



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROYECTO DE TESIS

***“ESTUDIO DE PROCESOS DE CONFORMADO EN ALEACIONES NITI
UTILIZADOS EN ODONTOLOGÍA”***

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA

CARMEN DANIELA SILVA MONTENEGRO



CDMX.

Febrero 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Balbina Ojeda Ramírez**

VOCAL: **Profesor: Gabriel Ángel Lara Rodríguez**

SECRETARIO: **Profesor: Ignacio Alejandro Figueroa Vargas**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Gerardo Sanjuan Sanjuan**

2° SUPLENTE: **Profesor: Jaime Francisco García Robledo**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE MATERIALES METÁLICOS AVANZADOS, INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM. CDMX, MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Gabriel Ángel Lara Rodríguez

SUSTENTANTE:

Carmen Daniela Silva Montenegro

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME) con número de registro PE 108818 por el apoyo brindado para la realización de la tesis.

Contenido

Capítulo 1. Marco teórico.....	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Titanio	3
1.2.1. Características y Propiedades.	3
1.2.2. Elementos aleantes de Ti.....	4
1.2.3. Clasificación de aleaciones.....	5
1.2.4. Aleación Titanio-Níquel.....	6
1.3. Aleaciones de Memoria de Forma.....	11
1.3.1. Efecto de la temperatura en AMF	11
1.3.2. Efecto de memoria de forma en las AMF.....	16
1.3.3. Efecto de la deformación en AMF	19
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	22
2.1. Arcos NiTi.....	23
2.1.1. Censo.....	23
2.1.2. Fluorescencia de Rayos X.....	23
2.1.3. Microscopía Óptica	24
2.1.4. Calorimetría Diferencial de Barrido	25
2.1.5. Prueba de Tensión.....	25
2.2. Fundición NiTi	26
2.3. Láminas.....	30
2.3.1. Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido	31

2.3.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido	32
2.3.3.	Difracción de Rayos X.....	32
2.3.4.	Prueba de tensión.....	32
Capítulo 3.	Resultados y Análisis	33
3.1.	Arcos NiTi.....	33
3.1.1.	Censo.....	33
3.1.2.	Fluorescencia de Rayos X.....	34
3.1.3.	Calorimetría Diferencial de Barrido	36
3.1.4.	Microscopía Óptica	39
3.1.5.	Prueba de tensión.....	41
3.2.	Fundición y laminación de aleaciones NiTi	43
3.3.	Láminas.....	47
3.3.1.	MO y MEB.....	51
3.3.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido	54
3.3.3.	Difracción de Rayos X.....	58
3.3.4.	Prueba de tensión.....	59
3.4.	Análisis general.....	64
Capítulo 4.	Conclusiones.....	66
	<i>Bibliografía y Referencias</i>	67

Índice de figuras

<i>Figura 1. Estructura cristalina de fase α (estructura hcp) y β (estructura bcc).....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2. Influencia de elementos aleantes en los diagramas de fase de las aleaciones de Ti.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3. Diagrama de fases Ti-Ni.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4. Medición de la transformación martensítica en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential scanning calorimetry).</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5. Representación esquemática de algunas características relevantes observadas experimentalmente en curvas de histéresis correspondientes a transformaciones inducidas térmicamente y por esfuerzos: (a, e) transformación de interfaz única en un solo cristal; (b, f) transformación de interfaz múltiple; (c, g) saltos discontinuos, (d, h) comportamiento parcial cíclico.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 6. Ciclo de histéresis en AMF.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7. Relación de composición de Ti Ni y temperatura de transformación (A_f, temperatura a la que termina la austenita; A_s, temperatura a la empieza la austenita). (24)</i>	<i>14</i>
<i>Figura 8. Curva DSC: transformación martensítica multifacética.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 9. Ilustración esquemática del cambio en la forma de la celda unitaria en la transformación martensítica.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 10. Ilustración esquemática del efecto de memoria de forma: (a) y (e) fase madre; (b), (c) y (d) fase martensita (Otsuka y Shimizu, 1986).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 11. Interruptor accionado por temperatura diseñado para que se abra o cierre por encima de una temperatura particular.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 12. Esquema de la curva Esfuerzo-Deformación (o curva S-S) del efecto de memoria de forma (OBCDO) y superelasticidad (DEFGD).</i>	<i>20</i>
<i>Figura 13. Esquema esfuerzo-deformación correspondiente al efecto cauchótico.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 14. a) Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X portátil; b) interior de la tapa del espectrómetro, la flecha señala dónde se coloca la muestra; y c) balanza analítica.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 15. Microscopio óptico de la marca OLYMPUS, modelo VANOX AHMT3.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 16. Calorímetro Diferencial de Barrido Q2000, marca TA Instruments.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 17. Máquina Universal de la marca SHIMADZU modelo AGS-X, capacidad 5kN. Acercamiento de mordazas superior e inferior sosteniendo el arco.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 18. Níquel comercialmente puro en pellet y laminado.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 19. Horno de Arco Eléctrico (HAE) modelo MAM1, marca Edmund Bühler GmbH.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 20. Esponja de Ti (izquierda) y botón de Ti (derecha).....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 21. Sistema del HAE.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 22. Fuente de poder, platina montada en el horno y palanca del electrodo.....</i>	<i>29</i>

Figura 23. Equipo de laminación Chicago Gear D.O. James y Horno tubular LINDBERG Blue M.	30
Figura 24. Cortadora modelo ISOMET 2000 de la marca BUEHLER. Disco de diamante marca LECO, modelo 801-136.	31
Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) modelo JSM-7600F de la marca JEOL.	31
Figura 26. Difractómetro de Rayos X, modelo D5000 de la marca SIEMENS.	32
Figura 27. Presentación comercial de los arcos NiTi a la izquierda de la imagen y los arcos NiTi adquiridos a la derecha de la imagen. En la parte superior de la imagen se encuentran los arcos de la marca American Orthodontics (0.018x0.025 in) y en la parte inferior los arcos de la marca ATK (0.017x0.025 in).	33
Figura 28. Composiciones promedio por zona y maca, además, otros elementos detectados por ambos arcos.	34
Figura 29. Línea punteada señala el porcentaje en peso y atómico de los arcos NiTi.	35
Figura 30. Gráficas de Calorimetría Diferencial de Barrido a) marca AO y b) marca ATK. Los ciclos verdes representan la zona curva del arco y los ciclos azules representan la zona recta del arco.	37
Figura 31. Metalografía de arcos NiTi marca AO, a 500 aumentos: sección transversal (izquierda) y sección longitudinal (derecha). Ataque con HF+ HNO ₃ + agua destilada.	39
Figura 32. Metalografía de arcos NiTi marca ATK, a 500 aumentos: sección transversal (izquierda) y longitudinal (derecha). Ataque con HF+ HNO ₃ + agua destilada.	40
Figura 33. Curva Esfuerzo-Deformación de arcos AO y ATK.	41
Figura 34. Botón con diferente tiempo de vació. El botón derecho en (a) y (b) con 6 h de vació en intervalos de 2 h; y el botón izquierdo en (a) y (b) con 2 h de vació en intervalos de 15 min.	45
Figura 35. Aspecto de f1, f2 y f3 (de izquierda a derecha).	45
Figura 36. Composición de fundición NiTi f1 (línea amarilla), f2 (línea azul) y f3 (línea verde) respecto a la composición de los arcos NiTi (línea roja)	46
Figura 37. Aspecto de f1, f2 y f3 después de la primera laminación.	47
Figura 38. Fundiciones f4 a f8 (49% a 54% at. Ni), vista superior.	49
Figura 39. Láminas de fundiciones f4 a f8 (49% a 54% at. Ni), vista superior.	49
Figura 40. Muestras de láminas para cada prueba.	50
Figura 41. Metalografía del corte transversal de un botón salido de fundición.	52
Figura 42. Metalografías: (a.) f4, 49% at. Ni; (b.) f5, 50% at. Ni; (c.) f6, 52% at. Ni; (d.) f7, 53% at. Ni; (e.) f8, 54% at. Ni.	53
Figura 43. Termograma de láminas f4 (49% at. Ni) y f5 (50% at. Ni).	55
Figura 44. DSC de láminas f6, f7 y f8.	57
Figura 45. Relación temperatura As contra %at. Ni de láminas y arcos. Lámina f4 (verde olivo), f5 (rojo), arco AO (azul) y arco ATK (verde).	57
Figura 46. Difractogramas de láminas f4 a f8.	58

<i>Figura 47. Curvas Esfuerzo-Deformación de láminas f4 (49% at. Ni) y f5 (50% at. Ni); y arcos AO y ATK.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 48. Acercamiento de las curvas señalando 10 MPa (línea punteada).....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 49. Curvas Esfuerzo-Deformación de láminas f6 (arriba) y f7 (abajo).....</i>	<i>63</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Puntos especiales del sistema Ti-Ni (Massalski, 1992).</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2. Resumen de técnicas utilizadas.</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 3. Composición promedio y peso promedio de los arcos.</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 4. Resumen de datos de los termogramas (DSC).</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 5. Datos de curvas Esfuerzo-Deformación de arcos AO y ATK.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 6. Cálculo de primer intento de fundición.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 7. Rendimiento de fundiciones.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 8. Composición de aleaciones fabricadas.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 9. Peso teórico y experimental de Ni y Ti.</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 10. Espesor de fundiciones antes y después de la laminación en caliente.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 11. Resumen de datos DSC de láminas f4 y f5.</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 12. Composición de láminas f4 y f5; arcos AO y ATK. Basado en la relación gráfica de Yamauchi.</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 13. Datos de curvas Esfuerzo-Deformación de láminas y arcos.</i>	<i>60</i>

Resumen

La aleación Titanio-Níquel, Níquel-Titanio, TiNi, NiTi o NITINOL es usada en arcos de ortodoncia. Las ventajas del NITINOL son su baja densidad, sus propiedades de biocompatibilidad y mecánicas que se traducen a un movimiento dentario con gran eficiencia y en menor tiempo debido al efecto de memoria de forma, comparado con otras aleaciones ortodónticas (1).

El presente trabajo se realizó partiendo de un censo en depósitos dentales para conocer marcas de arcos NiTi y entonces adquirir arcos de diferente marca con el fin de saber las características de estos productos. Estos arcos se caracterizaron químicamente mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX); térmicamente mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); y su microestructura mediante Microscopía Óptica (MO). Con la información obtenida se determinaron los parámetros para fabricar la aleación NiTi en el laboratorio.

Se realizó la reproducción de esta aleación fundiéndola en un Horno de Arco Eléctrico (HAE) de atmósfera controlada para luego laminarla en caliente y someterla a un tratamiento térmico de betatizado. Hubo una primera reproducción fallida y otra segunda satisfactoria. Ambos intentos se caracterizaron mediante FRX, DSC, MO, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).

Además de la caracterización a los arcos y aleaciones, se les analizó su comportamiento mecánico mediante una prueba de tensión para determinar si la aleación fabricada en el laboratorio podría satisfacer los requerimientos mecánicos de un arco ortodóntico.

Por los resultados obtenidos, fue posible obtener una aleación con mejores características químicas, térmicas, microestructurales y mecánicas para los requerimientos de un arco ortodóntico.

Objetivo general

Fabricar y mejorar las propiedades mecánicas de una aleación con memoria de forma del tipo NiTi para una posible fabricación de productos ortodónticos.

Objetivos particulares

- Caracterizar química, térmica, microestructural y mecánicamente un arco NiTi comercial.
- Caracterizar una aleación NiTi fabricada en el laboratorio y comparar su efecto memoria de forma contra la de un arco NiTi comercial.
- Determinar si la aleación fabricada en el laboratorio es un material adaptable para uso ortodóntico.

Hipótesis

Si la aleación se encuentra en cualquier punto de la fase equimolar del diagrama de fases NiTi, esta tendrá la propiedad de memoria de forma.

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

Históricamente, en 1958, cuando la Naval US buscaba un nuevo material con resistencia a la humedad, William J. Buehler desarrolló la aleación NiTi realizando pruebas de flexión. Descubrió que una larga deformación de la aleación era completamente recuperable con un leve calentamiento para regresar a su forma original. Debido a que la aleación fue desarrollada en US Naval Ordnance Laboratory, a este material se le dio el nombre de NITINOL. (2)

1.1. Antecedentes

En los últimos diez años se han publicado investigaciones sobre la aleación NiTi. La mayoría de estos se enfocan en reducir o aumentar la temperatura de transformación martensítica añadiendo otros elementos en cantidades atómicas o menores al 1% de la composición total. Otras publicaciones buscan posibles aplicaciones en la industria de la construcción, específicamente para contrarrestar los efectos consecuentes en edificaciones después de un sismo. También hay publicaciones propias de la aleación, por ejemplo, que estudian el comportamiento de la aleación equimolar contra sus intermetálicos; sometiendo el material a medios corrosivos; estudios de la aleación como una espuma metálica; efecto de los tratamientos térmicos o del conformado metálico, entre otros. Abajo se describen a grandes rasgos trabajos publicados, sólo por mencionar algunos:

Mohammad H. Elahinia discute procesos de fundición, pulvimetalurgia y mecanizado de NiTi para la fabricación de implantes. Describe posibles nuevos procesos de fabricación como técnicas de láser y haz de electrones para crear componentes 3D. (3)

Paola Bassani y demás colaboradores evaluaron NiTi y NiTi poroso junto con metales de referencia de Ti y Ni elementales y las dos fases intermetálicas $TiNi_3$, Ti_2Ni . Los resultados indicaron que, además de la conocida toxicidad alta de Ni,

también hay toxicidad de $TiNi_3$, mientras que las fases con mayor contenido de Ti mostraron una alta biocompatibilidad. Una biocompatibilidad ligeramente reducida de NiTi poroso se atribuyó al efecto combinado de la presencia de $TiNi_3$ y la topografía que requiere un mayor esfuerzo para que las células se adapten a la superficie. (4)

El equipo de Xiaoyang Yi empleó una condición de alta presión a una aleación NiTi rica en Ni durante el tratamiento de envejecimiento. Además, estudiaron los efectos de las condiciones de envejecimiento (tiempo, temperatura y presión) en la precipitación de la fase Ti_3Ni_4 , el comportamiento de la transformación martensítica y propiedades mecánicas. Los resultados fueron que la alta presión promueve la precipitación y nucleación de la fase Ti_3Ni_4 ; y en las pruebas de esfuerzo unidireccional no hay una orientación preferente por parte de los precipitados. (5)

Meses después, publicaron otro artículo en el cual fabricaron cintas de aleación de Ti-Ni-Zr con los diversos contenidos de Zr. Su investigación consistió en el estudio del proceso de cristalización y el consiguiente efecto de recocido en la evolución microestructural, el comportamiento de la transformación martensítica, las propiedades mecánicas y el efecto memoria de forma de cintas Ti-Ni-Zr recocidas. Los resultados revelaron que las fases constituyentes dependen del contenido de Zr. (6)

Uno de los trabajos más actuales de Xiaoyang Yi, pero ahora con tres de sus colaboradores, entre ellos Cai Wei, trata de que en la transformación martensítica en polvos de Ti-Ni-Hf se observaron múltiples etapas anormales y dicha transformación dependía en gran medida del tamaño de partícula. (7)

Cai Wei también colaboró antes con otros investigadores estudiando el efecto en la microestructura y propiedades de recuperación de una aleación Ti-Ni-Nb-Co después de un rolado en frío. (8)

En la literatura, se reporta la adición Pt, Al, Nb, V, Fe, Ag, Cr o tierras raras como el Lantano (La) en la aleación NiTi, siendo el objetivo modificar las temperaturas de transformación martensítica y su comportamiento de memoria de forma o simplemente el estudio del sistema ternario con dichos elementos aleantes. (9; 10; 11; 12; 13; 14; 15)

Se han hecho publicaciones respecto a aplicaciones en construcción que consisten en estudios experimentales de vigas de hormigón reforzadas con barras de NiTi; y sobre las propiedades magnéticas de la aleación NiTi, que consisten en la exposición magnética de la aleación. (16; 17)

Existen artículos relacionados con la biocompatibilidad aplicada a dispositivos médicos y odontológicos. En estos últimos, generalmente se hacen estudios a los arcos o a los alambres NiTi sometiéndolos a medios corrosivos simulando la cavidad bucal. Pocos son los artículos que toman en cuenta la relación de la microestructura NiTi con el desempeño de su función. Por ejemplo, en el trabajo de Paul se estudia la relación entre los defectos de superficie y el proceso de manufactura de los arcos ortodónticos NiTi. (18)

Estrictamente hablando, la nomenclatura de la metalurgia infiere que en la aleación NiTi el elemento que se encuentra en mayor porcentaje es Ni, por lo tanto, el que está en menor porcentaje es Ti. Sin embargo, en la literatura también se puede encontrar con el nombre de TiNi. Además, cuando se busca información sobre la aleación NiTi, esta no se encuentra como una aleación relacionada al Ni, sino al Ti.

1.2. Titanio

1.2.1. Características y Propiedades.

El titanio tiene dos estructuras elementales: una es la cúbica centrada en el cuerpo o bcc (body-centered cubic, por sus siglas en inglés), y la otra es hexagonal compacta, hcp (*Figura 1*). La estructura bcc se encuentra sólo a altas temperaturas, a no ser que el Ti esté aleado para mantener la estructura bcc a bajas temperaturas.

(Aunque el punto de fusión del Ti excede los 1600°C, las aleaciones de Ti son usadas a temperaturas por arriba de los 538°C.)

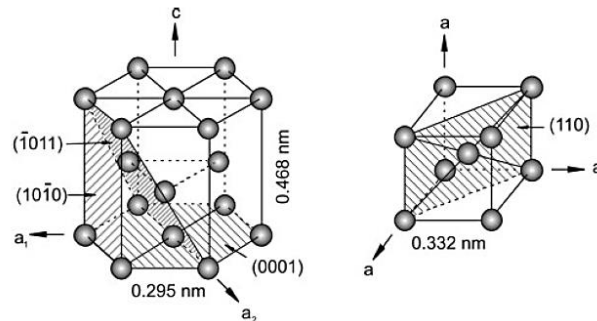


Figura 1. Estructura cristalina de fase α (estructura hcp) y β (estructura bcc).

Las dos estructuras cristalinas del Ti son comúnmente conocidas como α (estructura hcp) y β (estructura bcc). Las “estructuras” alfa y beta -a veces llamados sistemas o tipos- son la base para las tres clases de aleaciones de Ti generalmente aceptadas. Estas son alfa, alfa-beta, y beta. (19)

El Ti puro, así como la mayoría de sus aleaciones, cristaliza a bajas temperaturas en una estructura hcp idealmente modificada, llamada titanio α . A altas temperaturas, sin embargo, la estructura bcc es estable y es referida como titanio β . (20) A una temperatura de 882°C, conocida como la temperatura de transición β , el titanio puro sufre una transformación de una fase de estructura hcp (α) estable a baja temperatura a una fase bcc (β) que permanece estable hasta el punto de fusión de 1678°C. (21) La red cristalina hexagonal causa una distintiva anisotropía del comportamiento mecánico para el titanio α . La anisotropía elástica es particularmente pronunciada. El Módulo de Young de un cristal de titanio consistentemente varía entre 145 GPa para una carga vertical al plano basal y solo 100 GPa paralelo a este plano. (20)

1.2.2. Elementos aleantes de Ti

Dependiendo de su influencia sobre la temperatura de transición β , los elementos aleantes del titanio se clasifican como neutrales, α -estabilizadores, o β -

estabilizadores. Los elementos que estabilizan la fase α se conocen como α -estabilizadores (Al, Ga, O, N, C), y los elementos que estabilizan la fase β se conocen como β -estabilizadores (V, Mo, Nb, Fe, Cr, Ni, etc.). Algunos elementos como Sn y Zr son neutrales, ellos no estabilizan ni la fase α ni β , entran como solución sólida con el titanio (*Figura 2*). (20) (22)

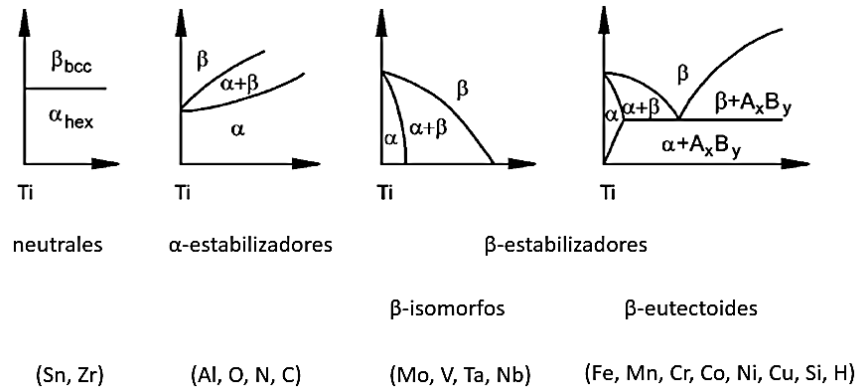


Figura 2. Influencia de elementos aleantes en los diagramas de fase de las aleaciones de Ti.

1.2.3. Clasificación de aleaciones

Las aleaciones técnicas de Ti, que generalmente son aleaciones multicomponentes que contienen elementos α y β estabilizadores, se clasifican ampliamente como aleaciones α , aleaciones $\alpha+\beta$ y aleaciones β . (23) A continuación, se describen brevemente características de estas aleaciones.

1.2.3.1. Aleaciones α

Las aleaciones de titanio α muestran una resistencia superior a la corrosión, pero tienen una resistencia limitada a bajas temperaturas. (24) Por lo que es necesario el trabajo en caliente de las aleaciones a temperaturas inferiores a la transición α/β para evitar el crecimiento de grano excesivo, la propiedad de conformado es limitada debido a su estructura cristalina hexagonal y el hecho de que tienen un alto porcentaje de endurecimiento por deformación. (25)

1.2.3.2. Aleaciones $\alpha+\beta$

En contraste, *las aleaciones $\alpha+\beta$* muestran una mayor resistencia debido a la presencia de las fases α y β . Sus propiedades dependen de la composición, las proporciones relativas de las fases α y β , el tratamiento térmico y las condiciones de procesamiento termo mecánico. Las aleaciones β ofrecen la característica única de bajo módulo elástico y resistencia superior a la corrosión (26).

El rango de propiedades de las aleaciones α/β se puede ampliar por enfriamiento de la fase β y luego templando o envejeciendo a temperaturas elevadas para descomponer las estructuras enfriadas. (25)

1.2.3.3. Aleaciones β

En las aleaciones β , la fase β se estabiliza por la adición de una cantidad adecuada de elementos β -estabilizadores y puede ser retenida a temperatura ambiente. Estas aleaciones generalmente contienen cantidades significativas de uno o más de los metales de transición V, Nb, Ta y Mo. Estos elementos aleantes " β -isomorfos" no forman compuestos intermetálicos mediante la descomposición eutectoide de la fase β y, generalmente, son preferidos a los elementos β - eutectoides tales como Cr, Cu, **Ni**; sin embargo, los elementos de la última categoría a veces se añaden a aleaciones β (y $\alpha+\beta$) para mejorar su dureza y respuesta al tratamiento térmico. (23)

1.2.4. Aleación Titanio-Níquel

El grupo del Dr. Buehler en el Laboratorio de Ordenanzas Navales de EE. UU. registró la aparición de un fenómeno único del *efecto de memoria de forma* (EMF; o SME por su nombre en inglés Shape Memory Effect) en una aleación de Ti-Ni, aunque un fenómeno similar ya se había observado antes en las aleaciones Au-Cd e In-Tl en 1951 y 1954, respectivamente. Debido a su propiedad tan única, el SME se investigó inmediatamente para descubrir aplicaciones potenciales en la manufactura de piezas de máquinas de productos industriales, principalmente en

Estados Unidos y Holanda. Sin embargo, los resultados de esta investigación no pudieron desarrollarse para un uso práctico.

Mientras tanto, en 1970, el mecanismo fundamental del SME fue investigado en relación a la *transformación martensítica*. Durante la investigación, descubrieron otro fenómeno único, super elasticidad (SE), la cual fue cercanamente relacionada con el SME.

Por lo tanto, el EMF y SE se asocian con la naturaleza cristalográficamente reversible de la transformación martensítica que aparece en las aleaciones de memoria de forma (AMF; o SMA por su nombre en inglés Shape Memory Alloys). Dicha transformación martensítica cristalográficamente reversible se denominó especialmente "transformación martensítica termoelástica". (24)

Las aleaciones de Ti-Ni habían presentado muchos problemas difíciles asociados con fenómenos desconcertantes durante aproximadamente 20 años hasta 1982 cuando se logró una comprensión básica de la relación entre la microestructura y el comportamiento de deformación correspondiente, como SME y SE. Desde entonces, muchas características básicas de aleaciones Ti-Ni se han explicado, por ejemplo, la microestructura que causa la transformación de fase romboédrica (fase R), el EMF y el comportamiento superelástico dependen de la orientación de cristales individuales, la deformación y fatiga dependen de la temperatura, el mecanismo del EMF. (27)

Existe un gran número de aleaciones susceptibles de presentar el efecto memoria de forma: Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al, Ga), Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-X (X=Al, Fe, Cu, Pd, Zr, Hf, etc.), Fe-Pt, Fe-Mn, etc. Sin embargo, las más utilizadas son las de la familia Ti-Ni y las base Cu, siendo las de la familia Ti-Ni las que presentan mayores ventajas como mejores propiedades mecánicas, mejor resistencia a la corrosión o su biocompatibilidad. (28)

1.2.4.1. Diagrama de fases Ti-Ni

El diagrama de fases binario muestra formas múltiples y reflejan varios tipos de reacciones de fase. Las fases al equilibrio son las fases α y β ; y numerosas fases intermetálicas. Sin embargo, fases no al equilibrio como es la martensita (hcp u ortorrómbica), la fase R (ω) y numerosas fases intermetálicas metaestables también ocurren en una aleación binaria base Ti (23). La aleación Ti-Ni es controversial porque es un sistema complicado debido a que varios precipitados, los cuales aparecen bajo ciertos tratamientos térmicos, no han sido bien comprendidos (29). Abajo se muestra el diagrama de fases Ti-Ni (Massalski, 1992):

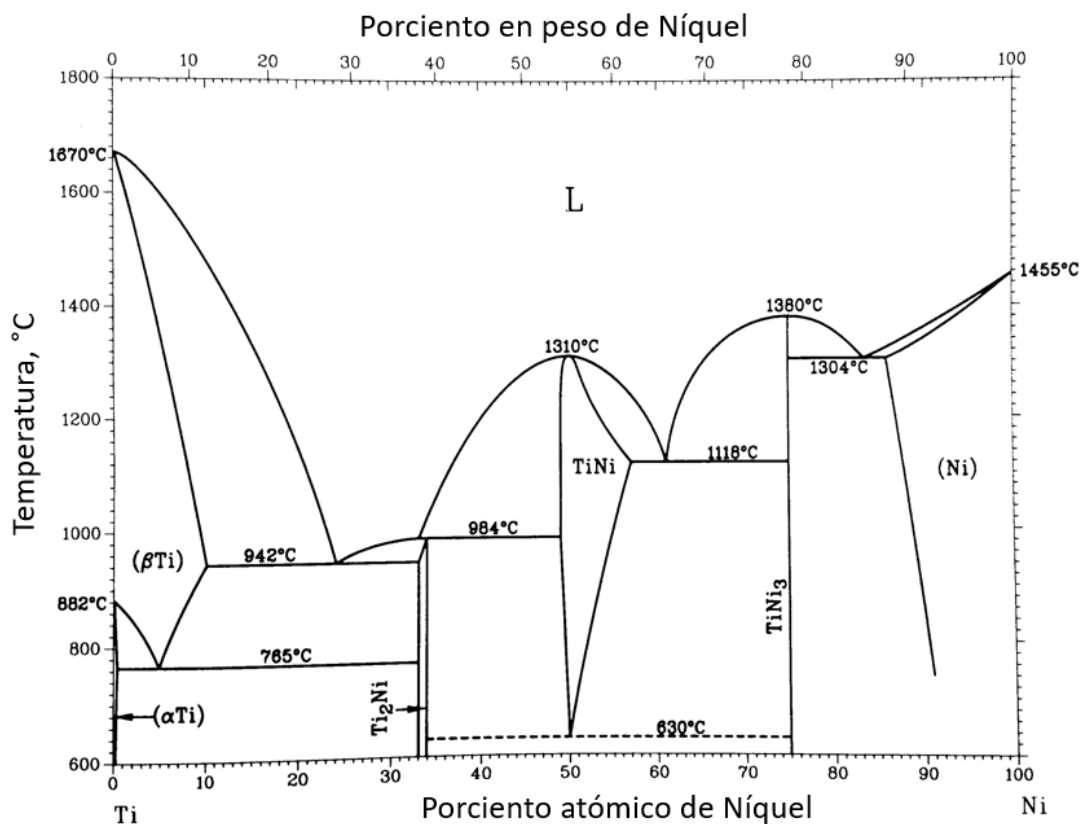


Figura 3. Diagrama de fases Ti-Ni.

Dado que el elemento Ni corresponde a un elemento β estabilizador, el diagrama de fases Ti-Ni corresponde a un sistema eutectoide donde Ni tiene una solubilidad limitada en la fase β la cual se descompone en forma eutectoide a la fase α y una fase intermetálica, Ti_mNi_n , en un enfriamiento.

Las estructuras de muchos intermetálicos pueden considerarse derivadas de tres estructuras simples, estructuras llamadas fcc (A1), bcc (A2) y hcp (A3), las cuales son asociadas comúnmente a metales puros y soluciones sólidas metálicas desordenadas. En el diagrama de fases NiTi, la fase β Ti tiene una estructura A2 y la fase α Ti tiene una estructura A3. (23)

Típicamente, las estructuras de las fases intermetálicas derivadas de una estructura fcc son cúbica, tetragonal, romboédrica u ortorrómbica. En el caso del sistema Ti-Ni, la fase intermetálica es γ -TiNi₃ (cP4, símbolo Pearson). (23) (30)

Las estructuras cristalinas de fases intermetálicas derivadas de una estructura bcc, generalmente, son cúbicas (B2, de acuerdo a índices de Miller; o cP2). La fase intermetálica con una estructura B2 sería el equiatómico TiNi. (23) (30)

El diagrama de fases Ti-Ni incluye composiciones casi equiatómicas y se localizan alrededor de la región de composición equiatómica, mientras que los compuestos intermetálicos Ti₂Ni y TiNi₃ se ubican en 33.3 a.% Ni y 75 a.% Ni, respectivamente. Estas tres aleaciones son fases al equilibrio. La sola fase Ti-Ni termina a 903 K (630 °C); sin embargo, esa región parece extenderse alrededor de la temperatura ambiente en un estrecho contenido de Ni. (24)

Entre las estructuras cristalinas de fase intermetálica derivadas de una estructura hcp destacan estructuras hexagonal u ortorrómbica. (23) En el diagrama de fases Ti-Ni, no aparece explícito la estructura ortorrómbica (oP4), sin embargo, esta es importante mencionar porque se ve involucrada como resultado de la estructura B2 en un proceso termomecánico. Esto último se trata de la fase Ti₃Ni₄, la cual no es una fase al equilibrio, esta afecta la temperatura de transformación martensítica y el comportamiento de memoria de forma. (24) En la literatura, se asocia esta *transformación martensítica* y otras transformaciones metaestables de TiNi con el *efecto de memoria de forma*, tal como se explicará a detalle más adelante. (31)

La *Tabla 1* muestra las reacciones participantes en el diagrama de fases y sus características en el diagrama de fases.

Tabla 1. Puntos especiales del sistema Ti-Ni (Massalski, 1992).

Reacción	Composición, %Ni atómico			Temperatura, °C	Tipo de reacción
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	24	10	33.3	942	Eutéctica
$L + \text{TiNi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$	32	49.5	33.3	984	Peritética
$L \leftrightarrow \text{TiNi} + \text{TiNi}_3$	61	57	75	1118	Eutéctica
$L \leftrightarrow \text{TiNi}_3 + (\text{Ni})$	83.5	75	86.3	1304	Eutéctica
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	4.5	0.2	33.3	765	Eutéctica
$\text{TiNi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}_3$	49.5	33.3	75	630	Eutéctica
$L \leftrightarrow \text{TiNi}$		50		1310	Congruente
$L \leftrightarrow \text{TiNi}_3$		75		1380	Congruente
$L \leftrightarrow \text{Ni}$		100		1455	Fusión
$L \leftrightarrow \beta\text{Ti}$		0		1670	Fusión
$\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}$		0		882	Alotrópica

1.2.4.2. Aplicaciones de NiTi

Las aleaciones NiTi han sido investigadas desde el primer reporte sobre SME en una aleación Ni-Ti en 1963. (24) Las propiedades únicas como la memoria de forma y pseudoelasticidad hacen a NiTi un excelente candidato en vastas áreas de la ingeniería desde la aeroespacial, eléctrica, automotriz y hasta la biomédica. (3; 32)

Sus aplicaciones incluyen activadores electrónicos y térmicos, aparatos médicos, motores, procesos de soldadura especiales, etc. (28)

1.3. Aleaciones de Memoria de Forma

Las Aleaciones con Memoria de Forma (AMF) presentan una fase austenita y otra fase martensita dependiendo de la temperatura y la carga aplicada. (33) Desde los primeros desarrollos en la década de 1960, las AMF se han comercializado con éxito en la industria biomédica, eléctrica, automotriz y aeroespacial. Estas AMF son atractivas debido a su comportamiento, este es resultado de una transformación sólido-sólido entre las fases austenita (A) y martensita (M) con una posible fase intermedia llamada fase romboédrica (R), las AMF poseen dos características llamadas efecto de memoria de forma y superelasticidad. (32)

1.3.1. Efecto de la temperatura en las AMF

El comportamiento de deformación de las AMF es altamente sensible a la temperatura porque la deformación está asociada con la transformación martensítica. (27)

A partir de la fase de alta temperatura, que normalmente es una fase cúbica, como una estructura bcc o fcc, la estructura cristalina se enfría a temperaturas de transformación martensíticas inferiores y se transforma en una fase de producto con una simetría cristalográfica inferior. La fase de alta temperatura se denomina fase principal o austenita, y el producto de la transformación martensítica se denomina fase de martensita o martensita. Esta transformación de fase se puede detectar mediante varias mediciones, como las mediciones de resistividad eléctrica o las mediciones calorimétricas. (34)

La *Figura 4* es un ejemplo de una medición por Calorimetría Diferencial de Barrido para Ti- 50.2 at% Ni. Al enfriarse de una temperatura a la cual la austenita es estable, la aleación se transforma en una fase de martensita a través de una reacción exotérmica. El calentamiento de la muestra nuevamente conduce a una

transformación inversa a austenita con una reacción endotérmica. La transformación martensítica se produce dentro de un cierto intervalo de temperatura. Para cubrir estos rangos de temperatura, es práctico utilizar cuatro temperaturas de transformación, que consisten en la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s), la temperatura de acabado de transformación martensítica (M_f), la temperatura de inicio de transformación inversa (A_s) y la temperatura de acabado de transformación inversa (A_f). Las temperaturas entre M_s y M_f se constituyen de una mezcla de martensita y austenita. Podría notarse que en un estado completamente martensítico (debajo de A_f) la muestra se compone de cristales de martensita orientadas en direcciones opuestas que están relacionadas entre sí. Cuando la muestra es calentada, la transformación de martensita a austenita ocurre de manera inversa. (24) Se han medido las temperaturas a las que inicia y finaliza la transformación martensítica en un enfriamiento y calentamiento. Dichas medidas determinaron que el inicio de la martensita puede ser influenciada por la velocidad de enfriamiento y otros aspectos de la historia de la muestra. (31)

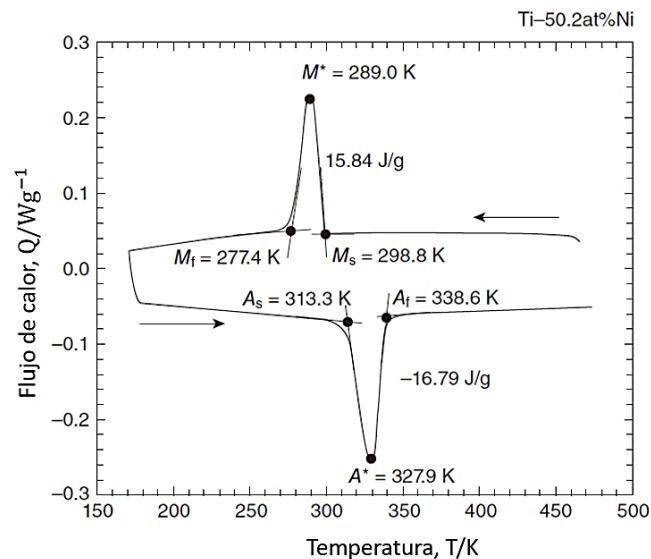


Figura 4. Medición de la transformación martensítica en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential scanning calorimetry).

1.3.1.1. Histéresis

Así como se vio en la *Figura 4*, las temperaturas de transformación son diferentes hacia adelante y hacia atrás. Esa diferencia es llamada transformación de histéresis. El origen de la histéresis se relaciona con la movilidad de la interfase austenita/martensita. (24; 34)

El comportamiento de histéresis es una de las características peculiares de la transformación martensítica por temperatura e inducida por esfuerzos. Este siempre está relacionado con un proceso de disipación de energía por lo que el fenómeno de histéresis es un problema importante en la aplicación de aleaciones con memoria de forma. (35)

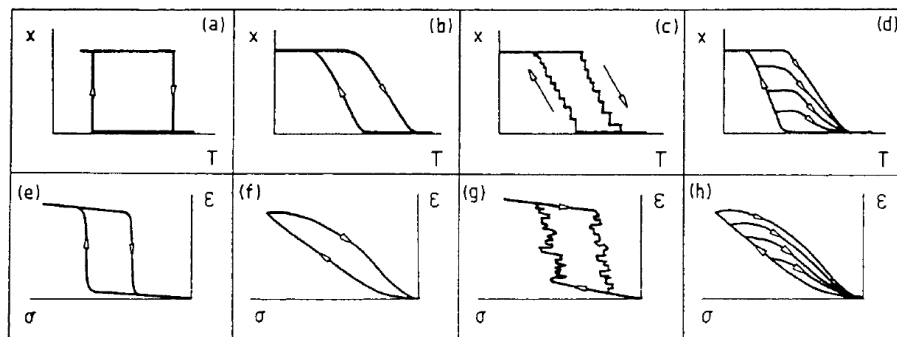


Figura 5. Representación esquemática de algunas características relevantes observadas experimentalmente en curvas de histéresis correspondientes a transformaciones inducidas térmicamente y por esfuerzos: (a, e) transformación de interfaz única en un solo cristal; (b, f) transformación de interfaz múltiple; (c, g) saltos discontinuos, (d, h) comportamiento parcial cíclico.

El efecto de memoria de forma no es un proceso termodinámicamente reversible. El calor perdido durante la transformación de las fases (debido a fricción interna o defectos estructurales) causan el comportamiento de histéresis en las AMF, como se muestra en la *Figura 6*. (34)

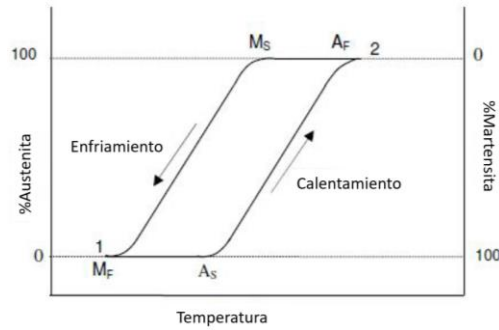


Figura 6. Ciclo de histéresis en AMF.

1.3.1.2. Relación con la composición

Como se mencionó antes, la temperatura de transformación depende de la composición de la aleación. La dependencia es tan fuerte que con solo 0.1% de cambio en el Ni puede resultar en un cambio de más de 10°C. En las aleaciones Ti-Ni, cuando el Ni está arriba del 50%, la temperatura de transformación disminuye conforme se aumenta la concentración de Ni. (24)

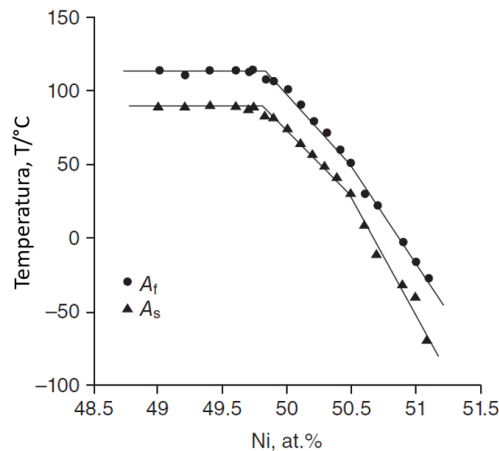


Figura 7. Relación de composición de Ti Ni y temperatura de transformación (A_f, temperatura a la q termina la austenita; A_s, temperatura a la empieza la austenita). (24)

1.3.1.3. Transformación martensítica

Una aleación de NiTi completamente recocida y casi equiatómica muestra un solo pico en el termograma DSC durante un experimento de calentamiento continuo o enfriamiento continuo, lo que indica que tanto las transformaciones directas de B2 (austenita) a B19' (martensita monoclinica) como las inversas B19' a B2 ocurren en un solo paso. El mismo material, sin embargo, después de ser trabajado en frío a un nivel de reducción de espesor de aproximadamente el 15%, exhibe una transformación de dos pasos durante el enfriamiento (*Figura 8*), la primera transformación y el pico exotérmico representan las transformaciones de B2 a R (martensita ortorrómbica) y de R a B19'. La diferencia de temperaturas entre las transformaciones de B2 a R y de R a B19 aumenta con un aumento en la extensión del trabajo en frío previo. (23)

La fase R a menudo aparece en muestras conformadas en frío o en muestras que contienen precipitados. Un campo de tensión, como los producidos por las estructuras de dislocación, tiende a suprimir la transformación B19' y estabiliza la fase R. (24)

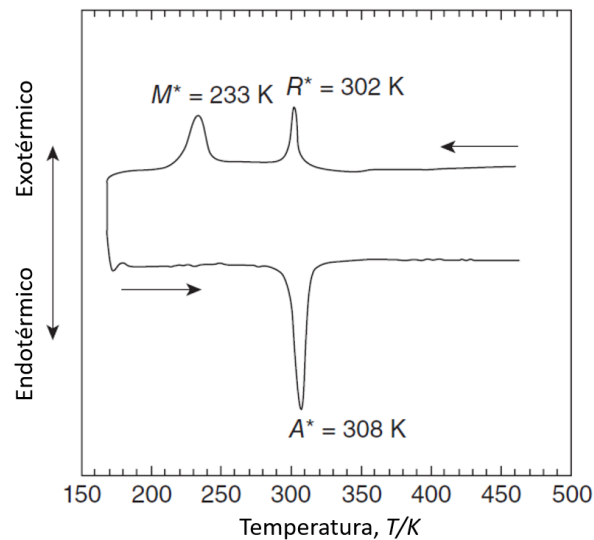


Figura 8. Curva DSC: transformación martensítica multifacética.

1.3.2. Efecto de memoria de forma en las AMF

Las AMF tienen la característica única de poder recuperar su forma geométrica inicial después haber sido deformadas plásticamente. Esta recuperación, después de la deformación a una temperatura más baja, ocurre al recalentar a unos cuantos cientos de grados Celsius. Bajo las condiciones correctas de composición y temperatura, esta clase de materiales también muestran la capacidad para deformarse elásticamente a grandes esfuerzos. (36)

La transformación de fase en materiales cristalinos puede clasificarse en dos categorías; una es la transformación difusional y la otra, no difusional o transformación displasiva. En el caso de la transformación difusional, los átomos dejan una estructura cristalina para formar otra estructura por difusión. Por otro lado, es posible que los átomos alteren la estructura del cristal sin abandonar el cristal original por sus movimientos de desplazamiento coordinados. Esto no requiere una difusión de largo alcance de los átomos y se lleva a cabo en un tiempo relativamente corto.

La transformación martensítica pertenece a esta segunda categoría de transformación no difusiva y se caracteriza por el desplazamiento atómico dominante de cizallamiento bien coordinado, (*Figura 9*). (24)

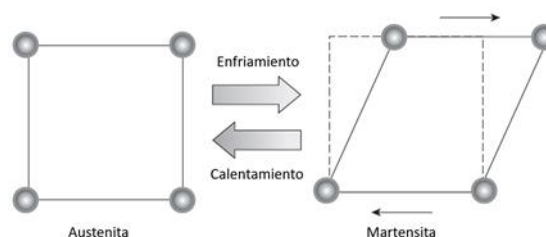


Figura 9. Ilustración esquemática del cambio en la forma de la celda unitaria en la transformación martensítica.

Suponiendo una muestra hecha de un material con memoria de forma martensítica y que deformada plásticamente (doblado, retorcido, etc.) a cualquier temperatura

por debajo de M_f y posteriormente se calienta a temperaturas por encima de A_f , observamos que la forma que tenía el espécimen antes de la deformación comienza a recuperarse tan pronto como se alcanza la temperatura A_s y que esta restauración se completa en A_f . Este comportamiento se denomina "efecto de memoria de forma".

Si la muestra con EMF se enfría posteriormente a una temperatura inferior a M_s y su forma se mantiene sin cambios en el enfriamiento, se habla de "efecto de memoria de forma unidireccional". Si se deforma espontáneamente al enfriarse a temperaturas inferiores a M_s en una forma que se aproxima a la forma que tenía después de la deformación plástica inicial, el efecto se denomina "efecto de memoria de forma bidireccional". La *Figura 10* describe estos dos efectos. (35)

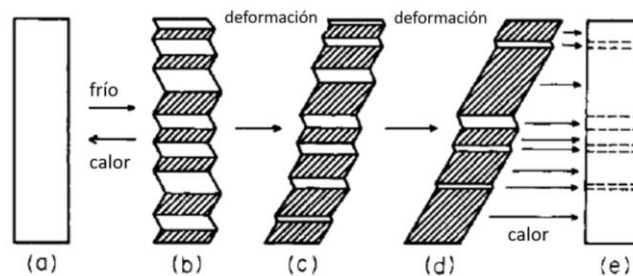


Figura 10. Ilustración esquemática del efecto de memoria de forma: (a) y € fase madre; (b), (c) y (d) fase martensita (Otsuka y Shimizu, 1986).

1.3.2.1. Manufactura de un dispositivo con EMF (35)

Para asignar la forma a memorizar se debe tener en cuenta el espécimen. Esto se realiza mediante la deformación plástica clásica ya sea por trabajo en frío o en caliente. Sin embargo, este proceso puede no implicar ninguna formación de martensita. Después, el material debe estar en una condición metalúrgica especial, lo cual puede requerir un tratamiento térmico adicional. En la *Figura 11*, por ejemplo, se representa un interruptor de memoria de forma accionado por temperatura, se utilizar dos formas diferentes de "memorizar". La forma inicial se puede obtener por extrusión en caliente o trefilado y puede o no recibir un conformado en frío o en caliente para obtener la forma requerida. Las formas conformadas deben recibir un

tratamiento térmico que consiste en un recocido a alta temperatura, seguido de un templado en agua. El espécimen ahora es martensítico, siempre que la composición sea tal que M_f esté por encima de la temperatura ambiente. Con el fin de inducir la memoria de forma, las muestras martensíticas se doblan para ser curvas o rectas y se colocan en el actuador a temperatura ambiente. Si la temperatura del actuador excede la temperatura de transformación inversa del material con memoria de forma, el espécimen se recupera a la posición “memorizada”. Los contactos eléctricos están cerrados o abiertos.








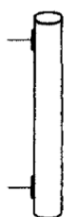

Forma Inicial	Formado frío o caliente	Forma después de betatizado y enfriamiento rápido	Posición a temperatura ambiente	Posición “memorizada” (debajo de A_f)
	Sin Martensita	Ahora contiene martensita	Martensita bajo esfuerzo	Sin Martensita
	Nada			
				

Figura 11. Interruptor accionado por temperatura diseñado para que se abra o cierre por encima de una temperatura particular (35).

Se necesitan procedimientos especiales para el manejo del dispositivo de memoria de forma si queremos inducir el efecto de memoria bidireccional. Si la muestra tomada se enfría nuevamente en su posición memorizada a temperatura ambiente, no se espera que ocurran más cambios de forma. Para poder reutilizar la muestra después de haber realizado el efecto de memoria de forma, deben doblarse para que sean curvas o rectas nuevamente. Recalentar estas muestras deformadas por segunda vez a temperaturas superiores a A_f dará como resultado una memoria de

forma. Si este ciclo, flexión-calentamiento-enfriamiento, se repite varias veces, gradualmente se establece una memoria bidireccional. Durante el enfriamiento, la muestra regresa espontáneamente a sus posiciones "deformadas", abriendo o cerrando así los contactos eléctricos al enfriarse. Este ciclo repetido, la deformación en estado martensítico seguido de un calentamiento-enfriamiento, se llama "entrenamiento". Por lo tanto, podemos inducir memoria bidireccional mediante el uso de un procedimiento de entrenamiento.

1.3.3. Efecto de la deformación en AMF

El EMF ocurre cuando la AMF tiene deformación a una temperatura inferior a la temperatura a la que termina la martensita M_f , donde se produce una deformación residual tras quitar la carga, pero esta deformación permanente puede recuperarse por completo después de que la temperatura aumenta por encima de la temperatura a la que termina la austenita A_f . Por otro lado, SE se presenta cuando la AMF tiene esfuerzos a una temperatura superior a A_f , donde la deformación inducida puede recuperarse inmediatamente después de quitar la carga. (32) Estas características ocurren debido a la transformación martensítica y su transformación reversible. (34) El control de las temperaturas de transformación es importante para la aplicación de las aleaciones de memoria de forma y el uso de la deformación es otra manera de controlarlas. (29)

Cuando NiTi está sometido a altas temperaturas, la aleación consiste de austenita con una red bcc, mientras que en el enfriamiento la austenita transforma a martensita con una red monoclinica mediante una transformación displasiva de corte.

La fuerza impulsora de esta transformación depende de la temperatura y el nivel de esfuerzo inducido externamente. Estos dos factores juegan un papel importante en el mecanismo de transformación y representan el origen del EMF y SE. El primer efecto se define como un fenómeno en el cual una deformación plástica aparente

dada a una temperatura inferior a A_s se recupera por calentamiento a una temperatura superior a A_f , a causa de la transformación inversa reversible (cristalográficamente). La típica curva esfuerzo-deformación de una AMF se muestra en la Figura 12 como la línea discontinua. Al final de una ruta mecánica de carga y descarga (OBC) realizada a temperatura constante, el material presenta deformación residual (OC). Sin embargo, esta deformación no es causada por movimiento de dislocaciones, como en un metal normal, sino por la distorsión de la martensita. Por lo tanto, la deformación residual puede ser recuperada por calentamiento del material (CDO), ya que el material se transforma de martensita a austenita. SE es una pseudo-plasticidad que ocurre a una $T > A_f$, esta ocurre por la transformación martensítica inducida por esfuerzos al haber una carga y por la subsecuente transformación reversible al quitar la carga. Esta reversibilidad cristalográfica, como se muestra en la *Figura 12* por la línea discontinua, es característica de la transformación martensítica termoelástica, la cual se describe por una histéresis de temperatura ($\Delta T = A_f - M_s$) y la interface móvil austenita-martensita. (34)

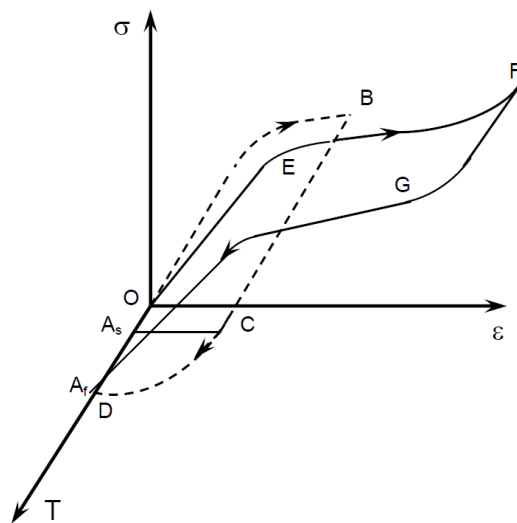


Figura 12. Esquema de la curva Esfuerzo-Deformación (o curva S-S) del efecto de memoria de forma (OBCDO) y superelasticidad (DEFGD).

Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se describirá la secuencia de las pruebas realizadas a los arcos NiTi, las cuales se hicieron con el fin de poder hacer la reproducción de una aleación de NiTi en el laboratorio para que esta fundición tenga las mismas propiedades y características que las de los arcos de NiTi comerciales. Por lo que se realizaron fundiciones de diferentes composiciones. Y a cada una se les realizó un proceso de laminado en caliente.

Los arcos NiTi y las fundiciones laminadas se caracterizaron mediante las técnicas de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX); Microscopía óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry); Difracción de Rayos X (DRX); y se les realizó una prueba de tensión (norma ASTM E8). En la *Tabla 2* se resumen las técnicas utilizadas para los arcos de NiTi y láminas:

Tabla 2. Resumen de técnicas utilizadas.

Técnica		FRX	MO	DSC	MEB	DRX	Prueba de tensión
Arcos NiTi	AO	X	X	X			X
	ATK						
Láminas	<i>f</i>			X	X	X	X

2.1. Arcos NiTi

2.1.1. Censo

Previo a las pruebas, se preguntó cuales marcas de arcos NiTi son las más vendidas a depósitos dentales aledaños a la Ciudad Universitaria de la UNAM. Con esta información se adquirieron dos juegos de arcos de dos marcas diferentes, es decir, un arco superior y un arco inferior de las marcas American Orthodontics (AO) y ATK.

Para el presente trabajo, se consideró que los arcos superiores e inferiores son indistintos entre sí: tienen mismo comportamiento mecánico, composición y microestructura. Se contemplaron estas consideraciones porque este tipo de productos tienen alto control de calidad debido a que su uso es directo en el cuerpo humano.

2.1.2. Fluorescencia de Rayos X

Para esta prueba no hubo necesidad de preparar una muestra de los arcos NiTi adquiridos, únicamente se etiquetaron por marca. Debido a la simetría de los arcos, sólo se tomaron espectros de la zona curva del arco y en una de las dos partes rectas del arco. Se hicieron tres lecturas por zona haciendo un promedio de composiciones por zonas para ver si existe alguna diferencia entre ellas y así determinar en qué zona del diagrama de fases NiTi se encuentra la composición de la aleación de los arcos.

Realización de prueba. Se colocaron los arcos sobre la platina del equipo y se procedió a tirar el gatillo para la lectura de la composición, dichas lecturas se realizaron tres veces por zona, entre cada lectura se fue cambiando la orientación del arco.

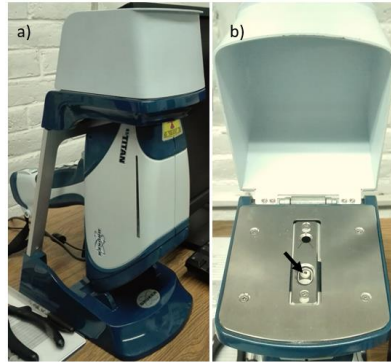


Figura 14. Equipo para FRX: a) Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X portátil de la marca BRUKER, modelo S1 TITAN; b) interior de la tapa del espectrómetro, la flecha señala dónde se coloca la muestra.

2.1.3. Microscopía Óptica

Debido a las dimensiones de los arcos fue necesario montar en baquelita, con pinzas de corte se cortaron varios pedazos de un arco, se les aplicó pegamento instantáneo a los pedazos cortados de manera que cuando se montaran en baquelita se pudieran ver en el microscopio la sección transversal y longitudinal del arco. Se realizó a una preparación metalográfica, el reactivo para revelar la microestructura se trata de una mezcla de 10mL HF+ 5mL HNO₃+ 85mL de agua destilada (37).



Figura 15. Microscopio óptico de la marca OLYMPUS, modelo VANOX AHMT3; y cámara digital para microscopio de la marca OMAX, modelo A35100U.

2.1.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

Para esta prueba se necesitan muestras que pesen de 5 a 10 mg o que las muestras quepan en una platina que mide aproximadamente 5 mm de diámetro. Por lo tanto, se cortaron pequeños pedazos (3 mm de largo, aproximadamente) de las diferentes zonas de los arcos. El equipo utilizado para realizar esta prueba se muestra en la *Figura 16*. La prueba se corrió a una velocidad de 10 °C/min en un ciclo que consistió en llevar las muestras a las siguientes temperaturas:

$$T_{amb} \rightarrow 80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 80\text{ }^{\circ}\text{C}$$



Figura 16. Calorímetro Diferencial de Barrido Q2000, marca TA Instruments.

2.1.5. Prueba de Tensión

Esta prueba se realizó a las partes rectas de los arcos, dichas partes se obtuvieron cortándolas con pinzas de corte. El ensayo se corrió a una velocidad de cabezal de 0.5 mm/min debido a las dimensiones de las muestras.

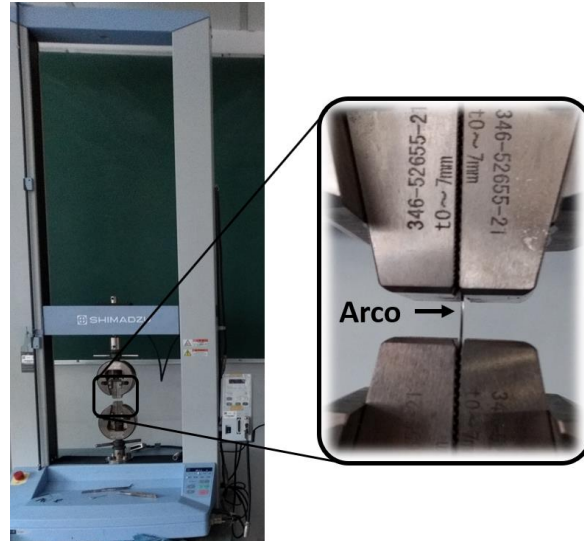


Figura 17. Máquina Universal de la marca SHIMADZU modelo AGS-X, capacidad 5kN. Acercamiento de mordazas superior e inferior sosteniendo el arco.

2.2. Fundición NiTi

Con base en la composición resultante de los arcos NiTi comerciales en el espectrómetro FRX, se fabricaron aleaciones de diferente composición en un Horno de Arco Eléctrico (HAE) de atmósfera controlada. Una vez pesadas, se preparó el HAE para la fundición de las muestras.

Para fabricar la aleación de NiTi, el Ni se encontraba en forma de pellets y láminas (*Figura 18*). Mientras que el Ti se encontraba inicialmente en forma de pequeñas esponjas (2 a 12 mm). Para poder pesar el Ti y hacer la fundición, las esponjas tenían que fundirse en el HAE (*Figura 19*). Las esponjas pasaban de tener una apariencia irregular, grisácea, rugosa y opaca a una forma redonda, plateada, lisa y brillante (*Figura 20*). Se hicieron varios botones de Ti para ajustar el peso de Ni necesario para la fundición.

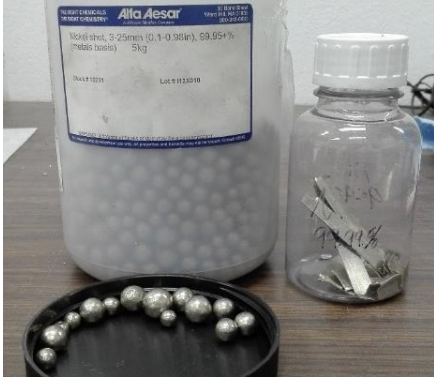


Figura 18. Níquel comercialmente puro en pellet y laminado.



Figura 19. Horno de Arco Eléctrico (HAE) modelo MAM1, marca Edmund Bühler GmbH.



Figura 20. Esponja de Ti (izquierda) y botón de Ti (derecha).

Preparación del Horno de Arco Eléctrico (HAE). Se realizó de la siguiente manera (Figura 21):

- 1) Se enciende la bomba de vacío.
- 2) Se abre el tanque de Argón apenas empiece a marcar presión la válvula del tanque.
- 3) Se abren las llaves del agua.
- 4) En el hueco central de la platina se coloca un botón de Ti como material de sacrificio y en el resto de los huecos se colocan las muestras.
- 5) Se procede a montar la platina en la cabina del horno.
- 6) Abrir la perilla del vacío y ajustar de nuevo la platina al horno.

- 7) Cerrar la perilla del vacío y abrir la perilla del Argón hasta que la aguja de la válvula de presión del horno marque una presión de 0 Pa.
- 8) Una vez cerrada la perilla de entrada de Argón, de nuevo se abre la perilla de vacío.
- 9) Repetir los puntos 7 y 8 las veces y tiempo recomendados.
- 10) En la última repetición del punto 7, abrir la perilla del Argón hasta que la válvula del horno marque una presión de -0.2 Pa.

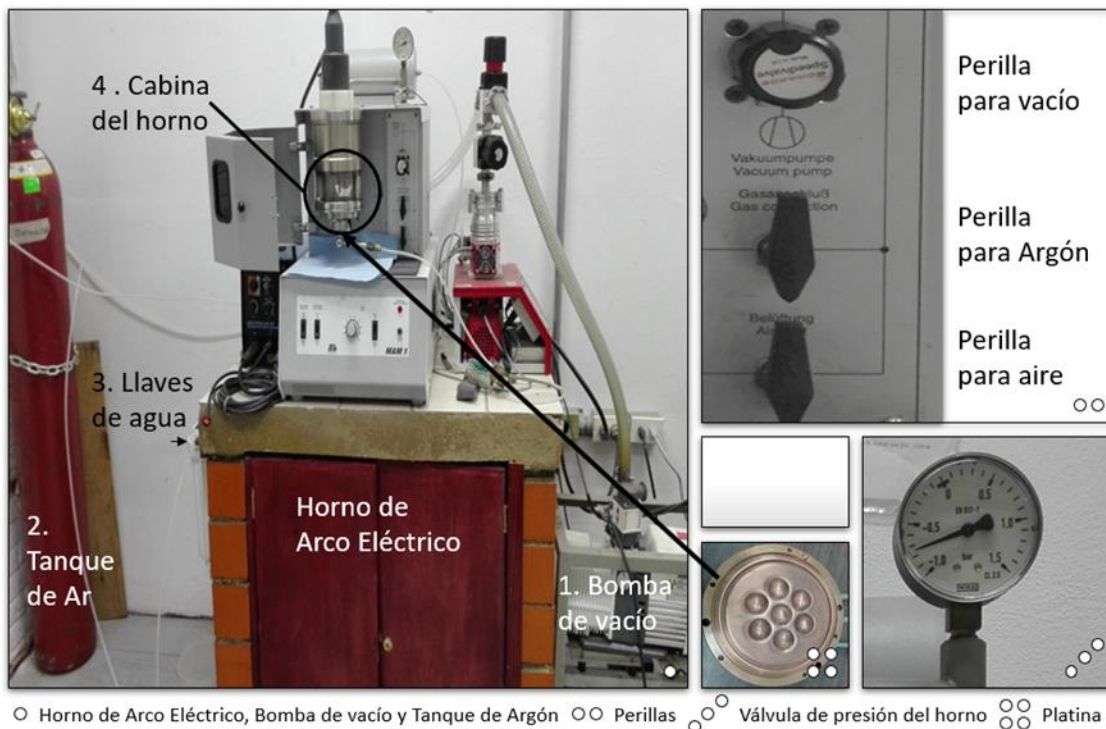


Figura 21. Sistema del HAE.

Las indicaciones del punto 7 y 8 de la preparación de HAE corresponden a lo que se conoce como *purga*, es decir, se deja haciendo vacío en la cabina del horno. Para este trabajo, se purgó 3 veces en intervalos de 3 h, aproximadamente, para asegurar mayor rendimiento de la fundición.

Al terminar de preparación del horno, se procede a hacer la fundición de las muestras.

Fundición en el Horno de Arco Eléctrico (HAE). Para fundir en el HAE se hace lo siguiente (Figura 22):

- 1) Poner la protección del horno con la que a través de ella se puede ver la fundición.
- 2) Encender fuente de poder y llevar el potenciostato hasta 50 A (flecha blanca).
- 3) Quitar la protección de la palanca con la que se manipula el electrodo. La palanca se localiza en la parte superior del horno.
- 4) Accionar el interruptor (botón rojo) del potenciostato para que el electrodo comience a generar el arco eléctrico.
- 5) Primero, se tiene que fundir el Ti de sacrificio (el botón del hueco central). Sólo entonces es cuando se puede proceder a realizar la fundición.
- 6) Fundir las muestras. Aquí, puede suministrarse más de 50 A si se desea. Regresar a 50 A antes de pasar a fundir otra muestra.
- 7) En caso de refundir una muestra, apagar el arco eléctrico y con cuidado, voltear el botón con ayuda de la punta del electrodo. Es importante mencionar que, para poder voltear el botón, se recomienda hacerlo cuando la platina se enfríe casi hasta temperatura ambiente.

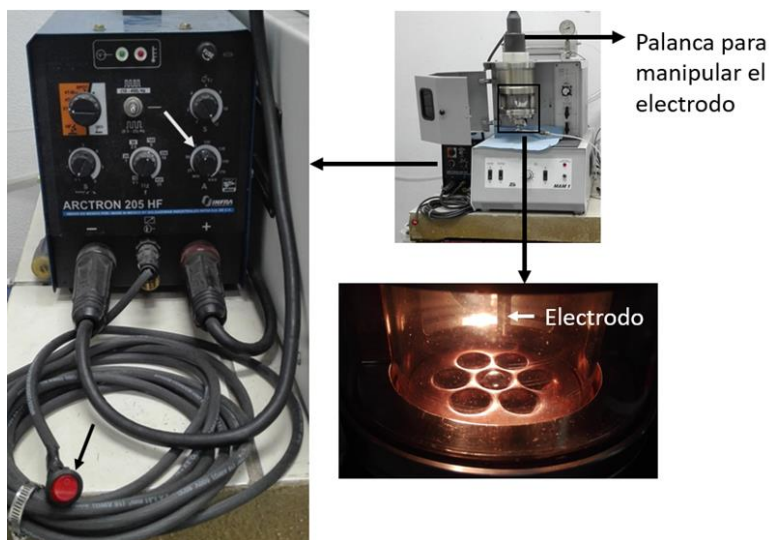


Figura 22. Fuente de poder, platina montada en el horno y palanca del electrodo.

Para este trabajo, los botones se refundieron entre 3 y 4 veces para intentar homogenizar la aleación. Se abría la perilla de vacío por si se hubiera formado algún compuesto en la atmósfera. Cuando la platina estaba fría, entonces se cerraba el vacío y se abría la perilla del Argón hasta una presión de -0.2 Pa (como se encontraba el horno inicialmente antes de fundir).

2.3. Láminas

Las aleaciones de diferente composición fueron laminadas en caliente a 1000°C para compensar el calor que se pierde cuando la muestra se pasa de la mufla a la laminadora y los rodillos de la laminadora. El número de pasos que sufrió la muestra fue dependiendo del espesor inicial para llegar a un espesor de 1 mm, aproximadamente.

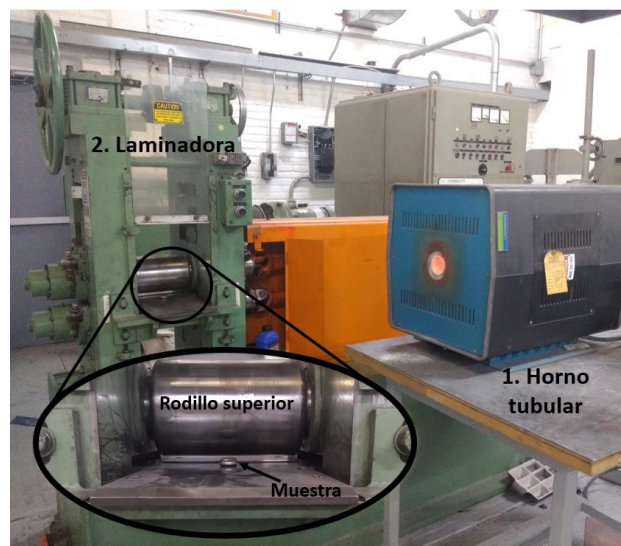


Figura 23. Equipo de laminación Chicago Gear D.O. James y Horno tubular LINDBERG Blue M.

Una vez que se tuvieron las muestras laminadas, se procedió a cortar probetas con un ancho alrededor de 2 mm y se sometieron a un tratamiento de betatizado, es decir, un tratamiento de temple a 950°C enfriado en agua hirviendo (aproximadamente 100°C).

2.3.1. Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido

Se cortó parte de los botones laminados (sobre el eje transversal), se montaron en resina epóxica y se le realizó una preparación metalográfica. La *Figura 24* muestra la cortadora utilizada. La microestructura también se reveló con la mezcla de 10 mL HF + 5 mL HNO₃+ 85 mL de agua destilada. Se utilizó el microscopio óptico con cámara (*Figura 15*) y un microscopio electrónico de barrido (*Figura 25*).



Figura 24. Cortadora modelo ISOMET 2000 de la marca BUEHLER. Disco de diamante marca LECO, modelo 801-136.

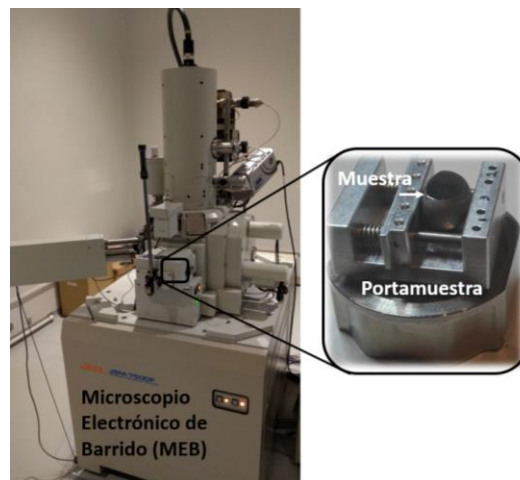


Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM-7600F.

2.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

Se cortaron pequeñas muestras de cada lámina, de entre 5 a 10 mg, y se etiquetaron. El equipo utilizado fue el mismo que el de la *Figura 16*. Esta prueba se corrió a una velocidad de 10°C/min en un ciclo:

$$T_{amb} \rightarrow 150\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -50\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 150\text{ }^{\circ}\text{C}$$

2.3.3. Difracción de Rayos X

La preparación de las muestras consistió en cortar varias láminas de manera que cada composición pudiera cubrir un área de 1 cm², aproximadamente. Las láminas cortadas se pegaron con cinta doble tapa a un portaobjetos. Abajo se muestra el equipo utilizado, el acercamiento que se señala es donde se coloca la muestra.



Figura 26. Difractómetro de Rayos X de la marca SIEMENS modelo D5000.

2.3.4. Prueba de tensión

Para las diferentes composiciones se realizaron pruebas hasta la ruptura del material. Se midió con un vernier el ancho y espesor a cada una de las probetas a ensayar. La prueba se corrió a una velocidad de cabezal de 5 mm/min.

Capítulo 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se describirán y explicarán los resultados obtenidos en cada una de las pruebas realizadas a los arcos Ni Ti, las fundiciones de NiTi y láminas NiTi. Además, se mostrarán algunos cálculos realizados durante la experimentación.

3.1. Arcos NiTi

3.1.1. Censo

La información obtenida de los cinco depósitos dentales consultados, los comerciantes mencionaron que la venta de arcos NiTi se da por:

- El calibre (redondo, cuadrado o rectangular)
- Forma del arco
- Tipo de arco
- El costo

Sin embargo, la variable por la que, generalmente, se realiza la compra es por el costo del arco considerando los requerimientos del cliente. Entonces, en un depósito dental de los cinco consultados, se adquirieron dos juegos de arcos, el de mayor y menor costo con los que contaba dicho depósito dental. El de mayor costo es de la marca American Orthodontics (AO) y la de menor costo es de la marca ATK (*Figura 27*).



Figura 27. Presentación comercial de los arcos NiTi a la izquierda de la imagen y los arcos NiTi adquiridos a la derecha de la imagen. En la parte superior de la imagen se encuentran los arcos de la marca American Orthodontics (0.018x0.025 in) y en la parte inferior los arcos de la marca ATK (0.017x0.025 in).

Aparentemente, la marca no es un factor importante al momento de adquirir arcos NiTi para ortodoncia. Parece que se confía en que los arcos NiTi son iguales, sin importar si la marca es reconocida o no. Esto puede confirmarse dado que el empaque de procedencia de los arcos NiTi de la marca ATK no cuenta con algún dato propio del fabricante. En cambio, el empaque de la marca AO sí cuenta con una página de internet.

3.1.2. Fluorescencia de Rayos X

En esta prueba se obtuvo la composición de la zona curva y la parte recta de los arcos (*Figura 28*). El espectrómetro detectó otros elementos además del Ni y Ti. Sin embargo, por practicidad, no se tomarán en cuenta debido a que su presencia era menor al 1% de la composición total, excepto por el P que iba de 1 a 1.5%.

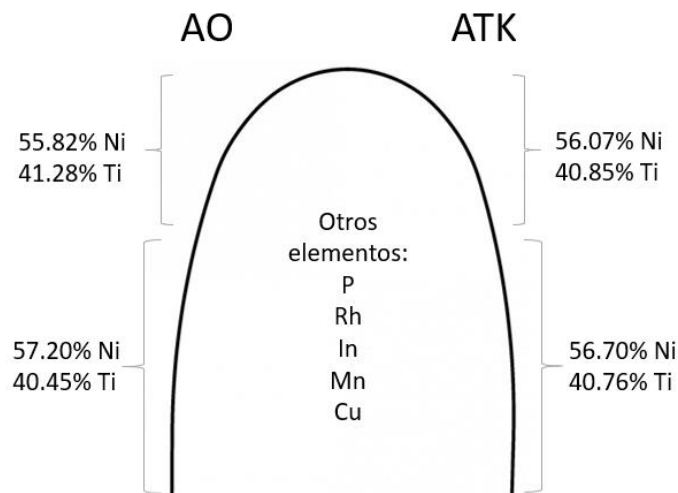


Figura 28. Composiciones promedio por zona y marca, además, otros elementos detectados por ambos arcos.

En la *Tabla 3* se muestran las composiciones promedio de Ni y Ti.

Tabla 3. Composición promedio de los arcos.

Marca	Zona	%Ni	%Ti	Suma (%)
AO	Centro	55.82	41.28	97.10
	Punta	57.20	40.45	97.66
ATK	Centro	56.07	40.85	96.92
	Punta	56.70	40.76	97.46
Promedio		56.45	40.84	97.28

Estos valores de porcentaje pueden localizarse en un diagrama de fases Ni- Ti, tal como se muestra a continuación en la *Figura 29*:

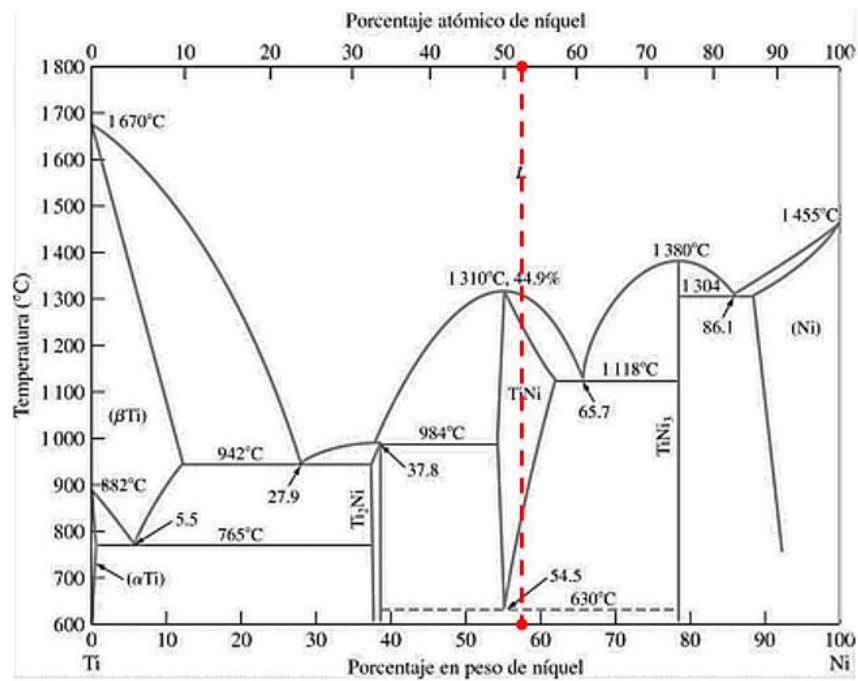


Figura 29. Línea punteada señala el por ciento en peso y atómico de los arcos NiTi.

Con el diagrama de fases se puede determinar la ruta de enfriamiento de la aleación de los arcos NiTi, por lo que suceden las siguientes reacciones:



Por lo tanto, se espera que en la prueba de calorimetría diferencial de barrido las temperaturas de transición de fase sean las mismas, aproximadamente, para las dos marcas en cualquiera de las dos zonas. También, se espera que en las imágenes de los arcos en Microscopía Óptica se observe una matriz TiNi posiblemente con precipitados TiNi₃ en caso de que el arco NiTi haya sido resultado de un tratamiento térmico de recocido a 630 °C y templado a temperatura ambiente. O en caso de que el arco NiTi haya sido recocido a 980±10 °C y templado a temperatura ambiente, entonces se esperaría una matriz NiTi.

3.1.3. Calorimetría Diferencial de Barrido

En esta prueba se obtuvo información acerca de la temperatura crítica en la que existe un cambio de fase para las zonas curvas y rectas de los arcos NiTi.

En la *Figura 30 a)* se nota un ligero desfase en las temperaturas M50 de ambas zonas, curva y recta; lo mismo sucede para las temperaturas A50. En la *Figura 30 b)*, el desfase de las temperaturas A50 y M50, en ambas zonas, es pronunciado. El desfase de estas temperaturas refleja que el material de la marca AO existe una microestructura más homogénea. Por lo tanto, el material de la marca ATK es evidente la microestructura no homogénea. La homogeneidad del arco de AO se debe a un mejor cuidado o control en el proceso de extrusión, trefilado, recocido y al momento de darle forma de arco al alambre. La homogeneidad permite mayor vida útil del arco porque permite mayor número de veces para ser deformado, además de que está menos propenso a la corrosión. Sin embargo, mientras más

veces sea deformado el arco, habrá más esfuerzos en él porque la recuperación de un material deformado no siempre será del 100%, entonces el arco estará cada vez más propenso a la corrosión. Esto es importante mencionar porque la corrosión de los arcos NiTi es la falla más común, específicamente en la zona curva del arco.

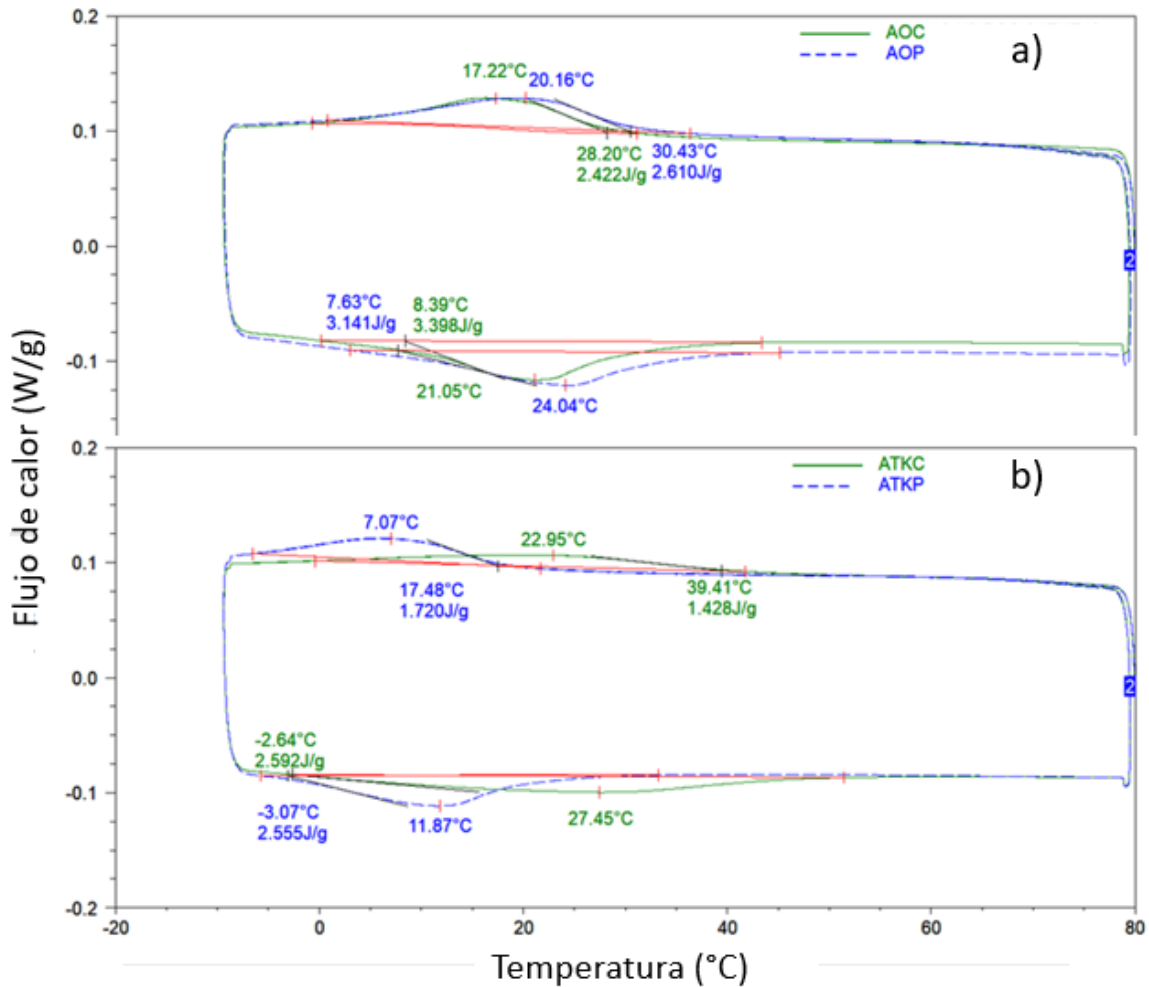


Figura 30. Gráficas de Calorimetría Diferencial de Barrido a) marca AO y b) marca ATK. Los ciclos verdes representan la zona curva del arco y los ciclos azules representan la zona recta del arco.

En la *Tabla 4* se resumen los datos de la *Figura 30*. Los valores de entalpía los da el programa calculando el área bajo la curva (las líneas rojas en la *Figura 30*), por

lo tanto, la entalpía es el área bajo la curva. La temperatura M50 y A50 son las temperaturas a las cuales se encuentran transformada al 50% la fase martensítica y austenítica, respectivamente. Las temperaturas As es la temperatura en la que inicia la transformación austenítica; y la temperatura Ms es la temperatura en la que inicia la transformación martensítica.

Tabla 4. Resumen de datos de los termogramas (DSC).

Marca	Zona	Entalpía M (J/g)	Entalpía A (J/g)	M50 (°C)	A50 (°C)	Ms (°C)	As (°C)	Histéresis
AO	Curva	2.42	3.39	17.22	21.05	28.2	8.39	3.83
	Recta	2.61	3.14	20.16	24.04	30.43	7.63	3.88
ATK	Curva	1.42	2.59	22.95	27.45	39.41	-2.64	4.5
	Recta	1.72	2.55	7.07	11.87	17.48	-3.07	4.8

La entalpía M es menor en la zona curva que para la zona recta, para ambas marcas. Esto quiere decir que en la zona curva hay más esfuerzos residuales que en la zona recta por la evidente deformación. Y la entalpía de A confirma esto último, en ambas marcas se requiere alrededor de 1 J/g más para regresar a la estructura austenítica, la zona curva necesita más energía que la zona recta para el cambio de estructura.

En la marca AO, la temperatura A50 en la zona curva es menor a la de la recta; y en la marca ATK, la temperatura A50 en la zona curva es mayor a la de la recta. Por lo que en el recocido de la marca AO logra homogenizar la microestructura de la zona curva como la de la zona recta del arco. El tratamiento de recocido de la marca ATK quizá sólo quede hasta el proceso de trefilado debido a la gran diferencia entre las temperaturas A50 de ambas zonas.

La histéresis es la diferencia entre M50 y A50. El valor de la histéresis de la marca AO es prácticamente la misma, además de que es menor a la de la marca ATK por 1 unidad, por lo que confirma mayor homogeneidad del material.

3.1.4. Microscopia Óptica

Las imágenes de los arcos, debido a las limitaciones de iluminación del microscopio disponible, únicamente se tomaron fotos a 500 aumentos, ya que a 1000 aumentos (que es la capacidad máxima del microscopio utilizado) la imagen era muy oscura y a aumentos menores al 500 sólo eran apreciables puntos y líneas en las secciones transversal y longitudinal, respectivamente.

En la *Figura 31* y *Figura 32* el círculo señala un grano en fase martensítica y las flechas señalan el grano alargado cortado transversal y longitudinalmente.

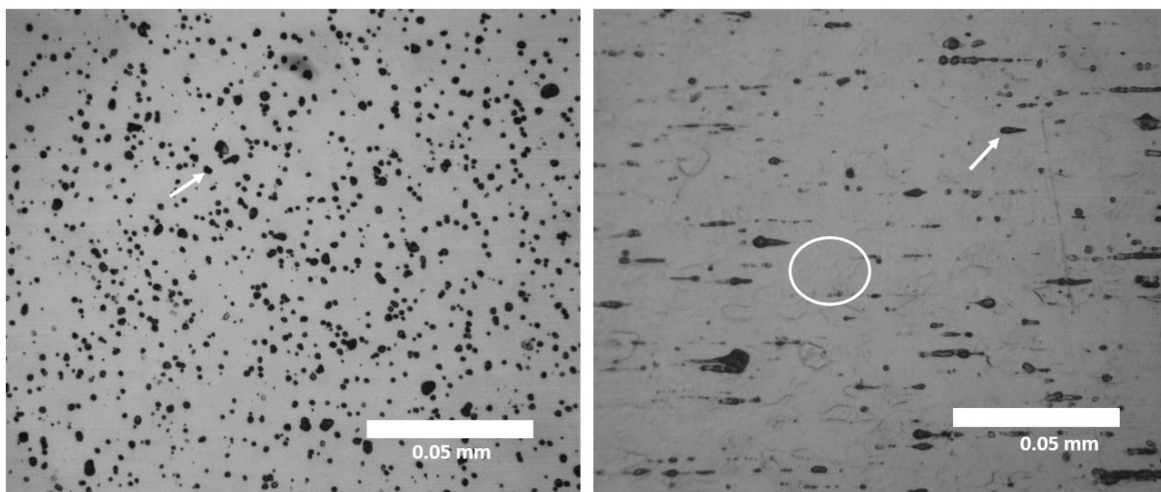


Figura 31. Metalografía de arcos NiTi marca AO, a 500 aumentos: sección transversal (izquierda) y sección longitudinal (derecha). Ataque con HF+ HNO₃+ agua destilada.

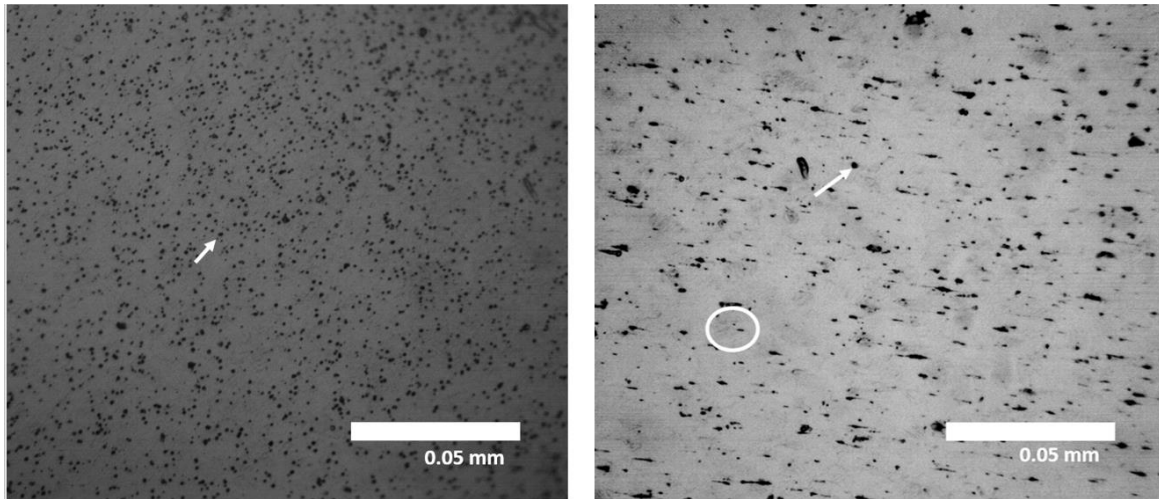


Figura 32. Metalografía de arcos NiTi marca ATK, a 500 aumentos: sección transversal (izquierda) y longitudinal (derecha). Ataque con $HF + HNO_3 +$ agua destilada.

Para ambas marcas, apenas son distinguibles los granos equiaxiales en fase austenita, señal de que los arcos pasan por un tratamiento térmico de recocido durante su proceso de extrusión y trefilado. En la sección transversal, posiblemente, los puntos negros que están distribuidos homogéneamente se tratan de un intermetálico, así como las líneas negras en la sección longitudinal. En la sección longitudinal se ven como líneas por la evidente deformación unidireccional, esto puede confirmarse al observar una dirección preferencial.

Comparando las marcas, las martensitas que abarcan mayor área son las de la marca AO. Por otro lado, los granos están mejor definidos y son más grandes, específicamente, los granos de AO tienen una longitud de 0.02 mm y los de ATK son de 0.01 mm. Se sabe que la aleación equimolar NiTi es el principal componente de los arcos. Por lo tanto, la matriz claramente es fase NiTi (Austenítica). Pudiese ser que las líneas negras sean la fase de alguno de los dos intermetálicos más próximos a la fase NiTi en el diagrama de fases NiTi, $TiNi_3$ y Ti_2Ni . Las líneas negras en la marca AO, en el corte transversal, son más gruesas, más largas y están más

separadas entre sí. En cambio, las líneas en la marca ATK son más delgadas, cortas y algunas son tan cortas que parecieran puntos. Lo cual pudiera relacionarse con los resultados de Calorimetría, la curva de calorimetría de la marca ATK mostró que tenía más esfuerzos retenidos.

3.1.5. Prueba de tensión

Las curvas presentadas en la *Figura 33* se obtuvieron con secciones de la parte recta y curva de los arcos. La curva AO que se presenta es de la parte recta del arco; y de ATK es la parte curva del arco.

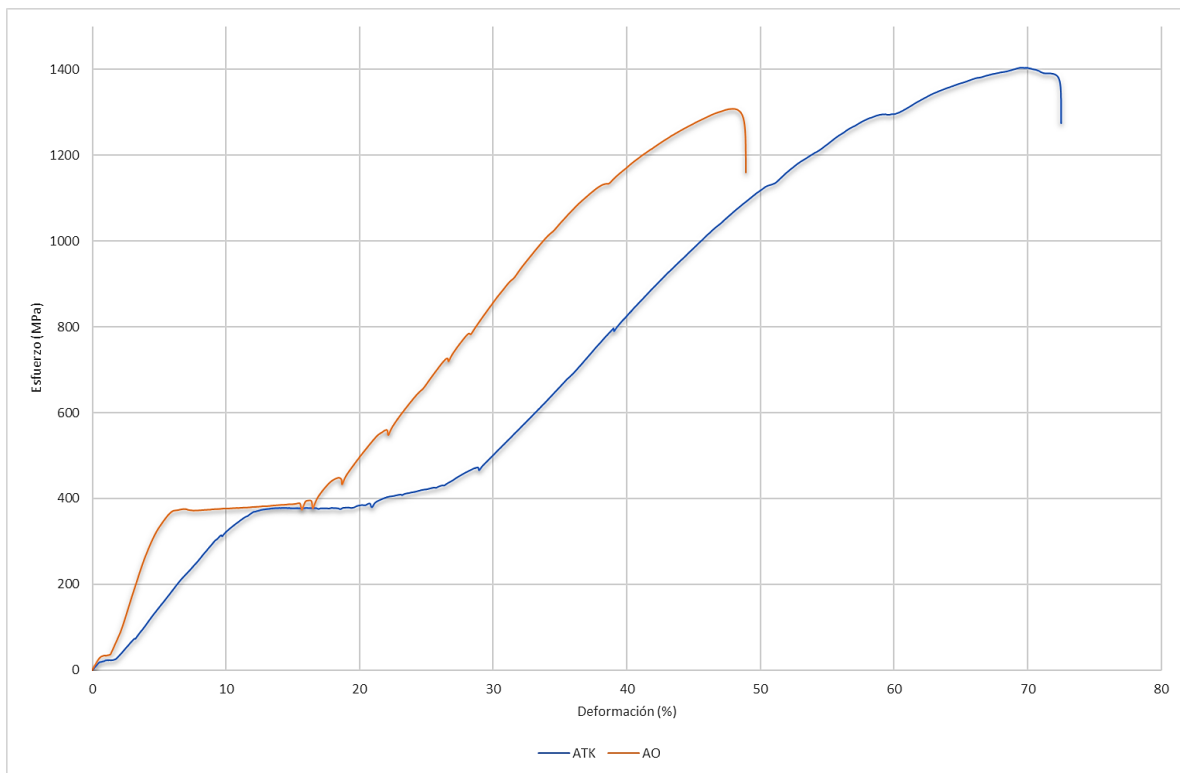


Figura 33. Curva Esfuerzo-Deformación de arcos AO y ATK.

De la *Figura 33* se puede decir que el material de ambas marcas se comporta de manera similar, porque cerca del punto de origen hay un intervalo de deformación

en donde el esfuerzo es constante; más adelante, hay otro intervalo con esfuerzo constante antes de llegar a los 400 MPa; de ahí, el esfuerzo va aumentando conforme a la deformación hasta el punto de ruptura. Por lo tanto, se habla de tres diferentes pendientes. La primera pendiente posiblemente sea porque hay un reajuste en la microestructura. Ahora, la zona constante antes de los 400MPa es más prolongada en AO y comienza a una deformación más temprana, este esfuerzo constante se debe a que hay una transformación de austenita a martensita. La curva AO (naranja) tiene un módulo de elasticidad más alto que la curva ATK (azul), posiblemente se deba a que el material AO tenga menor presencia de la fase austenita. Esto último se sustenta con el hecho de que, en la Tabla 5, la curva AO tiene un módulo de elasticidad más alto que la curva ATK; y revisando el DSC (termograma AOP y ATKC, *página 37*) de ambas marcas, a temperatura ambiente (20 °C, aprox.), el material se encuentra a una temperatura a la cual aún no se llega al 50% de austenita.

Tabla 5. Datos de curvas Esfuerzo-Deformación de arcos AO y ATK.

Marca	Módulo E (MPa)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	$\delta_{\text{máx.}}$ (%)
AO	87.087	1308.268	48.905
ATK	38.214	1403.851	72.506

Analizando los valores de $\sigma_{\text{máx}}$ y $\delta_{\text{máx}}$ (*Tabla 5*), la curva ATK tiene un esfuerzo máximo más alto que AO y resiste mayor deformación. El hecho que el $\sigma_{\text{máx}}$ de ATK sea más alto posiblemente sea porque el material presenta mayor número de inclusiones, como se observó en la microestructura. En cuanto a la $\delta_{\text{máx}}$, también es debido a que hay menor presencia de la fase martensita, como se vio en la metalografía, los granos en el material del arco ATK son más pequeños y apenas son distinguibles los granos de martensita, por lo tanto, como los granos de austenita son “redondos”, al haber mayor área de austenita, esto se traduce en mayor posibilidad de deformación.

3.2. Fundición y laminación de aleaciones NiTi

En un primer intento por hacer las aleaciones, el cálculo de cada elemento se hizo partiendo de un volumen esférico con diámetro de 1.5 cm. Se hicieron tres botones con tres diferentes composiciones, es decir, tres botones para una composición antes de la fase equimolar, tres botones de composición equimolar y tres botones pasando la fase equimolar. Con los tres botones de cada composición se unieron fundiéndolos de nuevo en un HAE de mayor capacidad con la finalidad de tener más material de trabajo. La *Tabla 6* muestra el cálculo para un botón antes de unirlo a la fundición más grande; también, se muestran los pesos acumulados por composición.

Tabla 6. Cálculo de primer intento de fundición.

Titanio	Níquel
Porcentaje en arco (%)	
40.84	56.45
Densidad (g/cm³)	
4.506	8.903
Peso teórico (g)	
$1.767 \text{ cm}^3 \left(\frac{45}{100}\right) \left(\frac{4.506g}{\text{cm}^3}\right) = 3.583 \text{ g}$	$1.767 \text{ cm}^3 \left(\frac{55}{100}\right) \left(\frac{8.903g}{\text{cm}^3}\right) = 8.649 \text{ g}$
Peso experimental (g)	
12.581	22.708
10.818	26.04
9.024	25.86

Antes de laminar, se verificó el rendimiento de las aleaciones con la *Ecuación 1*. Los rendimientos se presentan en la *Tabla 7*. Se calculó el rendimiento para saber si hubo pérdida de material durante la fundición o ver que no haya habido contaminación de la aleación durante la fundición.

Ecuación 1

$$\%rendimiento = \frac{(\text{peso experimental})(100\%)}{\text{peso teórico}}$$

Tabla 7. Rendimiento de fundiciones.

Fundición	Peso teórico (g)	Peso experimental (g)	Rendimiento (%)
f6	35.289	35.288	99.997
f7	36.858	36.855	99.991
f8	34.884	34.882	99.994

El rendimiento de las fundiciones se atribuye al tiempo de vacío. Mientras mayor sea el tiempo vacío, mayor rendimiento tendrá la fundición. Esto también puede verse en el aspecto final del botón, éste es más liso y con cierto brillo en su superficie expuesta cuando existe un tiempo de vacío, aproximadamente, de unas 7-8 h totales con 2 purgas (primer y segunda purga con 3h de vacío). En cambio, cuando se deja 2 h totales con 4 purgas, el aspecto final del botón es opaco y pareciera en algunos casos “quemado”. El aspecto de botones con diferente tiempo de vacío se muestra en la *Figura 34*.

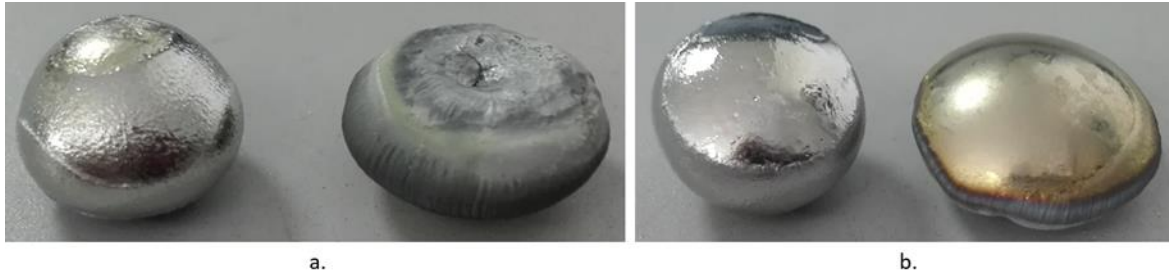


Figura 34. Botón con diferente tiempo de vacío. El botón derecho en (a) y (b) con 6 h de vacío en intervalos de 2 h; y el botón izquierdo en (a) y (b) con 2 h de vacío en intervalos de 15 min.

En la *Figura 35*, el aspecto de las fundiciones hace evidente que se tienen diferentes composiciones y que son soluciones homogéneas. En f1 no se aprecia lo que podría ser una estructura martensítica como en f2, en esta última es apreciable a simple vista. En f3 se aprecian una posible estructura de granos equiaxiales rodeados por martensita.



Figura 35. Aspecto de f1, f2 y f3 (de izquierda a derecha).

Antes de intentar laminar las fundiciones, se hizo lectura de la composición con FRX. Se realizaron cuatro lecturas en las fundiciones y se promediaron. Entonces, se localizaron las composiciones de las tres aleaciones en el diagrama de fases NiTi respecto a la composición de los arcos NiTi (*Figura 36, Tabla 8*).

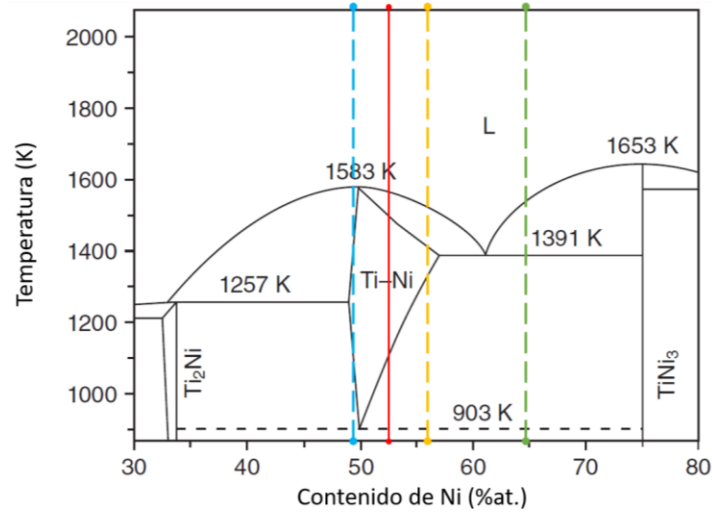


Figura 36. Composición de fundición NiTi f1 (línea amarilla), f2 (línea azul) y f3 (línea verde) respecto a la composición de los arcos NiTi (línea roja). (24)

Tabla 8. Composición de aleaciones fabricadas.

Aleación	f1		f2		f3	
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
%Peso	52.315	44.355	60.6325	36.55	68.335	30.18
%Atómico	49.029	50.97	57.497	42.502	64.88	35.12

Según las composiciones, f1 y f3 era de esperarse que no pudieran laminarse, por lo tanto, la única aleación que hubiese podido laminarse era f2. Sin embargo, cuando se intentó laminar, las tres muestras se fracturaron a la primera laminación a pesar de que la laminación se realizó en caliente a 1150 °C (Figura 37).



Figura 37. Aspecto de f1, f2 y f3 después de la primera laminación.

El estudio de las muestras f1, f2 y f3, para este trabajo, quedó hasta la técnica FRX debido a que las aleaciones no cumplieron el objetivo de laminación.

3.3. Láminas

Dado que las primeras fundiciones resultaron fallidas para el objetivo del presente trabajo, se hizo un segundo intento.

Esta vez se calculó el peso teórico de cada elemento teniendo como base de cálculo el peso que se tenía de Titanio (recordar que las esponjas de titanio deben fundirse para poder hacer la aleación).

En la *Tabla 9* se muestra un ejemplo del cálculo del peso requerido de Ni respecto al Ti fundido.

Las aleaciones fabricadas pretenden tener diferente porcentaje atómico de Ni, partiendo de 49% hasta 54% (*Figura 38*).

Tabla 9. Peso teórico y experimental de Ni y Ti.

Titanio		Níquel	
Porcentaje en arco (%)			
40.84		56.45	
Peso atómico (g/mol)			
47.867		58.693	
Peso teórico (g)			
<p>Se tiene 1.254 g Ti, lo cual corresponde al 52% atómico Níquel o 49% atómico Ti...</p> $1254 \text{ g Ti} \left(\frac{1 \text{ mol Ti}}{47.867 \text{ g Ti}} \right) \left(\frac{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos Ti}}{1 \text{ mol Ti}} \right) = 1.577 \times 10^{22} \text{ átomos Ti}$ $1.577 \times 10^{22} \text{ átomos Ti} \left(\frac{100}{48} \right) = 3.287 \times 10^{22} \text{ átomos aleación}$ $3.287 \times 10^{22} \text{ átomos aleación} - 1.577 \times 10^{22} \text{ átomos Ti} = 1.71 \times 10^{22} \text{ átomos Ni}$ $1.71 \times 10^{22} \text{ átomos Ni} \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{6.023 \times 10^{22} \text{ átomos Ni}} \right) \left(\frac{58.693 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right) = 1.666 \text{ g Ni}$			
Peso experimental (g)			
2.107	<i>f4- 49% at. Ni</i>	2.498	
1.151	<i>f5- 50% at. Ni</i>	1.448	
1.254	<i>f6- 52% at. Ni</i>	1.663	
1.390	<i>f7- 53% at. Ni</i>	1.943	
0.973	<i>f8- 54% at. Ni</i>	1.417	



Figura 38. Fundiciones f4 a f8 (49% a 54% at. Ni), vista superior.

En la *Figura 39*, las fundiciones f4, f5, f6 y f7 están completas y no se nota alguna fisura en la superficie ni en las orillas. Únicamente f8 está incompleta porque en la última laminación se fracturó, posiblemente por la aparición de fases intermetálicas debido a su composición química.



Figura 39. Láminas de fundiciones f4 a f8 (49% a 54% at. Ni), vista superior.

La laminación de f4 a f8 se realizó en caliente, a 1000°C para compensar el enfriamiento del material en el traslado del horno tubular a la laminadora, por el contacto con las pinzas (para sujetar la muestra en el traslado) y los rodillos de la laminadora. Entre cada laminación, eran 10 min de calentamiento en el horno y una reducción del espacio entre rodillos de 1 a 2 mm (*Tabla 10*).

Tabla 10. Espesor de fundiciones antes y después de la laminación en caliente.

Espesor	f4	f5	f6	f7	f8
Inicial (mm)	9.74	8.14	9.13	8.89	7.74
Final (mm)	1.34	1.24	1.32	1.20	1.28

Las láminas se cortaron según la prueba a realizar. (Recordar que después de haber cortado se sometieron a un tratamiento de betatizado.) La *Figura 40* muestra su preparación.

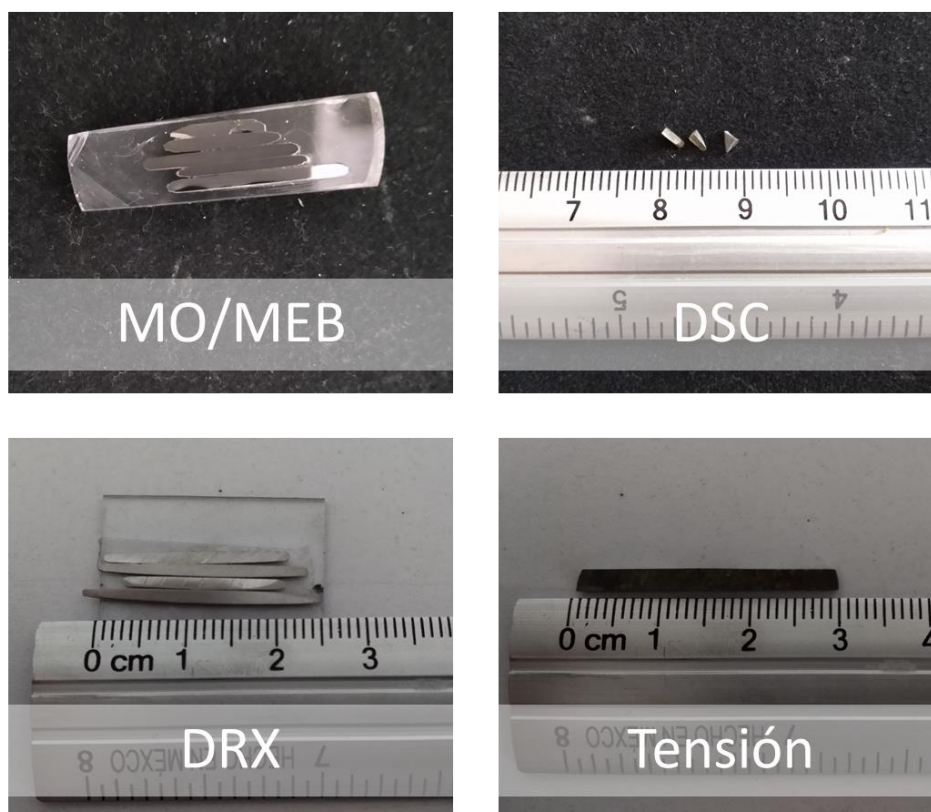


Figura 40. Muestras de láminas para cada prueba.

3.3.1. MO y MEB

La microscopía óptica se utilizó para resaltar la importancia del tratamiento térmico de temple para que el material tenga la característica de memoria de forma. La primera imagen que se muestra es mediante microscopía óptica, se trata de un botón obtenido de la fundición.

En la *Figura 41* se observa la estructura típica de una colada. En la parte (a), la nucleación se da en forma dendrítica y el líquido limita las dendritas en granos equiaxiales. En la parte (b), se notan “estrías” a lo largo de los granos columnares, estas estrías son los brazos principales de varias dendritas orientadas en el sentido contrario al flujo del calor. Es decir, el flujo de calor está hacia la zona fría (zona en contacto con la platina de cobre del horno), (c). La zona fría de esta aleación se observa al extremo inferior de la parte (c) como una estrecha alineación de granos equiaxiales. Estos últimos granos cada vez se van alargando para formar los granos columnares.



Figura 41. Metalografía del corte transversal de un botón salido de fundición.

A continuación, la *Figura 42* presenta imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de cada una de las láminas. A estas imágenes se les hicieron análisis puntuales, como fue el caso específico de la lámina f8 porque presentó precipitados en su microestructura.

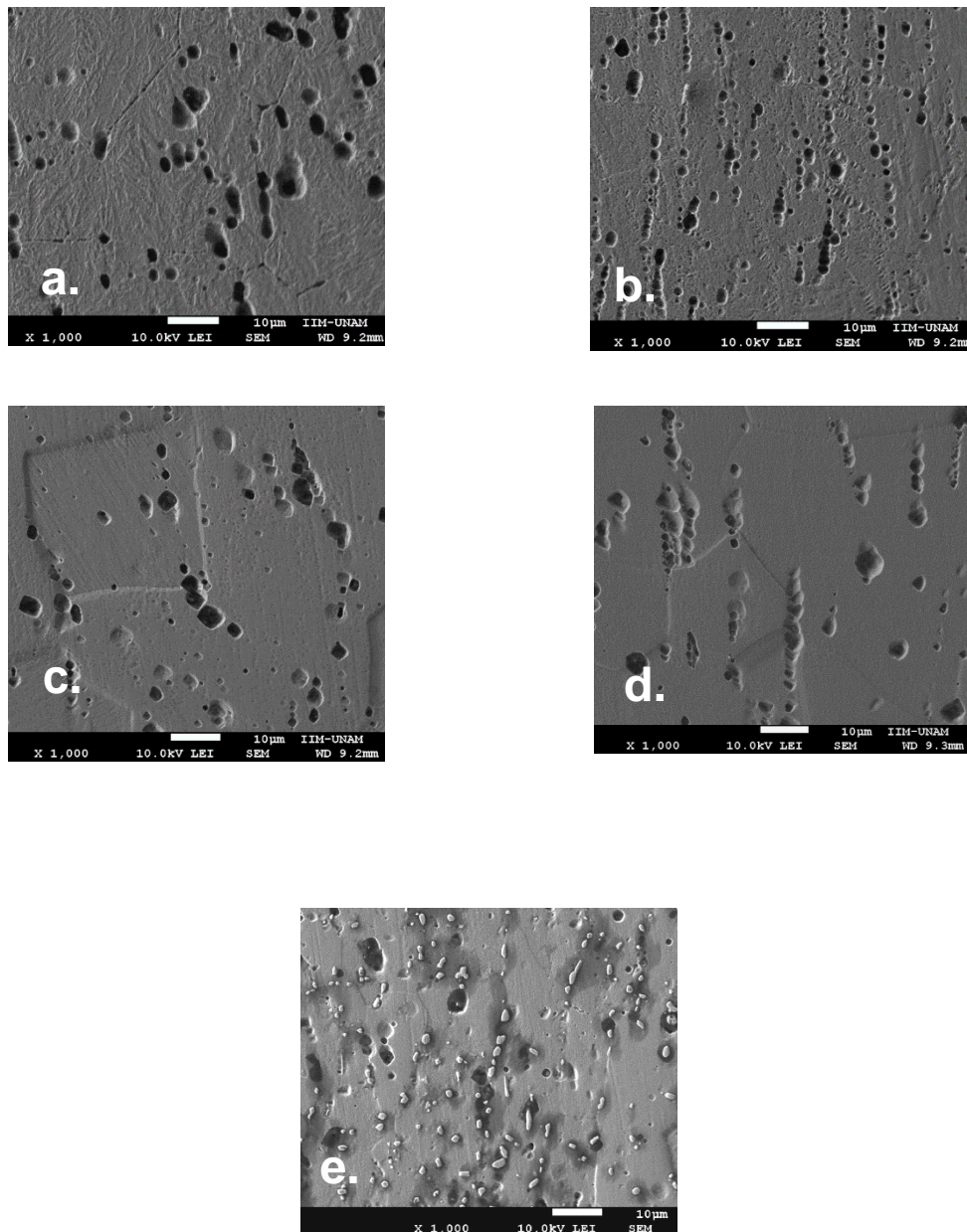


Figura 42. Metalografías: (a.) f4, 49% at. Ni; (b.) f5, 50% at. Ni; (c.) f6, 52% at. Ni; (d.) f7, 53% at. Ni; (e.) f8, 54% at. Ni.

En la *Figura 42*, en la lámina f4 se observa la presencia de la fase martensita. En la lámina f5 hay menor presencia de la fase martensita, los relieves que denotan la martensita abarcan menor área y están más separadas entre sí, en comparación con f4. En f6 y f7 la microestructura es austenítica.

La lámina f8 también tiene una microestructura austenítica, pero con la formación de precipitados de $TiNi_3$. Se habla de $TiNi_3$ porque, en el análisis puntual de los precipitados, resulta una composición de 64.64 al 65.33% at. Ni y 34.67 al 35.36% at. Ti. Si se analiza con el diagrama de fases NiTi, dicha composición resulta en una mezcla de $TiNi+TiNi_3$.

Cabe mencionar que todas las imágenes presentan picaduras y esto se debe a que las láminas se sobreatacaron ya que unas láminas de atacaron antes que otras, como fue el caso de f4 y f5, por eso tienen picaduras más grandes y en mayor cantidad. Se concluye que son picaduras debido a que en los análisis puntuales estos presentan la misma composición que el análisis superficial del área seleccionada.

La composición resultante del análisis superficial de todas las láminas se encuentra entre el 58 al 68% at. Ni, por lo que se optó a no tomarlas en cuenta como resultados aceptables porque de haber sido el caso, las fundiciones no se hubieran podido laminar, como fue el caso de f1, f2 y f3 que incluso estas tres fundiciones se laminaron a una temperatura mayor a 1000 °C.

3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

A continuación, en la *Figura 43*, se presentan los termogramas de las muestras con el 49 y 50% at. Ni; y se presenta la *Tabla 11* con temperaturas y entalpías obtenidos de los termogramas. En la *Figura 44* se observan las muestras de composición al 52, 53 y 54% at. Ni.

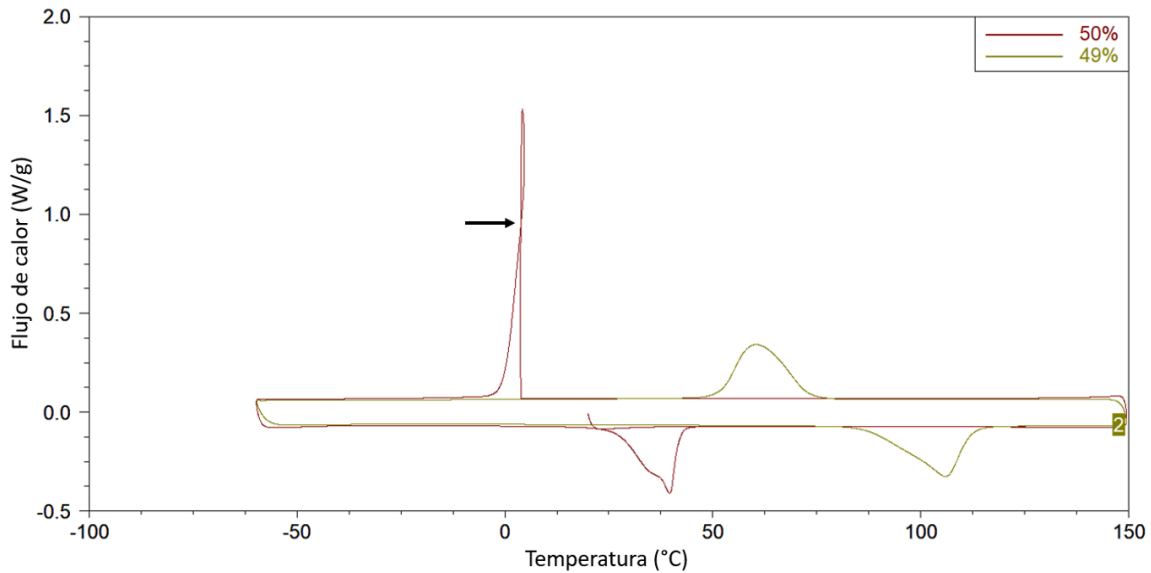


Figura 43. Termograma de láminas f4 (49% at. Ni) y f5 (50% at. Ni).

Analizando cualitativamente los termogramas de la *Figura 43*, hay un desfase considerable entre los picos de las dos composiciones, lo que hace evidente que las dos composiciones son diferentes. El desfase (56.12 °C para M50 y 66.41 °C para A50) indica que a mayor cantidad de Ni en la aleación, las temperaturas de transformación Martensita/Austenita tienden a temperaturas más bajas. Los picos de la lámina al 50% at. Ni son más agudos, angostos en su base y están más cercanos a la temperatura ambiente. Mientras que los picos de la lámina al 49% at. Ni son menos agudos, más anchos y están alrededor de los 75°C.

El termograma al 50% se destaca por la forma de los picos, sobre todo su transformación martensítica, específicamente, el punto que señala la flecha, hay un cruce de mediciones a esa temperatura. Ese cruce de mediciones se debe a que la transformación martensítica fue tan rápida que el equipo no alcanzó a detectarlo. En cuanto a su transformación austenítica, hay un cambio de pendiente antes de A50, posiblemente se deba a que el equipo todavía se encontraba estabilizando la temperatura.

La *Tabla 11* recaba los datos de DSC de las láminas. La entalpía M es mayor a la entalpía A, eso quiere decir que la martensita necesita más energía para transformar y comparando f4 y f5, la lámina f4 necesita más energía para llevar a cabo las transformaciones de fase, que oscilan alrededor de los 75 °C.

Tabla 11. Resumen de datos DSC de láminas f4 y f5.

f	Entalpía M (J/g)	Entalpía A (J/g)	Ms (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Af (°C)	M50 (°C)	A50 (°C)	Histéresis
f4	23.15	21.88	73.3	51.15	90.26	112.8	60.38	106.05	45.67
f5	17.55	17.01	4.26	1.58	31.74	40.87	4.26	39.64	35.38

Ms con Mf denotan cuan “larga” es la transformación martensítica. La transformación en f4 requiere de más grados de temperatura para poder completarse. Lo mismo sucede con As y Af.

Como se describió en el apartado de los arcos (*página 36*), M50 y A50 determinan a qué temperatura el material se encuentra al 50% de transformación martensítica y austenítica, respectivamente; y la histéresis térmica. La histéresis en ambas láminas es casi 10 veces la histéresis de los arcos.

En la *Figura 44* están los termogramas de las láminas a 52, 53 y 54% at. Ni y ninguna de las tres láminas presentó transformaciones M/A. Posiblemente, corriendo el experimento a temperaturas más bajas se hubiese podido observar más, siguiendo la idea que se mencionó anteriormente (mayor %Ni implica transformaciones a menor temperatura), haciendo la aclaración de que el porcentaje de Ni se encuentra en la fase equimolar del diagrama de fases NiTi, 49.5 a 57% at. Ni.

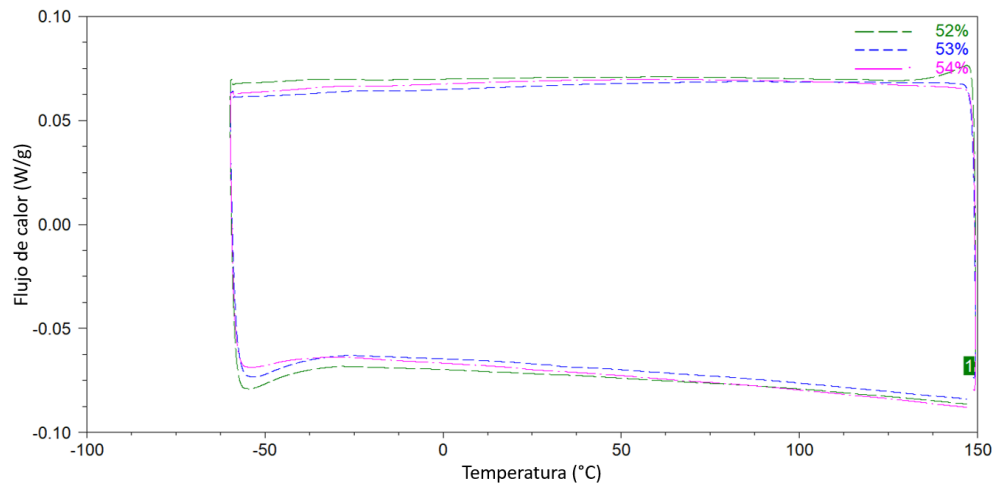


Figura 44. DSC de láminas f6, f7 y f8.

Utilizando la representación gráfica de la relación Temperatura A_s/A_f contra % at. Ni del autor Yamauchi, se tomaron las temperaturas A_s experimentales de los arcos y láminas de este trabajo para conocer un valor más específico de la composición de estos. De acuerdo a la gráfica de la *Figura 45*, la composición de f4, f5 y los arcos comerciales probados se muestran en la *Tabla 12*:

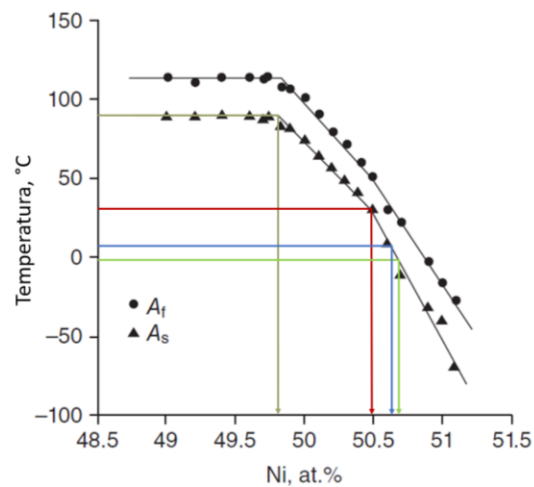


Figura 45. Relación temperatura A_s contra %at. Ni de láminas y arcos. Lámina f4 (verde olivo), f5 (rojo), arco AO (azul) y arco ATK (verde). (24)

Tabla 12. Composición de láminas f4 y f5; arcos AO y ATK. Basado en la relación gráfica de Yamauchi.

Muestra	f4	f5	AO	ATK
% at. Ni	48.75- 49.81	50.47	50.62	50.67

Las composiciones presentadas son respecto a la temperatura A_s . La composición de la lámina f4 no está especificada como las otras porque su temperatura A_s abarca el intervalo señalado.

3.3.3. Difracción de Rayos X

A continuación, la *Figura 46* muestra los difractogramas de las láminas f4 a f8. Esta prueba se realizó con el fin de conocer las fases presentes. La base de datos del equipo solo detectó la fase equimolar NiTi, el compuesto intermetálico Ni₂Ti y Ni₄Ti₃.

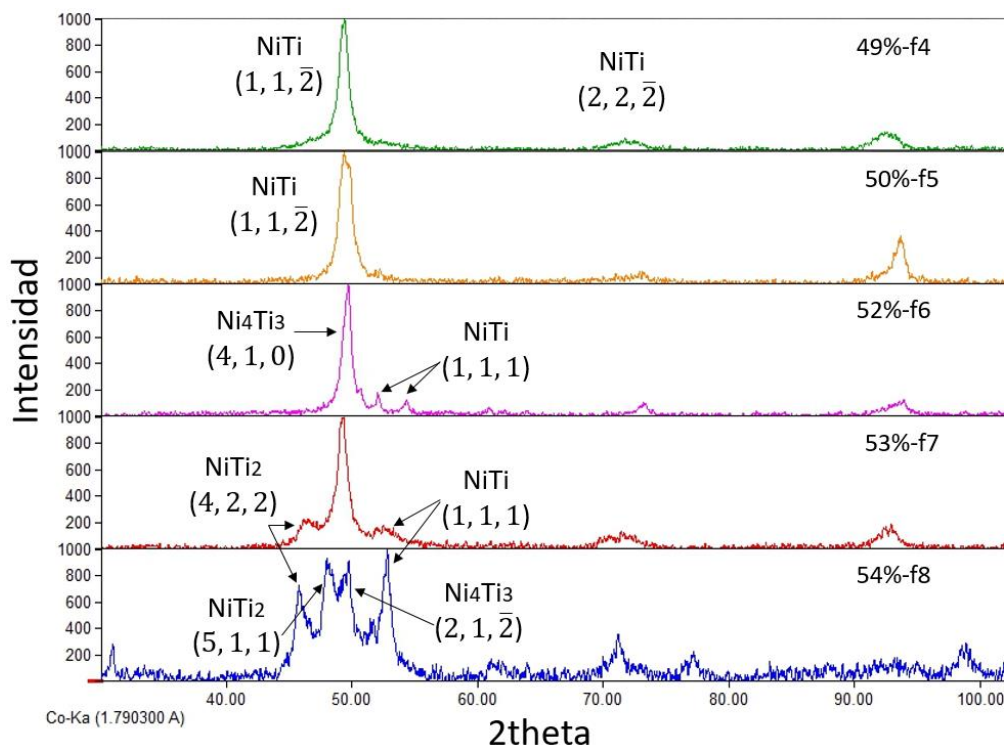


Figura 46. Difractogramas de láminas f4 a f8.

Todas las láminas tienen la fase equimolar NiTi, pero solo f4 y f5 son puras de esta fase. Se supone que mientras menos picos tenga un difractograma es porque la muestra tiende a ser pura o estar en una sola fase. De acuerdo con la base de datos, ambos tienen un sistema cristalino hexagonal, a pesar de que f4 pareciera que la fase NiTi también se forma en el plano (2, 2, -2).

De la lámina f6 a f8 se forman otros picos. En f6, el compuesto intermetálico Ni₄Ti₃ tiene un sistema cristalino romboédrico y los picos de NiTi son de un sistema cristalino monoclinico. En f7, el intermetálico NiTi₂ tiene un sistema cristalino cúbico y NiTi es monoclinico. En f8 hay una mezcla de las tres fases, Ni₄Ti₃ se encuentra en diferente plano, NiTi₂ está en dos planos y NiTi se mantiene en el mismo plano (1, 1, 1).

3.3.4. Prueba de tensión

A continuación, la *Figura 47* presenta las curvas Esfuerzo vs. Deformación de las láminas ensayadas. Superpuestas se muestran las curvas de los arcos para comparar su comportamiento. En seguida, la *Tabla 13* con los datos de las curvas de las láminas y los arcos. Finalmente, se presenta un gráfico con las curvas de las láminas con un comportamiento anómalo.

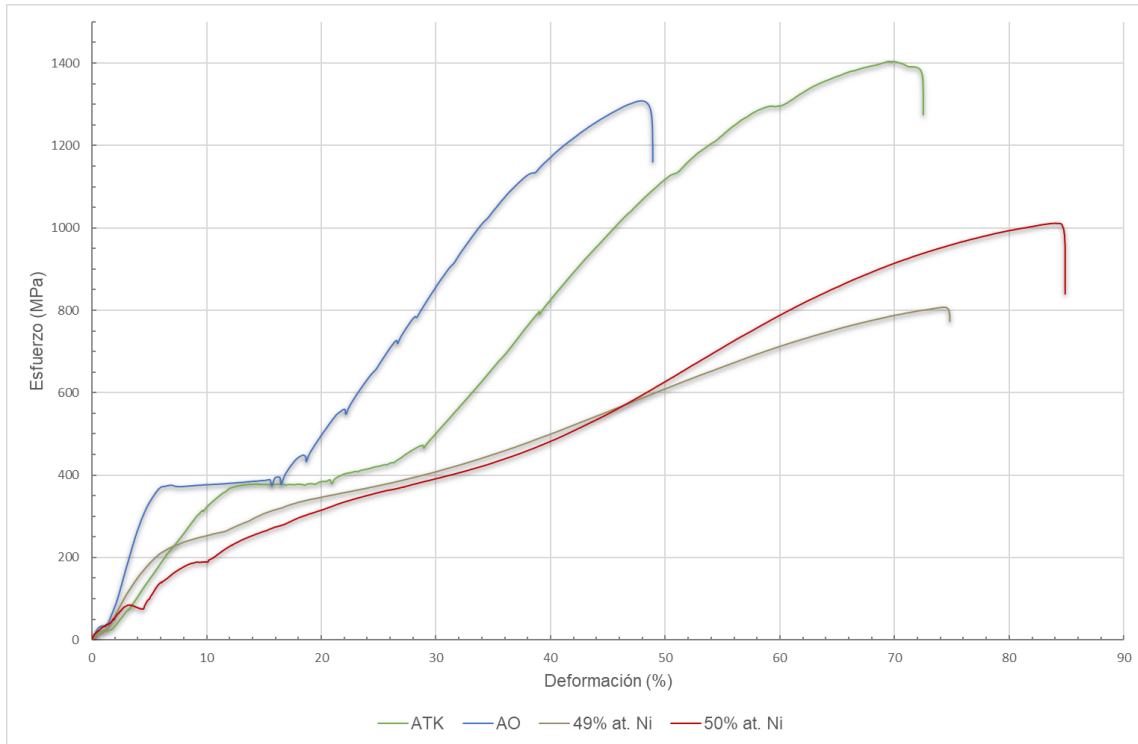


Figura 47. Curvas Esfuerzo-Deformación de láminas f4 (49% at. Ni) y f5 (50% at. Ni); y arcos AO y ATK.

Tabla 13. Datos de curvas Esfuerzo-Deformación de láminas y arcos.

Curva	Módulo E (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\delta_{\text{máx}}$ (%)
AO	87.0870378	1308.268	48.905
ATK	38.2139378	1403.851	72.506
49%	44.5187197	806.515	74.802
50%	21.5082809	1011.05	84.84

El comportamiento de las curvas de las láminas es más uniforme, es decir, no hay un cambio de pendiente tan pronunciado como en los arcos. En la lámina f4, el

cambio de pendiente empieza aproximadamente a los 200 MPa y vuelve a haber otro entre los 250 y 300 MPa. En la lámina f5, se observa un cambio de pendiente muy pronunciado, sin embargo, este pudo haber sido causado por el deslizamiento de las mordazas porque estaban ajustándose a la probeta; existe otro cambio de pendiente a los 200 MPa.

El primer cambio de pendiente de las láminas se presenta a los 200 MPa, aproximadamente, es hasta antes de este punto que se obtuvo el Módulo Elástico de las láminas. En la *Tabla 13* se observa el E de f4 es mayor a f5, esto se debe a que hay mayor presencia de martensita en f4 y se confirma con las imágenes de MEB (*página 53*) y en los DSC, (f4 está en fase martensítica y f5 empieza a transformar, ambas a temperatura ambiente) *página 55*.

Después de los 200 MPa en las curvas f4 y f5, el comportamiento en f4 es casi lineal hasta el $\sigma_{\text{máx}}$ mientras que en f5, aparentemente, alrededor de los 500 MPa hay otro cambio de pendiente que se extiende hasta el $\sigma_{\text{máx}}$. En el caso de f4, el comportamiento casi se le puede atribuir a la presencia de una mezcla equitativa de fases M/A. En f5, después de los 200 MPa, llega un punto en el que la curva crece paralelamente con f4 hasta los 500-550 MPa. Esto último sugiere una mezcla equitativa M/A; y llegando a los 500 MPa es la austenita la fase mayoritaria.

Como se aprecia en la *Figura 47* y *Tabla 13*, hay una diferencia entre los $\sigma_{\text{máx}}$ y $\delta_{\text{máx}}$ de arcos y láminas. Que los arcos resistan mayores esfuerzos probablemente se debe a la gran cantidad de inclusiones en el material, pero a su vez disminuye la deformación máxima. Contrario a las láminas, las metalografías de f4 y f5 se ven libres de inclusiones, por lo tanto, resisten mayor deformación con menores esfuerzos. (Páginas 39 y 53 para ver metalografías de arcos y láminas, respectivamente.)

Las aleaciones f4 y f5, a pesar de los menores $\sigma_{\text{máx}}$, podrían ser aptos para uso odontológico por resistir mayor deformación. Es verdad que los arcos comerciales probados cumplen su función y por eso están en el mercado, sin embargo, sus altos

valores de esfuerzo podrían estar descompensando la deformación. Por otro lado, en la literatura sobre aplicaciones en ortodoncia (38; 39), la fuerza necesaria para realizar un movimiento dentario va desde los 20 a 300 gf. Hay movimientos que se hacen con fuerzas mayores a 300 gf, por ejemplo 500 gf, pero no es común hacerlo porque se podría perjudicar al paciente y/o el tratamiento.

Analizando numéricamente, 300 g equivalen a 2.94 N. Esos 2.94 N, dividiéndolos entre cualquiera de las áreas transversales de los arcos comerciales (AO= 0.2772 mm²; ATK= 0.273 mm²) dan valores de 10.606 y 10.769 MPa para AO y ATK, respectivamente. Esto se ilustra en la *Figura 48* donde se aprecia 10 MPa:

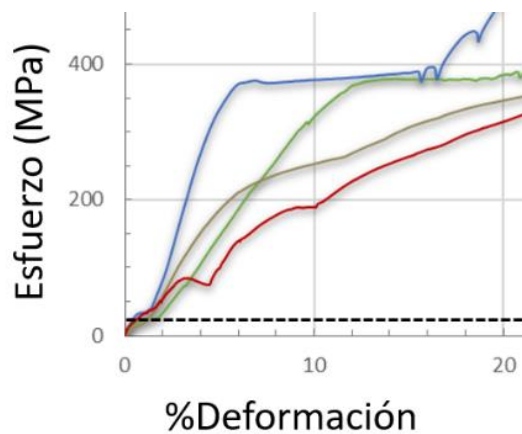


Figura 48. Acercamiento de las curvas señalando 10 MPa (línea punteada).

Las curvas de las láminas f6 y f7 presentaron un comportamiento atípico, se ensayaron tres probetas de cada una y ninguna llegó a la fractura (*Figura 49*). En un principio se pensó que era porque no se sujetó apropiadamente la probeta a las mordazas. Sin embargo, esta idea fue descartada debido a que este comportamiento se presentó en todas las probetas ensayadas.

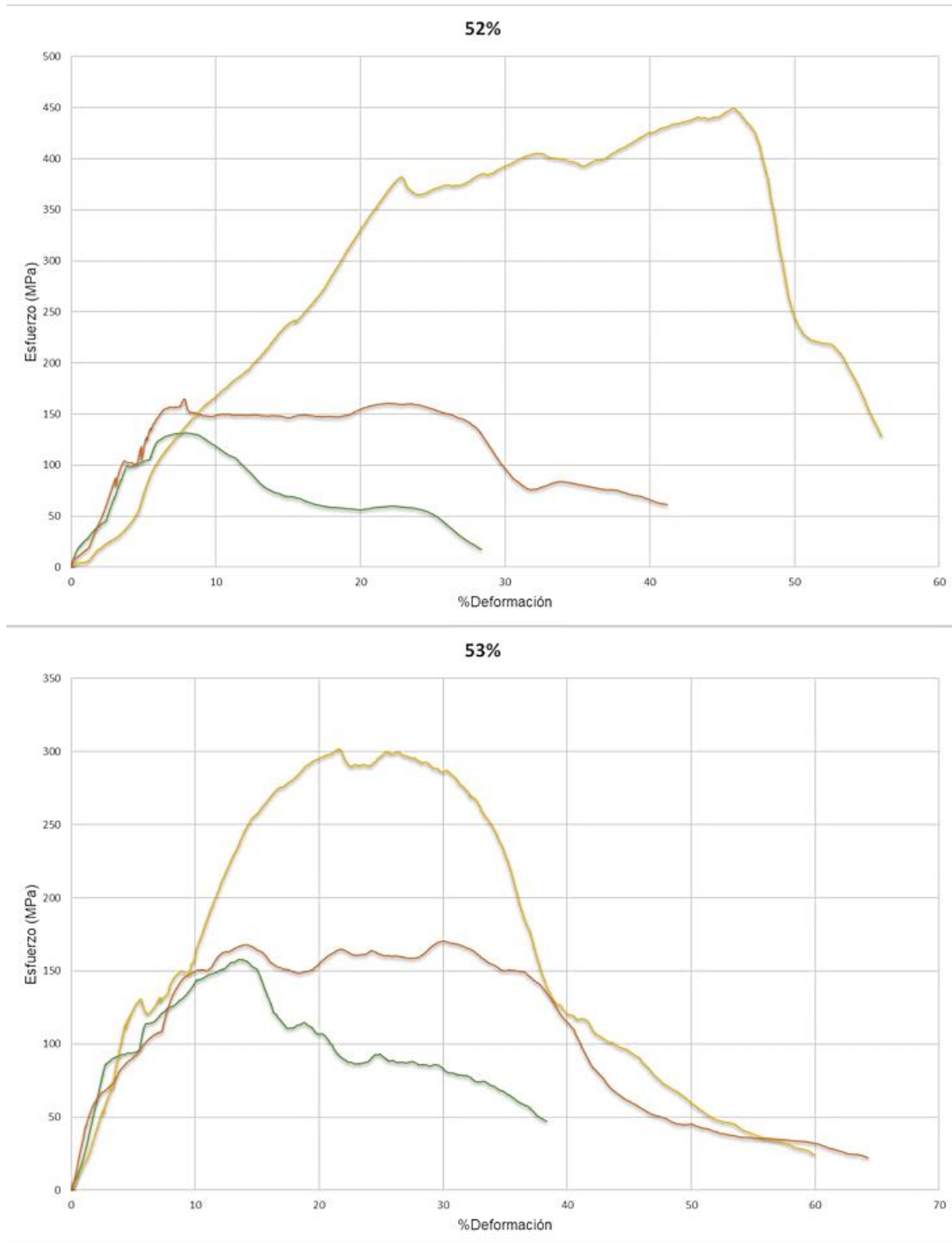


Figura 49. Curvas Esfuerzo-Deformación de láminas f6 (arriba) y f7 (abajo).

3.4. Análisis general

Del censo se puede decir que la venta de arcos NiTi no se da realmente por la marca y que se consumen de acuerdo a los requerimientos de salud bucal. Además, no existe una ficha técnica de la aleación con la que se hacen estos productos. A pesar de no tener una diferencia considerable en la composición, en las temperaturas de transición de fase, en la microestructura, ni en el comportamiento mecánico de ambas marcas, la calidad del material no es la mejor, lo cual se ve reflejado en los principales problemas que enfrentan este tipo de productos: corrosión y, por ende, poco tiempo de vida útil, mayor consumo del producto, más gasto económico y mayor tiempo de mantenimiento.

Las láminas fabricadas en el primer intento (f1, f2 y f3) son aleaciones que tienen compuestos intermetálicos, por eso fue que se fracturaron durante el primer paso de deformación en caliente. De las láminas fabricadas en el segundo intento (f4- f8), las que presentaron mejor desempeño mecánico en comparación con los arcos fueron f4 y f5.

Comparando la microestructura de los arcos y las láminas f4 y f5; los arcos tienen inclusiones que, finalmente, perjudican su comportamiento mecánico y las temperaturas de transformación porque apenas se nota la transformación en los termogramas; las láminas están libres de inclusiones y por lo cual se beneficia su comportamiento mecánico.

Ante la gran diferencia de histéresis de las dos láminas (49 y 50% at. Ni) y arcos, la lámina más cercana a las características de los arcos es la lámina al 50% at. Ni a pesar de que su histéresis sea alta, sus temperaturas de transformación pudieran ser funcionales porque son temperaturas que son soportables al cuerpo humano. En cuanto a las láminas f6, f7 y f8, se determinó que no presentan la composición química adecuada para presentar una transformación M/A.

Con los difractogramas de las láminas se determina que la presencia de los compuestos intermetálicos Ni_2Ti y Ni_4Ti_3 perjudican la propiedad de memoria de forma y da un mejor entendimiento a los resultados de los termogramas.

En las curvas de tensión, los cambios de pendiente sugieren los intervalos de esfuerzo para el material en una prueba de fatiga. La lámina al 50%at. Ni tiene las características más competentes para usarse como material ortodóntico ya que fue la lámina que tuvo mayor porcentaje de deformación a esfuerzos menores. La aplicación de esto último podría dar posibilidad de un material con mayor tiempo de vida útil en la cavidad bucal porque, el hecho de haber tenido mayor deformación y no resistir esfuerzos tan grandes como los de los arcos, eso garantiza que el medio al que va a estar expuesto no lo va a alterar tan rápido porque no es un material tan resistente a los esfuerzos como el de los arcos comerciales.

Para las curvas f6 y f7, sería conveniente hacer otra búsqueda bibliográfica y hacer otros estudios para encontrar una respuesta al porqué de su comportamiento mecánico.

Capítulo 4. CONCLUSIONES

- Los arcos NiTi comerciales se caracterizaron mediante FRX, DSC, MO y se les realizó una prueba mecánica de tensión. Su caracterización microestructural se podría mejorar implementando análisis químico EDX mediante MEB para determinar la composición de las inclusiones.
- Las técnicas de FRX, DSC, MO, MEB, DRX y las pruebas mecánicas para la caracterización de las aleaciones fabricadas en el laboratorio fueron suficientes para poder comparar su efecto de memoria forma respecto a los arcos NiTi comerciales.
- La hipótesis del presente trabajo no se pudo constatar debido a que las aleaciones fabricadas en el laboratorio estaban dentro de la fase equimolar y únicamente las que estaban al 49% y 50% at. Ni fueron las que presentaron memoria de forma.

Bibliografía y Referencias

1. *Estudio experimental del efecto termomecánico de las transformaciones de fase en las aleaciones Ni-Ti "Nitinol".* **Vesga R., Wilson, Forero G., Luis Emilio y Rincón Osorio, Freddy.** 36, s.l. : Scientia et Technica Año, Septiembre de 2007, Vol. XIII, págs. 631- 636. 0122-1701.
2. **Oshida, Yoshiki.** *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials.* Great Britain : Elsevier, 2007. págs. 17, 18.
3. *Manufacturing and processing of NiTi implants: A review.* **Elahinia, Mohammad H., Hashemi, Mahdi y Tabesh, Majid.** s.l. : Elsevier, 17 de Noviembre de 2011, Progress in Materials Science, Vol. 57, págs. 911- 946.
4. *Porous NiTi shape memory alloys produced by SHS: microstructure and biocompatibility in comparison with Ti₂Ni and TiNi₃.* **Bassani, Paola, y otros.** 25, Italia : Springer, 14 de Julio de 2014, Mater Sci: Mater Med, págs. 2277- 2285.
5. *Dependence of aging parameters on precipitation behavior, martensitic transformation and mechanical properties of the aged Ni-Ti alloy under super high pressure.* **Yi, Xiaoyang, y otros.** 736, China : Elsevier, 8 de Septiembre de 2018, págs. 354- 363.
6. *The crystallization process, microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ti-Ni-Zr alloy ribbons.* **Yi, Xiaoyang, y otros.** 778, China : Elsevier, 17 de Noviembre de 2018, Journal of Alloys and Compounds, págs. 542- 553.
7. *Multi-stage martensitic transformation behaviors and microstructural characteristics of Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy powders.* **Yi, Xiaoyang, y otros.** 781, China : Elsevier, 7 de Diciembre de 2018, Journal of Alloys and Compounds, págs. 644- 656.

8. *Effect of cold rolling ratio on the microstructure and recovery properties of Ti-Ni-Nb-Co shape memory alloys.* **Cui, Bo, y otros.** 772, China : Elsevier, 12 de Septiembre de 2018, Journal of Alloys and Compounds, págs. 728- 734.
9. *Effect of La addition on the microstructure and martensitic transformation of Ni-Ti-La alloys.* **Zhao, Chunwang, y otros.** 137, China : Elsevier, 6 de Enero de 2017, Vacuum, págs. 169- 174.
10. *Phase equilibria in Ti-Ni-Pt ternary system.* **Zhong, Yue, y otros.** 28, China : s.n., 2018, págs. 574- 584.
11. *Transformation behavior and superelastic properties of Ti-Ni-Ag scaffolds prepared by sintering of alloy fibers.* **Li, Shuanglei, Kim, Yeon-wook y Nam, Taehyun.** 153, Corea del Sur : Elsevier, 2018, págs. 23- 26.
12. *Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ni-Ti-V system.* **Zou, Lei, y otros.** 64, China : Elsevier, 2019, págs. 97- 114.
13. *Processing, properties and applications of Ni-Ti-Fe shape memory alloys.* **Karthik, G., Kashyap, B. y Ram Prabhu, T.** 4, India : Elsevier, 2017.
14. *Phase competition in ternary Ti-Ni-Al system.* **Wierzba, Bartek.** 454, s.l. : Elsevier, 2016.
15. *Effect of aging on martensitic transformation and superelasticity of TiNiCr shape memory alloy.* **Tong, Yun-xiang.** 24, China : Elsevier, 2014.
16. *Experimental study on concrete beams reinforced with pseudoelastic Ni-Ti continuous rectangular spiral reinforcement failing in shear.* **Mas, Benito, Cladera, Antoni y Ribas, Carlos.** 127, España : Elsevier, 20 de Septiembre de 2016, Engineering Structures, págs. 759- 768.

17. *Magnetic properties of Ni-Ti clusters of the lower hierarchical level.* **Nasibullin, R.T., y otros.** 716, Rusia : Elsevier, 27 de Diciembre de 2018, Chemical Physics Letters, págs. 199- 206.
18. *Relationship between the surface defects and the manufacturing process of orthodontic Ni–Ti archwires.* **Paúl, A., y otros.** 65, España : Elsevier, 2011.
19. **Matthew J. Donachie, Jr.** *Titanium. A Technical Guide.* United States of America : ASM International, 1988. pág. 3.
20. **Christoph Leyens, Manfred Peters.** *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications.* Weinheim : Wiley- VCH, 2002. págs. 4, 9, 12-17.
21. **Sha, Wei y Malinov, Savko.** *Titanium alloys: modelling of microestructure, properties and applications.* UK : Woodhead Publishing Limited, 2009.
22. **Joshi, Vydehi Arun.** *Titanium Alloys. An Atlas of Structures and Fracture Features.* United States of America : Taylor & Francis Group, 2006.
23. **Banerjee, S. y Mukhopadhyay, P.** *Phase Transformations. Examples from Titanium and Zirconium Alloys.* First. Amsterdam : Elsevier, 2007. págs. 3, 21, 22, 27, 44-49, 61, 153, 260, 339.
24. **Yamauchi, K., y otros.** *Shape memory and superelastic alloys. Technologies and applications.* Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2011. págs. 6-8, 15, 54-56, 64, 65, 197.
25. **Polmear, I. J.** *Titanium Alloys. Light Alloys. From Traditional Alloys to Nanocrystals.* Fourth. United kingdom : Elsevier, 2006, 6, págs. 300- 306, 317, 322-325, 327, 328, 332-336, 347.
26. *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications.* **Liu, Xuangong, Chu, Paul K. y Ding, Chuanxian.** 49–121, Hong Kong : Elsevier, 2004, Vol. R 47 (2004) .

27. **Yoneyama, Takayuki y Miyazaki, Shuichi** . *Shape memory alloys for biomedical applications*. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2009. págs. 3-5.
28. *Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte I.* **Cuéllar, Enrique López**. 16, julio- septiembre de 2002, Ingenierías, Vol. V.
29. *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys.* **Otsuka, K. y Ren, X.** 511-678, s.l. : Elsevier, 2004, Progress in Materials Science, Vol. 50. 0079-6425.
30. **Davis, J. R.** Systems, Phase Diagrams of Binary and Ternary Nickel. [aut. libro] Davis & Associates. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. United States of America : ASM International, 2000, pág. 335.
31. **Massalski, Thaddeus B.** *Binary alloy phase diagrams*. [ed.] Hiroaki Okamoto, P. R. Subramanian y Linda Kackprzak. Second. United States of America : ASM International, 1992. págs. 2874- 2876. Vol. III. 0-87170-406-4.
32. *Superelastic NiTi SMA cables: Thermal-mechanical behavior, hysteretic modelling and seismic application.* **Fang, Cheng, y otros.** s.l. : Elsevier, 15 de Enero de 2019, Engineering Structures, Vol. 183, págs. 533- 549.
33. *Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte II.* **E., López Cuéllar**. Octubre- Diciembre de 2002, Ingenierías, págs. 1- 4.
34. **Cismasiu, Corneliu.** *Shape Memory Alloys*. Croatia : Sclyo, 2010. págs. 42, 62, 184-186.
35. **Kostorz, Gernot y Delaey, Luc.** Diffusionless Transformations. [aut. libro] Zürich Gernot Kostorz. [ed.] Gernot Kostorz. *Phase Transformations in Materials*. Weinheim : WILEY-VCH, 2001, 9, págs. 634, 639, 641, 642, 646, 647.
36. **Lütjering, Gerd y Williams, James C.** *Titanium*. 2nd. Berlin Heidelberg : Springer, 2007. págs. 23, 24, 393-397.

37. **Boyer, Rodney R.** Titanium and Titanium Alloys: Metallographic Techniques and Microstructures. [aut. libro] William W. Scott y Michael J. DeHaemer. *ASM Handbook*. s.l. : ASM INTERNATIONAL, 1998, Vol. 9.
38. **Rossi, Massimo.** *Ortodoncia práctica*. 1. s.l. : AMOLCA, 2002. págs. 39, 44, 45. Libro consultado. 9806184521.
39. **Vellini Ferreira, Flávio.** *Ortodoncia. Diagnóstico y planificación clínica*. Primera. Sao Paulo : Artes Médicas , 2002. págs. 367-369, 388-393. Libro consultado. 857404055.
40. *New Ni-free superelastic alloy for orthodontic applications*. **M. Arciniegas, J.M. Manero, E. Espinar, J.M. Llamas, J.M. Barrera, F.J. Gil.** 2013, Materials Science and Engineering C.
41. **Petrucci, Ralph H., y otros.** *Química General*. Décima. Madrid : Pearson Educación, 2011.
42. **Peña-Seaman, Omar De la.** Instituto de Física (IFUAP). [En línea] 2015. [Citado el: 2 de Agosto de 2019.] http://www.ifuap.buap.mx/~oseaman/files/solid_state_physics_2015/tema05_handout.pdf.
43. **Linseis.** Productos: Calorimetría Diferencial de Barrido. *Linseis*. [En línea] [Citado el: 25 de Agosto de 2019.] <https://www.linseis.com/es/productos/calorimetria-diferencial-de-barrido/>.