additions to NiTi and quaternary additions to Ni-Ti-Pd, Ni-Ti-Pt and Ni-Ti-Hf shape memory alloys," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 16, pp. 3244–3247, 2012, doi: 10.1016/j.physb.2011.12.077.
- [62] P. G. Lindquist and C. M. Wayman, *Shape Memory and Transformation Behavior of Martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1990.
- [63] P. E. Thoma and J. J. Boehm, "Effect of composition on the amount of second phase and transformation temperatures of Ni_xTi_{90-x}Hf₁₀ shape memory alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 273–275, pp. 385–389, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00303-2.
- [64] P. G. Lidquist and C. M. Wayman, "Shape memory and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys," in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, and C. M. Wayman, Eds. Butterworth-Heinemann Ltd., 1990, pp. 56–68.
- [65] B. Strnadel, S. Ohashi, H. Ohtsuka, T. Ishihara, and S. Miyazaki, "Cyclic stress-strain characteristics of TiNi and TiNiCu shape memory alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 202, no. 1–2, pp. 148–156, 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09801-1.
- [66] S. F. Hsieh and S. K. Wu, "Room-temperature phases observed in Ti_{53-x}Ni₄₇Zr_x high-temperature shape memory alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 276–282, 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(97)00448-9.
- [67] S. F. Hsieh and S. K. Wu, "Room-temperature phases observed in Ti," *Transformation*, vol. 266, pp. 276–282, 1998.
- [68] S. M. Saghaian *et al.*, "High strength NiTiHf shape memory alloys with tailorable properties," *Acta Mater.*, vol. 134, pp. 211–220, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.05.065.
- [69] P. L. Potapov, A. V. Shelyakov, A. A. Gulyaev, E. L. Svistunova, N. M.

- Matveeva, and D. Hodgson, "Effect of Hf on the structure of ni-Ti martensitic alloys," *Mater. Lett.*, vol. 32, no. September, pp. 247–250, 1997.
- [70] Y. qiu ZHANG, S. yong JIANG, X. ming ZHU, Y. nan ZHAO, Y. long LIANG, and D. SUN, "Influence of Fe addition on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 27, no. 7, pp. 1580–1587, 2017, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60179-1.
- [71] F. Dagdelen and Y. Aydogdu, "Transformation behavior in NiTi–20Ta and NiTi–20Nb SMAs: Transformation temperatures, microstructure and microhardness," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 136, no. 2, pp. 637–642, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7635-7.
- [72] A. BAHADOR *et al.*, "Microstructure and superelastic properties of free forged Ti–Ni shape-memory alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 28, no. 3. pp. 502–514, 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64683-7.
- [73] C. Gong, F. Guo, and D. Yang, "A study on lattice parameters of martensite in Ni-Ti-Ta shape memory alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 426, no. 1–2, pp. 144–147, 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.02.010.
- [74] M. J. Mahtabi, N. Shamsaei, and M. R. Mitchell, "Fatigue of Nitinol: The state-of-the-art and ongoing challenges," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 50, pp. 228–254, 2015, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.06.010.
- [75] M. Beghini, L. Bertini, and V. Fontanari, "Evaluation of the stress-strain curve of metallic materials by spherical indentation," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 7–8, pp. 2441–2459, 2006, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2005.06.068.
- [76] S. C. Krishna, N. K. Gangwar, A. K. Jha, and B. Pant, "On the Prediction of Strength from Hardness for Copper Alloys," *J. Mater.*, vol. 2013, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1155/2013/352578.
- [77] M. Tiryakioğlu, "On the relationship between Vickers hardness and yield stress in Al-Zn-Mg-Cu Alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 633, no. October, pp. 17–19, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.02.073.
- [78] A. Ishida and S. Miyazaki, "Microstructure and mechanical properties of sputter-deposited Ti-Ni alloy thin films," *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*,

- vol. 121, no. 1, pp. 2–8, 1999, doi: 10.1115/1.2815996.
- [79] M. J. Mahtabi, A. Yadollahi, M. Rahmati, and T. W. Stone, “Correlation Between Hardness and Loading Transformation Stress of Superelastic NiTi,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 43, no. 9, pp. 5029–5033, 2018, doi: 10.1007/s13369-018-3217-z.
- [80] J. Pfetzinger-Micklich *et al.*, “On the crystallographic anisotropy of nanoindentation in pseudoelastic NiTi,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 2, pp. 602–616, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.09.081.
- [81] J. L. Ma, K. H. Wu, and Z. Pu, “Microstructure and Transformation Behavior of Ni₅₀Ti_{50-x}Ta_x Alloys,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 327–328, pp. 179–182, 2000, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.327-328.179.
- [82] Y. You, J. Wang, X. Su, X. Guo, Z. Moumni, and W. Zhang, “Effect of plasticity on superelasticity and hysteretic dissipation of NiTi shape memory alloy,” *Mater. Today Commun.*, vol. 24, p. 101137, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101137.
- [83] C. Maletta, F. Niccoli, E. Sgambitterra, and F. Furgiuele, “Analysis of fatigue damage in shape memory alloys by nanoindentation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, no. May 2016, pp. 335–343, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2016.12.003.
- [84] Z. N. Farhat and C. Zhang, “The role of reversible martensitic transformation in the wear process of NiTi shape memory alloy,” *Tribol. Trans.*, vol. 53, no. 6, pp. 917–926, 2010, doi: 10.1080/10402004.2010.510620.
- [85] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. London: Cambridge University Press, 1985.
- [86] D. Tabor, *The Hardness of Metals*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2000.
- [87] A. Leyland and A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,” *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [88] T. Y. Tsui *et al.*, “Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings from magnetic disks,” *Mater. Res. Soc.*, vol. 383, 1995.

- [89] R. Neupane and Z. Farhat, "Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy," *Wear*, vol. 301, no. 1–2, pp. 682–687, 2013, doi: 10.1016/j.wear.2012.11.017.
- [90] C. Zhang and Z. N. Farhat, "Sliding wear of superelastic TiNi alloy," *Wear*, vol. 267, no. 1–4, pp. 394–400, 2009, doi: 10.1016/j.wear.2008.12.093.
- [91] Y. N. Liang, S. Z. Li, Y. B. Jin, W. Jin, and S. Li, "Wear behavior of a TiNi alloy," *Wear*, vol. 198, no. 1–2, pp. 236–241, 1996, doi: 10.1016/0043-1648(96)06989-X.
- [92] M. Abedini, H. M. Ghasemi, and M. Nili Ahmadabadi, "Tribological behavior of NiTi alloy in martensitic and austenitic states," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 10, pp. 4493–4497, 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2009.05.031.
- [93] W. Yan, "Theoretical investigation of wear-resistance mechanism of superelastic shape memory alloy NiTi," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 427, no. 1–2, pp. 348–355, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.05.005.
- [94] T. L. Oberle, "Wear of metals.," *J. Met.*, 1951, doi: 10.1016/s0301-679x(97)83226-4.
- [95] N. Figueira, T. M. Silva, M. J. Carmezim, and J. C. S. Fernandes, "Corrosion behaviour of NiTi alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 921–926, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.001.
- [96] T. Kosec, P. Močnik, and A. Legat, "The tribocorrosion behaviour of NiTi alloy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 288, pp. 727–735, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.10.116.
- [97] Y. Kayali, A. Büyüksaçış, and Y. Yalçin, "Corrosion and wear behaviors of boronized AISI 316L stainless steel," *Met. Mater. Int.*, vol. 19, no. 5, pp. 1053–1061, 2013, doi: 10.1007/s12540-013-5019-x.
- [98] S. Tamilselvi and N. Rajendran, "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy for biomedical applications," *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 20, no. 1, pp. 49–52, 2006.
- [99] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009, doi:

- 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [100] K. McNamara, O. Kolaj-Robin, S. Belochapkine, F. Laffir, A. A. Gandhi, and S. A. M. Tofail, "Surface chemistry and cytotoxicity of reactively sputtered tantalum oxide films on NiTi plates," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.04.070.
- [101] N. Horandghadim, J. Khalil-Allafi, and M. Urgan, "Influence of tantalum pentoxide secondary phase on surface features and mechanical properties of hydroxyapatite coating on NiTi alloy produced by electrophoretic deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 386, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125458.
- [102] G. Bozzolo, H. O. Mosca, and M. F. del Grosso, "Surface structure and composition of Ni-Ti alloys and their influence on the temperature-dependent segregation behavior," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 2, pp. 3004–3010, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.08.060.
- [103] N. Montañez, D. Peña, and H. Estupiñán, "Corrosión De Alambres De Nitinol," *Ion*, vol. 21, pp. 87–96, 2008.
- [104] W. Simka, M. Kaczmarek, A. Baron-Wiecheć, G. Nawrat, J. Marciniak, and J. Zak, "Electropolishing and passivation of NiTi shape memory alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 7, pp. 2437–2441, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.11.097.
- [105] A. Shanaghi and P. K. Chu, "Investigation of corrosion mechanism of NiTi modified by carbon plasma immersion ion implantation (C-PIII) by electrochemical impedance spectroscopy," *J. Alloys Compd.*, vol. 790, pp. 1067–1075, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.272.
- [106] N. Horandghadim, J. Khalil-Allafi, E. Kaçar, and M. Urgan, "Biomechanical compatibility and electrochemical stability of HA/Ta₂O₅ nanocomposite coating produced by electrophoretic deposition on superelastic NiTi alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 799, pp. 193–204, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.166.
- [107] C. S. S. R. Kumar, *X-ray and neutron techniques for nanomaterials characterization*. 2016.

- [108] S. T. Method, "ASTM E384-05a. Standard test method for microindentation hardness of materials," vol. 14, pp. 1–24, 2005, [Online]. Available: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E384-05a>.
- [109] P. Sahoo, S. K. Das, and J. Paulo Davim, *Tribology of materials for biomedical applications*. Elsevier Ltd., 2019.
- [110] ASTM G 59, "Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements 1," *Astm*, vol. 97, no. Reapproved 2009, pp. 1–4, 2003.
- [111] M. T. Mathew, P. S. Pai, R. Pourzal, A. Fischer, and M. A. Wimmer, "Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status," vol. 2009, 2009, doi: 10.1155/2009/250986.
- [112] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, vol. 27, no. 15, pp. 2907–2915, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [113] O. Sayago Quintero, "SOLIDIFICACIÓN," *Dep. Cienc. Mater. Univ. Simón Bolívar, Venez.*, 2003.
- [114] S. Kou, *Welding Metallurgy*. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [115] A. INTERNATIONAL, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," *Astm E112-10*, pp. 1–27, 2010, doi: 10.1520/E0112-13.1.4.
- [116] J. A. Chávez-Salinas, "Caracterización de aleaciones NiTi y NiTiCu elaboradas por fusión inducida al vacío y por inducción de plasma," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- [117] F. George and V. Voort, Eds., *Metallography and Microstructures*. ASM International, 2004.
- [118] M. B. Djurdjevič and M. A. Grzinčič, "The Effect of Major Alloying Elements on the Size of Secondary Dendrite Arm Spacing in the As-Cast Al-Si-Cu Alloys," *Arch. Foundry Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 19–24, 2012, doi: 10.2478/v10266-012-0004-2.
- [119] E. Vandersluis and C. Ravindran, "Comparison of Measurement Methods for Secondary Dendrite Arm Spacing," *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 6, no. 1, pp. 89–94, 2017, doi: 10.1007/s13632-016-0331-8.
- [120] M. Karlík *et al.*, "Phase evolution in Ni-48 AT.% Ti shape memory alloy

- prepared by selfpropagating high-temperature synthesis," *Met. 2015 - 24th Int. Conf. Metall. Mater. Conf. Proc.*, pp. 1306–1311, 2015.
- [121] S. Gerbe, U. Krupp, and W. Michels, "Influence of secondary dendrite arm spacing (SDAS) on the fatigue properties of different conventional automotive aluminum cast alloys," *Frat. ed Integrita Strutt.*, vol. 13, no. 48, pp. 105–115, 2019, doi: 10.3221/IGF-ESIS.48.13.
- [122] I. Milošev and B. Kapun, "The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1087–1096, 2012, doi: 10.1016/j.msec.2011.11.007.
- [123] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 511–678, 2005, doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
- [124] J. I. Kim and S. Miyazaki, "Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at.%Ni alloy," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 17, pp. 4545–4554, 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.06.009.
- [125] FullProff Team, "FullProf Suite," 2021. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
- [126] X. Yao *et al.*, "Optimization of Automated Crystal Orientation Mapping in a TEM for Ni₄Ti₃ Precipitation in All-Round SMA," *Shape Mem. Superelasticity*, vol. 2, no. 4, pp. 286–297, 2016, doi: 10.1007/s40830-016-0082-z.
- [127] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, and K. Otsuka, "Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method," *Acta Metall.*, vol. 33, no. 11, pp. 2049–2056, 1985, doi: 10.1016/0001-6160(85)90128-2.
- [128] "STRUCTURAL SCIENCE, CRYSTAL ENGINEERING AND MATERIALS," 2021. <http://publCIF.iucr.org/cifmoldb/gui/cifjmol.php?cifid=lc5049>.
- [129] G. Shimoga, T. H. Kim, and S. Y. Kim, "An intermetallic niti-based shape memory coil spring for actuator technologies," *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 8, 2021, doi: 10.3390/met11081212.
- [130] D. Barthelmy, "Mineralogy Database," 2021. <http://webmineral.com/crystal/Trigonal.shtml#.YcJGcGhBzIU>.

- [131] H. Majumder and K. Maity, "Prediction and optimization of surface roughness and micro-hardness using grnn and MOORA-fuzzy-a MCDM approach for nitinol in WEDM," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 118, no. January, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1016/j.measurement.2018.01.003.
- [132] G. M. Pharr, E. G. Herbert, and Y. Gao, "The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, pp. 271–292, 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104456.
- [133] W. M. Huang, J. F. Su, M. H. Hong, and B. Yang, "Pile-up and sink-in in micro-indentation of a NiTi shape-memory alloy," *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 9, pp. 1055–1057, 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.005.
- [134] T. Trzepieciniski and H. G. Lemu, "A three-dimensional elastic-plastic contact analysis of vickers indenter on a deep drawing quality steel sheet," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 13, pp. 1–19, 2019, doi: 10.3390/ma12132153.
- [135] D. J. Shuman, A. L. M. Costa, and M. S. Andrade, "Calculating the elastic modulus from nanoindentation and microindentation reload curves," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 4, pp. 380–389, 2007, doi: 10.1016/j.matchar.2006.06.005.
- [136] S. Ehtemam-Haghighi, G. Cao, and L. C. Zhang, "Nanoindentation study of mechanical properties of Ti based alloys with Fe and Ta additions," *J. Alloys Compd.*, vol. 692, pp. 892–897, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.123.
- [137] J. Xu, G. D. Wang, X. Lu, L. Liu, P. Munroe, and Z. H. Xie, "Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti-Nb-Si-N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8621–8630, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.079.
- [138] L. Wang, C. Wang, W. Lu, and D. Zhang, "Superelasticity of NiTi-Nb metallurgical bonding via nanoindentation observation," *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 255–258, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.089.
- [139] S. R. Chauhan and K. Dass, "Dry sliding wear behaviour of titanium (Grade 5) alloy by using response surface methodology," *Adv. Tribol.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/272106.

- [140] E. Pellicer *et al.*, "Effects of the anion in glycine-containing electrolytes on the mechanical properties of electrodeposited Co-Ni films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, pp. 1380–1386, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.09.032.
- [141] Y. T. Cheng and C. M. Cheng, "Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 5, pp. 614–616, 1998, doi: 10.1063/1.121873.
- [142] K. Farokhzadeh and A. Edrissy, "Transition between mild and severe wear in titanium alloys," *Tribol. Int.*, vol. 94, pp. 98–111, 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2015.08.020.
- [143] C. V. Nielsen, P. A. F. Martins, and N. Bay, "Modelling of real area of contact between tool and workpiece in metal forming processes including the influence of subsurface deformation," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 261–264, 2016, doi: 10.1016/j.cirp.2016.04.126.
- [144] R. Neupane and Z. Farhat, "Wear Resistance and Indentation Behavior of Equiatomic Superelastic TiNi and 60NiTi," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 06, no. 07, pp. 694–706, 2015, doi: 10.4236/msa.2015.67071.
- [145] Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [146] E. Askari, P. Flores, D. Dabirrahmani, and R. Appleyard, "Study of the friction-induced vibration and contact mechanics of artificial hip joints," *Tribol. Int.*, vol. 70, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2013.09.006.
- [147] G. Bolat, D. Mareci, S. Iacoban, N. Cimpoesu, and C. Munteanu, "The estimation of corrosion behavior of NiTi and NiTiNb alloys using dynamic electrochemical impedance spectroscopy," *J. Spectrosc.*, vol. 1, no. 1, 2013, doi: 10.1155/2013/714920.
- [148] C. D. dos R. Barros and J. A. da C. Ponciano Gomes, "Strain induced localized corrosion of NiTi, NiTiCo and NiTiCr alloys in 0.9% NaCl," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 112, p. 104015, 2020, doi: 10.1016/j.jmbbm.2020.104015.
- [149] H. H. Huang, "Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel

- orthodontic wires in acid artificial saliva,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 66, no. 4, pp. 829–839, 2003, doi: 10.1002/jbm.a.10463.
- [150] G. Rondelli, “Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy,” *Biomaterials*, vol. 17, no. 20, pp. 2003–2008, 1996, doi: 10.1016/0142-9612(95)00352-5.
- [151] J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson, and J. Lindén, “Characterization of high-temperature oxide films on stainless steels by electrochemical-impedance spectroscopy,” *Oxid. Met.*, vol. 50, no. 5–6, pp. 431–455, 1998, doi: 10.1023/a:1018856808917.
- [152] R. P. Toledo, C. E. S. Dias, D. R. Huanca, and W. J. Salcedo, “Electrochemical impedance study of fresh and passivated macroporous silicon for sensors,” *SBMicro 2017 - 32nd Symp. Microelectron. Technol. Devices Chip Sands, co-located Symp. 30th SBCCI - Circuits Syst. Des. 2nd INSCIT - Electron. Instrumentation, 7th WCAS - IC Des. Cases 17th SForum - Undergrad.*, no. August, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1109/SBMicro.2017.8113011.
- [153] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, and E. Mahé, “Structure and composition of passive titanium oxide films,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 47, no. 3, pp. 235–243, 1997, doi: 10.1016/S0921-5107(97)00043-3.
- [154] J. Caballero Sarmiento, E. Correa Muñoz, and H. Estupiñan Duran, “Análisis de la biocompatibilidad de Ti6Al4V y acero inoxidable 316 LVM basado en efectos de pH, aplicando criterios de la norma ASTM F2129,” *Ingeniare*, vol. 25, no. 1, pp. 95–105, 2017, doi: 10.4067/S0718-33052017000100095.
- [155] R. Hang *et al.*, “Length-dependent corrosion behavior, Ni²⁺ release, cytocompatibility, and antibacterial ability of Ni-Ti-O nanopores anodically grown on biomedical NiTi alloy,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 89, no. 2017, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.03.018.
- [156] R. Hang, F. Zhao, X. Yao, B. Tang, and P. K. Chu, “Self-assembled anodization of NiTi alloys for biomedical applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 517, no. July 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146118.
- [157] E. Kassab *et al.*, “Effect of ternary element addition on the corrosion behaviour of NiTi shape memory alloys,” *Mater. Corros.*, vol. 65, no. 1, pp. 18–22, 2014,

doi: 10.1002/maco.201206587.

Anexo

Los cristales de sistema cristalino trigonal, también llamado romboedral, pueden ser expresados en el sistema cristalino hexagonal (como fue el caso de los datos inicialmente obtenidos con FullProf para la fase trigonal de Ni_4Ti_3); y pueden ser trasladados también de hexagonal a romboedral mediante las ecuaciones 21 y 22. Estas transformaciones consideran los puntos de red e índices de Miller entre ambos sistemas [25].

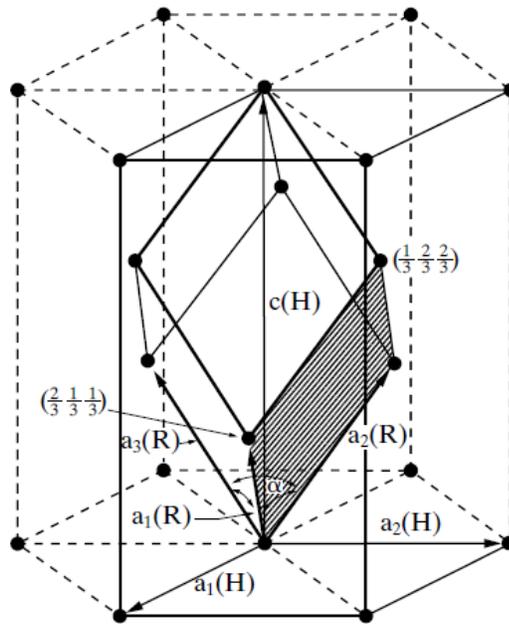


Figura 59. Celdas unitarias romboedral y hexagonal en una red romboedral, H: hexagonal, R: romboedral [25]

Ecuaciones de transformación hexagonal-romboedral y volumen de celda [25]:

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c^2}$$

Ec. 21. Parámetro de red romboedral a_R

$$\alpha = 2 \sin^{-1} \left[\frac{3}{2\sqrt{3 + (c/a_H)^2}} \right]$$

Ec. 22. Ángulo α de red romboedral

$$V_R = a^3 \cdot \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^2\alpha}$$

Ec. 23. Volumen de celda romboedral