



---

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

---

**Alexandra Michiardi**

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

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

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

Diciembre 2005

# 2 Desarrollo de un nuevo tratamiento superficial para conseguir un óxido de titanio libre de níquel

---

<b>2.1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>38</b>
<b>2.2</b>	<b>Tratamiento de oxidación del NiTi: estado del arte</b>	<b>39</b>
	<b>Parte I</b>	<b>44</b>
<b>2.3</b>	<b>Materiales y Métodos</b>	<b>44</b>
2.3.1	Materiales	44
2.3.2	Métodos	44
2.3.2.1	Tratamientos de oxidación	44
2.3.2.2	Espectroscopia de fotoelectrones X (XPS)	47
2.3.2.2.1	<i>Fundamentos de la técnica XPS</i>	47
2.3.2.2.2	<i>Principio de funcionamiento del instrumento de medida</i>	49
2.3.2.2.3	<i>Cálculo de la concentración atómica de los elementos</i>	51
2.3.2.2.4	<i>Condiciones de ensayo</i>	51
2.3.2.2.5	<i>Energías de enlace: estado del arte</i>	53
<b>2.4</b>	<b>Resultados</b>	<b>55</b>
2.4.1	Elementos químicos presentes en superficie	55
2.4.1.1	Contaminación superficial	55
2.4.1.2	Estados de oxidación del Ti y del Ni	56
2.4.1.3	Perfiles de concentración	59
2.4.1.4	Evolución del estado de oxidación del Ti en función de la profundidad	61
<b>2.5</b>	<b>Discusión</b>	<b>66</b>
<b>2.6</b>	<b>Conclusiones de la parte I</b>	<b>68</b>
	<b>Parte II</b>	<b>69</b>
<b>2.7</b>	<b>Materiales y métodos</b>	<b>70</b>

2.7.1 Materiales	70
2.7.2 Métodos	70
2.7.2.1 Influencia del tratamiento sobre las temperaturas de transformación	70
2.7.2.2 Influencia del tiempo de oxidación	70
2.7.2.3 Influencia de la presión	70
2.7.2.4 Influencia de la fase	71
<b>2.8 Resultados</b>	<b>71</b>
2.8.1 Influencia del tratamiento de oxidación sobre las temperaturas de transformación	71
2.8.2 Elementos químicos presentes en superficie	73
2.8.3 Influencia del tiempo de oxidación	74
2.8.4 Influencia de la presión de aire	79
2.8.5 Influencia de la fase del NiTi	83
2.8.6 Correlación entre el perfil de O y el perfil de Ni	85
<b>2.9 Discusión</b>	<b>85</b>
<b>2.10 Conclusiones de la parte II</b>	<b>87</b>
<b>2.11 Conclusiones generales</b>	<b>88</b>
<b>2.12 Glosario XPS</b>	<b>89</b>

El uso de un material metálico como biomaterial exige, en otras cosas, que su resistencia a la corrosión y la respuesta biológica que induce, el propio material o sus productos de corrosión, en el lugar de implantación o de colocación sean adecuadas para una aplicación dada.

Las aleaciones con memoria de forma de NiTi contienen alrededor de un 50% de Ni, elemento químico que muchos trabajos evidenciaron como altamente tóxico, pudiendo provocar desde alergias, en un 15% de las mujeres y en un 4% de los hombres, hasta tumores [Dsa02]; [Dvb89]; [Pel79]; [Wos01]. Los resultados del comportamiento *in vitro* o *in vivo* del NiTi, reportados en la bibliografía, demuestran en general una biocompatibilidad prometedora para su uso como material implantable [Ayr98]; [Rns97]; [Sha95]; [Wvs97]. Sin embargo, existen otros estudios en los cuales los resultados negativos han puesto en duda el éxito de este material como biomaterial [Alb94]; [Bbr96]; [Cmo81].

Como la biocompatibilidad del NiTi varía dependiendo de la cantidad de iones Ni liberados al medio, y esta liberación está altamente relacionada con la corrosión, la clave de la biocompatibilidad de las aleaciones de NiTi parece residir principalmente en la mejora de su comportamiento a la corrosión.

En consecuencia, desde hace varios años, se está investigando la posibilidad de reducir la concentración de Ni superficial y aumentar la resistencia a la corrosión de los materiales NiTi mediante tratamientos de superficie.

Los tratamientos superficiales existentes pueden clasificarse en dos categorías distintas: los recubrimientos y los tratamientos de oxidación/pasivación.

Dentro de la primera categoría, los recubrimientos poliméricos, de poliéster, poliuretano o de politetrafluoroetileno (Teflon®), han demostrado reacciones sistémicas severas con problemas de inflamación de los tejidos circundantes en el lugar de implantación [Cvj01]; [Hdm97]; [Kkp97]; [Mch04]; [Mtc04]; [Rlf98]; [Svb97]. En estos casos, parece ser que la respuesta biológica es mejor con el material sin recubrir.

Por otra parte, a pesar de que los recubrimientos de hidroxiapatita (HA), generalmente depositados por plasma spray o por métodos sol-gel, han demostrado buenas propiedades de biocompatibilidad, pueden tener asociados problemas de cohesión entre la capa de HA y el sustrato que lleven al fracaso del implante, así como problemas de disolución, una vez se encuentran en contacto con los fluidos biológicos [Fkm97]. De la misma manera, los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> [Csm04]; [Lsy04] también pueden ser caracterizados por una interfaz recubrimiento-sustrato débil. Y de una manera general, todos los recubrimientos, incluso los de TiN o TiC [Sgo01], que tengan propiedades mecánicas muy distintas a las del material base se

podrán agrietar en cuanto el material NiTi recupere su forma o esté sometido a cargas en el rango de la deformación plástica.

Finalmente, en los últimos años se han desarrollado muchos tratamientos de implantación iónica, de O, N, Ar o C [Mgr05]; [Plc05]; [Pmm02]; [Pyl05]; [Tcr05]; [Tss05]; [Ypl05], que en general han aportado sustanciales mejoras en la resistencia a la corrosión y al desgaste del material. La implantación de oxígeno por plasma con un posterior envejecimiento a 600°C permite aumentar aún más el potencial de corrosión y de rotura de capa comparado con el material sin tratar o sólo con la implantación iónica [Phl05]. También se ha implantado nitrógeno en combinación con argón [Spm04], llevando a la formación de una capa de TiNO en superficie, e induciendo una mejora de la resistencia a la corrosión. Sin embargo, en este trabajo de Shevchenko et al., no se estudió la liberación de los iones Ni al medio. Tampoco se determinó la influencia de la formación de una capa gruesa superficial libre de Ni (50 nm) y, en consecuencia, una capa rica en Ni por debajo, sobre las propiedades de memoria de forma del material.

Por otra parte, los tratamientos de implantación iónica y láser pueden llevar, a menudo, a superficies heterogéneas a veces enriquecidas en Ni, por lo que su biocompatibilidad podría ser disminuida [Sha01].

En cualquier caso, el mayor inconveniente de estos tratamientos de implantación iónica es que son muy costosos y requieren un especial equipamiento tecnológico.

Los exhaustivos trabajos de revisión bibliográfica de Shabalovskaya [Sha95]; [Sha96]; [Sha02] pueden servir de referencia para tener una idea global de los tratamientos existentes de la segunda categoría, es decir los tratamientos de oxidación. Estos trabajos analizan tanto las propiedades físico-químicas de la superficie como su comportamiento a corrosión, su citocompatibilidad *in vitro* o *in vivo* o su hemocompatibilidad. En particular, esta autora se centró en algunos tratamientos también utilizados para esterilizar el NiTi, como el autoclave o el baño en agua hirviendo.

En esta segunda categoría, todos los tratamientos de anodización [Utl87] o de oxidación térmica a presión atmosférica [Agr03]; [Ctd90]; [Fvk02]; [Mgr05] llevan a la formación de una mezcla de óxidos de Ti y Ni que compromete significativamente la resistencia a la corrosión del material [Phl05]. Sin embargo, en el trabajo de Chan et al. [Ctd90] en el que, entre otras cosas, se oxida NiTi a 400°C, bajo una presión de  $10^{-4}$  torr de oxígeno durante 20 minutos, se demuestra en estas condiciones la formación de una capa de TiO<sub>2</sub> libre de Ni. Curiosamente, este resultado interesante que pone de relieve distintos mecanismos de oxidación en función de la presión de oxígeno, nunca fue utilizado como punto de partida para estudios futuros enfocados hacia la mejora de la biocompatibilidad del NiTi.

Asimismo, se han estudiado los tratamientos de electropulido, con distintas condiciones de trabajo, es decir, voltaje, tiempo, temperatura y composición química del electrolito [Agr03]; [Shw04]; [Thn98]; [Tty98]; [Zhd01]. En el trabajo de Trépanier et al. [Tty98], el electropulido estudiado no lleva a una pasivación completa de la superficie, dejando trazas de Ti elemental. Además en otro estudio [Tlt99], los mismos autores observaron que las superficies electropulidas suprimían el crecimiento de células fibroblásticas, probablemente a causa del carácter hidrofílico de estas superficies. Otro problema encontrado con el tratamiento de electropulido es que podría inducir la formación de trombos como consecuencia de la activación de las plaquetas [App99].

En conclusión, hasta donde sabemos, no parece que exista ningún tratamiento superficial óptimo para tratar las aleaciones de NiTi y mejorar a la vez la resistencia a la corrosión, la citocompatibilidad, y la liberación de Ni al medio.

Por esta razón, uno de los objetivos de la presente tesis doctoral es encontrar un tratamiento superficial más satisfactorio que los que existen actualmente en la literatura.

En este capítulo, el estudio se centra en los tratamientos de oxidación del NiTi, excluyendo los procesos de anodización. Estos tipos de tratamientos fueron elegidos porque no necesitan un equipamiento costoso, y son fáciles de implementar en un laboratorio o en la industria.

## **2.1 Objetivos**

El presente capítulo está dividido en dos partes. En la primera parte, se estudian y comparan diversos procesos de oxidación, para poder elegir el más prometedor respecto a la mejora de la biocompatibilidad del NiTi. En cuanto a la segunda parte, sólo se centra en el tratamiento de oxidación seleccionado en la parte I, estudiando las distintas variables del proceso, y con el objetivo de optimizar este tratamiento.

En consecuencia, los objetivos de las dos partes de este capítulo son:

### **Parte I**

1. Caracterizar el espesor y la composición química de la capa de óxido superficial formada mediante distintos tratamientos de oxidación en aleaciones de NiTi con memoria de forma.

2. Elegir entre los tratamientos de oxidación estudiados el más eficiente para conseguir un óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  estequiométrico libre de Ni en superficie.

### **Parte II**

1. Comprobar que el tratamiento elegido no afecta a las propiedades de memoria de forma de las aleaciones NiTi estudiadas.

2. Optimizar los parámetros de oxidación del tratamiento elegido en el objetivo 2 de la parte I para conseguir el óxido más grueso posible.

3. Determinar la influencia de los parámetros de oxidación del tratamiento elegido en el objetivo 2 de la parte I sobre el espesor y la naturaleza química del óxido formado en superficie.

4. Determinar la influencia de la fase o composición química del material NiTi sobre el espesor y la naturaleza química del óxido formado en superficie con el tratamiento elegido en el objetivo 2 de la parte I.

## 2.2 Tratamiento de oxidación del NiTi: estado del arte

La biocompatibilidad de un implante es básicamente una propiedad de su superficie. Es decir que los procesos químicos y biológicos que ocurren en la intercara implante-tejido vivo son los que gobiernan la respuesta biológica. La biocompatibilidad del NiTi está precisamente relacionada con la capacidad que tiene la superficie de recubrirse por un óxido basado en  $\text{TiO}_2$ , y con sólo una pequeña cantidad de Ni [San95]; [Sha96]. El  $\text{TiO}_2$  estequiométrico es un óxido inerte que confiere al Ti y sus aleaciones su excelente comportamiento a corrosión, limitando los intercambios de iones tanto desde el interior del material hacia el medio exterior como en el otro sentido. Por estas razones, los tratamientos de oxidación más interesantes serían los que permiten formar una capa homogénea de un óxido, lo más cercano posible a la estequiometría del  $\text{TiO}_2$ , y con una mínima cantidad de Ni en superficie para minimizar su posterior liberación en el medio exterior.

Para un mismo tipo de tratamiento de oxidación, los datos de la literatura pueden variar demostrando diferencias de composición química o de espesor de óxido (*tabla 2.1*). Esto podría ser debido a las diferencias que puedan existir entre un trabajo y otro en las condiciones de experimentación (electrolito, temperatura, tiempo, voltaje), en los parámetros de medida de espectroscopia de fotoelectrones X (en particular el *takeoff angle*<sup>†</sup>), en la composición química de las aleaciones estudiadas, y/o en el tratamiento superficial inicial.

Concretamente, en el caso del electropulido, los electrolitos y las condiciones de proceso varían en función del trabajo. En los estudios de Trigwell et al. [Thn98] y de Trépanier et al. [Tty98] no se detallan las condiciones de electropulido. En el trabajo de Shabalovskaya et al. [Shw04] estudiaron dos electrolitos distintos que dieron distintos resultados. Sin embargo, tampoco están detalladas las condiciones experimentales para ninguno de los dos. El tratamiento de electropulido en el trabajo de Armitage et al. [Agr03] fue llevado a cabo a una temperatura de  $-30^\circ\text{C}$ , en una solución de  $\text{HNO}_3$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$ , y con un voltaje de 15 V durante 1 minuto. Finalmente, en el trabajo de Zhao et al. [Zhd01] determinaron las condiciones óptimas de electropulido comparando los resultados obtenidos con varios electrolitos y haciendo variar las condiciones de voltaje y de temperatura. Estos autores afirmaron que un electropulido en ácido perclórico y ácido acético (5:100) durante 1,5 a 2 minutos, con un voltaje de 20 V y a temperatura ambiente, permitía obtener superficies especulares reproducibles. Sin embargo,

---

<sup>†</sup> A lo largo de este capítulo, se encontrarán palabras en *italico* que hacen referencia a la terminología inglesa específica de la técnica XPS. Un glosario, situado al final de este capítulo (p 89), contiene la definición de estas palabras.



basaron sus conclusiones en un análisis cualitativo y visual de las superficies obtenidas, sin hacer ningún estudio detallado de la composición química del óxido obtenido.

Por otra parte, el ataque químico en el trabajo de Trigwell et al. [Thn98] se hace en una solución de HF, HNO<sub>3</sub> y agua en proporción 1:4:5 respectivamente (en vol.) durante 30 minutos. Mientras que en el trabajo de Shabalovskaya et al. [San95], el ataque se hace en la misma solución, pero sólo durante 10 minutos.

Finalmente, en todos los casos se estudiaron aleaciones equiatómicas, excepto en los trabajos de Shabalovskaya et al. [San95]; [Sha95], en los cuales se analizaron superficies ligeramente ricas en Ni (51 y 50.8 %at.).

Hay que notar también que los valores del espesor de óxido estimados por XPS pueden variar en función del criterio elegido para determinarlos.

Por estas razones, sólo es rigurosamente válido comparar distintos tratamientos de superficie dentro de un mismo estudio.

En consecuencia, la comparación de los resultados bibliográficos (*tabla 2.1*) será cualitativa, intentando focalizarse sobre los tratamientos que dan relaciones Ti/Ni altas y óxidos de composición química cercana al TiO<sub>2</sub> estequiométrico y libre de Ni.

Los tratamientos que se destacan (*tabla 2.1*, zonas sombreadas) son los tratamientos de autoclave en vapor (AUT), el baño en agua hirviendo (AH), el electropulido (EP) y la oxidación térmica (OT) a baja presión de oxígeno.

**Tabla 2.1:** Resumen de las características físico-químicas de los óxidos obtenidos en la superficie del NiTi por algunos tratamientos de oxidación: pulido mecánico (PM), electropulido (EP), ataque químico (AQ), autoclave (AUT), baño en agua hirviendo (AH), oxidación térmica (OT).

Tratamiento	Relaciones		Elementos químicos	Espesor (en nm)	Composición química
	Ti/Ni	TiO <sub>2</sub> /Ni			
PM	0.9 <sup>[Thn98]</sup> /5.5 <sup>[Sha95]</sup>	3.5 <sup>[Thn98]</sup>	(Ti <sup>4+</sup> , Ni <sup>3+</sup> ) <sup>[Thn98]</sup> /(Ni <sup>0</sup> , Ti <sup>0</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Ti <sup>3+</sup> ) <sup>[Agr03]</sup>	2,4 <sup>[Thn98]</sup> /20 <sup>[Sha95]</sup>	Ti <sub>12</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>19</sub> <sup>[Sha95]</sup>
EP	5.6 <sup>[Thn98]</sup> /6 <sup>[Shw04]</sup> /2.6 <sup>[Shw04]</sup>	49.7 <sup>[Thn98]</sup>	(Ti <sup>4+</sup> , Ni <sup>0</sup> , Ni <sup>3+</sup> ) <sup>[Thn98]</sup> /Ni <sup>2+</sup> <sup>[Agr03]</sup>	2,98 <sup>[Thn98]</sup> /3,4±1,4 <sup>[Ty98]</sup>	TiO <sub>2</sub> + Ni en %min <sup>[Thn98]</sup>
AQ	2.5 <sup>[San95]</sup> /3.3 <sup>[Thn98]</sup>	10.1 <sup>[Thn98]</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	2,2 <sup>[Thn98]</sup> /7 <sup>[San95]</sup>	Ti <sub>14</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>28</sub> <sup>[San95]</sup>
AUT seco (2 horas)*	12 <sup>[San95]</sup>	1.3%at.Ni <sup>[San95]</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	19 <sup>[San95]</sup>	Ti <sub>16</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>32</sub> <sup>[San95]</sup>
AUT vapor (30 minutos)*	23.4 <sup>[San95]</sup>	0.8%at.Ni <sup>[San95]</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	9 <sup>[San95]</sup>	Ti <sub>20</sub> Ni <sub>10,3</sub> O <sub>40</sub> <sup>[San95]</sup>
AH (30 minutos)*	33.1 <sup>[San95]</sup>	0.3%at.Ni <sup>[San95]</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	-	TiO <sub>2</sub> <sup>[San95]</sup>
OT entre 300°C y 500°C (P <sub>atm</sub> )	1.1 <sup>[Wma94]**</sup>	-	-	-	TiO + Ni <sub>0,46</sub> O <sub>0,23</sub> Ti <sub>0,31</sub> <sup>[Fvk02]</sup>
OT 400°C (P <sub>atm</sub> )	3.3 <sup>[Wma94]</sup> /5 <sup>[Agr03]</sup>	-	Ni <sup>2+</sup> <sup>[Agr03]</sup>	-	TiO <sub>2</sub> + Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>[Agr03]</sup>
OT 450°C y 500°C (P <sub>atm</sub> )	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> +NiO <sup>[Ctd90]</sup> /Ti, O <sup>[Ty98]</sup>
OT 600°C	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> + Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>[Agr03]</sup>
OT 800°C	-	-	-	-	Ti, O + Ni en %min <sup>[Fvk02]</sup>
OT 400°C (10 <sup>-4</sup> torr d'O <sub>2</sub> )	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> + Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>[Agr03]</sup>
					TiO <sub>2</sub> poroso+Ni <sub>0,4</sub> O <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,2</sub> <sup>[Fvk02]</sup>
					TiO <sub>2</sub> <sup>[Ctd90]</sup>

\*Estos tratamientos se llevaron a cabo tras un ataque químico en HF, HNO<sub>3</sub> y agua (1:4:5 en vol. respectivamente) durante 10 minutos

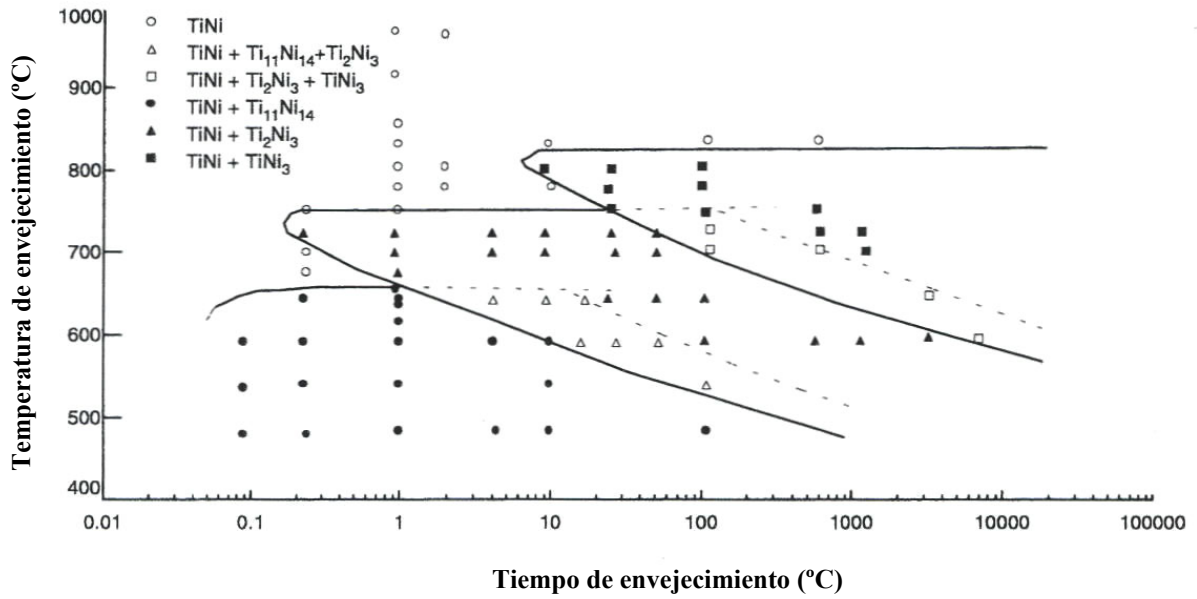
\*\*[Wma94]: sólo a 300°C

El tiempo del tratamiento de AUT tiene una gran influencia sobre la composición química del óxido formado. A mayor tiempo de tratamiento, mayor concentración de níquel en la superficie y menor relación Ti/Ni [Sha95]. Este fenómeno se explica porque el níquel metálico se va poco a poco oxidando con el tiempo (y con la temperatura), y como la fuerza del enlace Ni en el óxido es más estable y más fuerte, este níquel está menos liberado en el agua que cuando está en el estado metálico [Sha95]. Por esta razón, el tratamiento más satisfactorio con autoclave en vapor es el que dura 30 minutos.

En los trabajos de Shabalovskaya et al. [San95]; [Sha95], los tratamientos de AUT y de AH, siempre se estudiaron después de un ataque químico previo. Esta etapa tiene dos funciones principales. Primero sirve para remover el óxido nativo y los defectos de mecanizado que podrían tener las superficies comerciales estudiadas, y segundo, disuelve los iones Ni de manera preferencial, dejando una superficie más rica en Ti preparada para una posterior oxidación.

A pesar de que al aumentar la temperatura de oxidación en los tratamientos de OT disminuye la concentración superficial de Ni, formándose un óxido de  $TiO_2$  estequiométrico, el riesgo de precipitación masiva dentro de la matriz también aumenta. Esta precipitación se tiene que evitar por los cambios que puede inducir en las propiedades de memoria de forma [Gma02]; [Sak01]; [Tms84] o en la vida a fatiga del material.

De manera general, siempre es mejor trabajar a temperaturas inferiores a  $500^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$  (*figura 2.1*; [Agr03]).



**Figura 2.1:** Diagrama TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación) de una aleación Ti-51Ni. Se muestran las reacciones de precipitación en función de la temperatura y del tiempo. Adaptado de [Dpe94].

En conclusión, con el objetivo de encontrar un tratamiento de oxidación eficiente para la mejora de la biocompatibilidad y de la resistencia a la corrosión de las aleaciones NiTi con memoria de forma, parece interesante estudiar los tratamientos de electropulido, de autoclave durante 30 minutos en vapor, de oxidación en baño de agua hirviendo durante 30 minutos, y de oxidación térmica a 400°C y a baja presión de oxígeno. También sería interesante estudiar la influencia del ataque químico previo a los tratamientos de autoclave y baño en agua hirviendo.

## Parte I

### 2.3 Materiales y Métodos

#### 2.3.1 Materiales

Se estudiaron discos de aleaciones NiTi, Ale1 (*tabla 1.2*), en fase martensítica, pulidos y lavados según la metodología detallada en el apartado 1.5.5. Estos discos sufrieron un posterior tratamiento superficial detallado a continuación.

También se analizó una superficie de Ti comercialmente puro pulida mecánicamente como material control.

Se estudiaron entre uno y tres discos del mismo grupo dependiendo del tratamiento de oxidación.

#### 2.3.2 Métodos

##### 2.3.2.1 Tratamientos de oxidación

Se estudiaron los cinco tratamientos de oxidación que se detallan a continuación, además del pulido mecánico especular (PM) que sirve de tratamiento control.

##### 1) Tratamiento de electropulido (EP)

Se utilizó el equipo Electromet 4 (Buehler) para realizar el tratamiento de electropulido.

Se electropulieron las muestras de NiTi a diferentes combinaciones de voltaje y tiempo en una solución de 5 ml de ácido perclórico (70%) y 100 ml de ácido acético (99.8%), basado en el trabajo de Zhao et al. [Zhd01].

En un trabajo previo de optimización de los parámetros de electropulido con este electrolito (realizado en nuestro laboratorio), se observó que con 30 V durante 2 min 15 s se obtenían las superficies más lisas y homogéneas.

Se eligió el trabajo de Zhao et al. como punto de partida, porque en el momento de llevar a cabo este trabajo no se encontraba ningún otro que detallara las condiciones experimentales para electropulir el NiTi, y los que existían se hacían a temperaturas muy por debajo de 0°C, lo que representaba una complicación técnica a evitar.

2) Ataque químico

Se realizó con una solución de HF, HNO<sub>3</sub> y agua en proporción 1:4:5 respectivamente durante 10 minutos [San95]. Este tratamiento fue seguido por un tratamiento de autoclave o por un baño en agua hirviendo.

3) Tratamiento de autoclave (AUT) en vapor

Posteriormente al ataque químico descrito en 2), se realizó el tratamiento de autoclave a una temperatura de 121°C y presión de 1 bar durante 30 minutos, seguido de un secado de 35 minutos. Este tratamiento se llevó a cabo con un autoclave Sterilmax 17 (J.P SELECTA).

Se añadió la etapa de secado después de haber observado por microscopía electrónica de barrido (MEB) manchas negras en las superficies sin secar. Estas manchas podrían indicar una falta de homogeneidad del óxido formado.

4) Tratamiento en un baño de agua hirviendo

a) *Con ataque químico previo (AH1)*

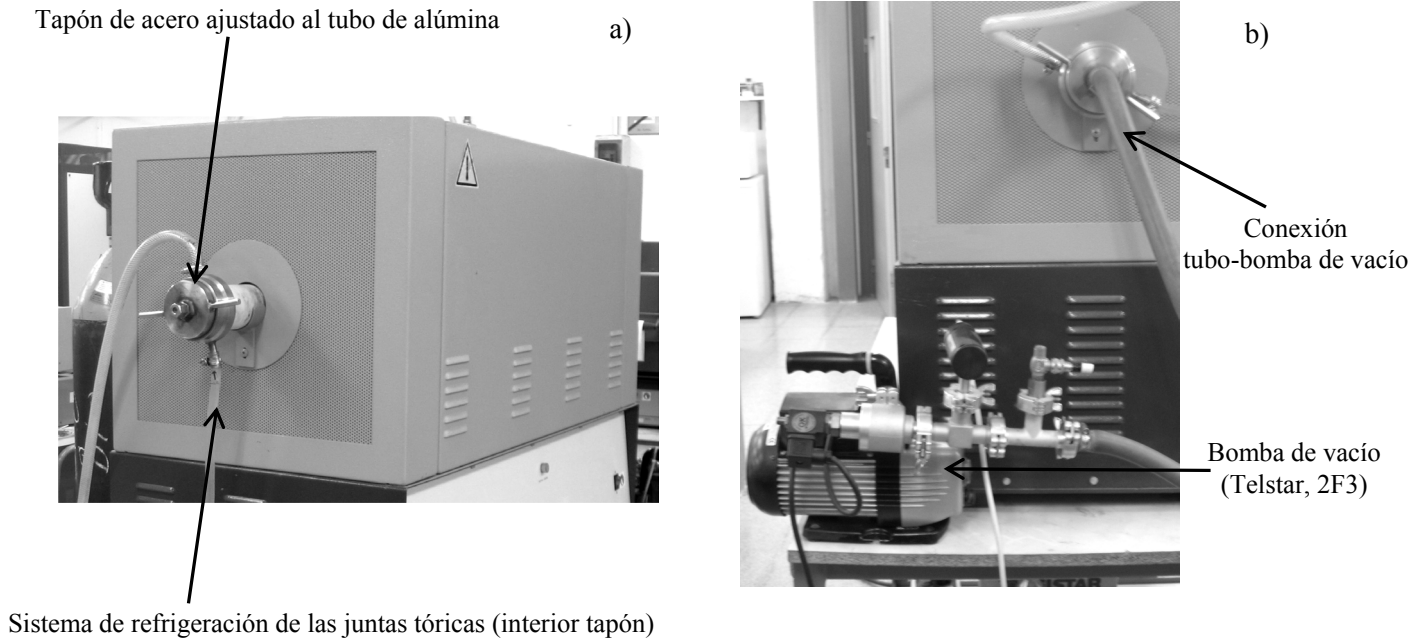
Este tratamiento consistió en poner las muestras obtenidas después del ataque químico descrito en 2) en un baño de agua hirviendo durante 30 minutos. Se utilizó agua destilada de calidad Elix 3, Millipore®.

b) *Sin ataque químico previo (AH2)*

También, se estudió el tratamiento en un baño de agua hirviendo durante una hora sin ataque químico previo.

5) Oxidación térmica en atmósfera controlada de aire (OT)

El tratamiento de oxidación se realizó a 400°C, con una rampa de calentamiento de 20°C/min. Se utilizó un horno tubular Mod. ST 16 (Hobersal) con tubo de alúmina cerrado mediante tapones de acero (*figura 2.2 a*). Se acopló una bomba de vacío Telstar, modelo 2F3, a una de las salidas del tubo (*figura 2.2 b*), para poder trabajar a baja presión de oxígeno.



**Figura 2.2:** a) Horno tubular Hobersal utilizado para el tratamiento OT. El tubo de alúmina está mantenido cerrado mediante tapones de acero colocados en cada una de las dos salidas. b) Parte posterior del horno (otra salida del tubo), donde la bomba de vacío está conectada al tubo.

En esta parte I, se presentan los resultados obtenidos para una aleación martensítica oxidada durante 20 minutos y a una presión de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

La influencia del tiempo de oxidación, de la presión de trabajo y de la composición o fase del material sobre la formación del óxido obtenido en superficie se presentará en la parte II.

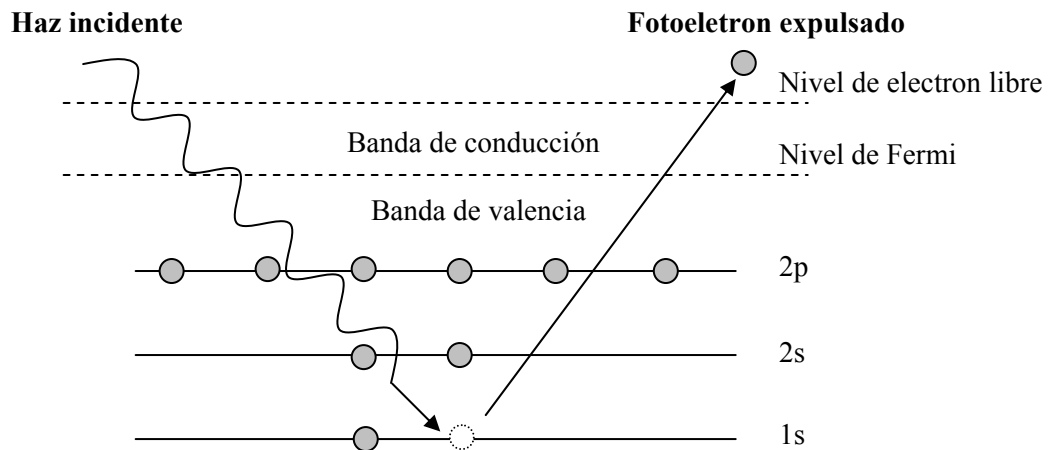
### 2.3.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones X (XPS)

La caracterización de la composición química de las superficies y del espesor del óxido formado se hizo mediante espectroscopia de fotoelectrones X (XPS), también llamada espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA) [Bgr03]; [Lum86]; [Mss92].

#### 2.3.2.2.1 Fundamentos de la técnica XPS

Esta técnica consiste en incidir, con una fuente de rayos X monoenergética, la superficie de una muestra, y analizar la energía de los electrones emitidos.

Los fotones que llegan a la superficie de la muestra tienen un poder de penetración limitado del orden de 1-10  $\mu\text{m}$  en un sólido. Interactúan con los átomos de la superficie, provocando la emisión de electrones por el proceso fotoeléctrico (figura 2.3).



**Figura 2.3:** Principio del proceso fotoeléctrico.

Sin embargo, debido a que el recorrido libre medio (*mean free path*,  $\lambda$ ) de los electrones en un sólido es muy pequeño, los electrones detectados sólo provienen de las capas atómicas más superficiales.



Aunque la ionización ocurre a una profundidad de algunos micrómetros, sólo los electrones provenientes de unos 10 Å por debajo de la superficie pueden salir sin perder energía. Estos electrones son los que producen los picos en el espectro y son los útiles para el análisis XPS. Los electrones que sufren una pérdida inelástica de energía antes de salir forman el ruido de la medida.

Los electrones emitidos tienen una energía cinética:

$$E_c = h\nu - B.E - \Phi \quad \text{ecuación 2.1}$$

donde B.E representa la energía de enlace (*Binding Energy*) de la órbita atómica de donde proviene el electrón emitido,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $\Phi$  es la función de trabajo del espectrómetro. La función de trabajo del espectrómetro representa el potencial que hay que superar para arrancar un electrón del nivel de Fermi de una muestra al nivel del vacío. Se mide empíricamente, por lo que su valor es conocido.

La energía de enlace puede considerarse como la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final después de que el fotoelectrón haya dejado el átomo. Debido a que hay una infinita posibilidad de estados finales para los iones de cada tipo de átomo, hay también una infinita variedad de energías cinéticas correspondientes a los electrones emitidos. Además, existe una probabilidad diferente para cada estado final. Sin embargo, las probabilidades y las correspondientes energías de enlace para cada estado final son conocidas para cada elemento de la tabla periódica.

Cada elemento químico tiene una única estructura electrónica, por lo tanto, tiene también un único conjunto de valores de energía cinética que le corresponde. De esta manera la técnica de XPS permite identificar y determinar la concentración de los elementos en superficie.

El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de cada constituyente.

El espectro del material se obtiene en una gráfica del número de fotoelectrones detectados por intervalo de energía versus su energía cinética, en un intervalo fijado de energía pequeño.

La posición, en la escala de energías, equivalente a la energía de excitación del fotón menos la función de trabajo de espectrómetro corresponde a la energía de enlace de 0 eV con respecto al nivel de Fermi. De esta manera, se utiliza generalmente una escala de energía que parte de 0 e incrementa sus valores hacia la izquierda.

2.3.2.2.2 Principio de funcionamiento del instrumento de medida

La adquisición de los espectros de XPS se hace con un espectrómetro de fotoelectrones X. Está compuesto de una fuente de rayos X, un analizador de energía, un detector de electrones, una pistola de iones utilizadas para el decapado de las muestras, una cámara de vacío y un sistema de adquisición de datos (figuras 2.4 y 2.5).

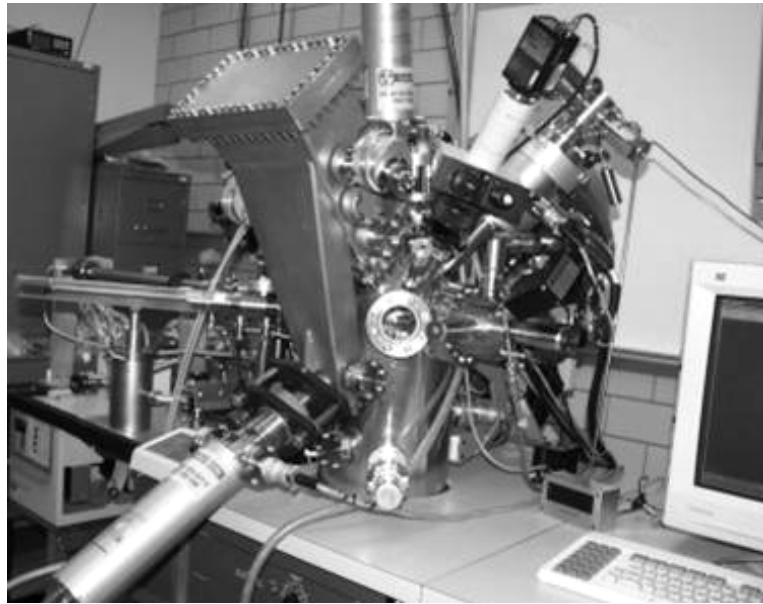


Figura 2.4: Fotografía de un instrumento XPS.

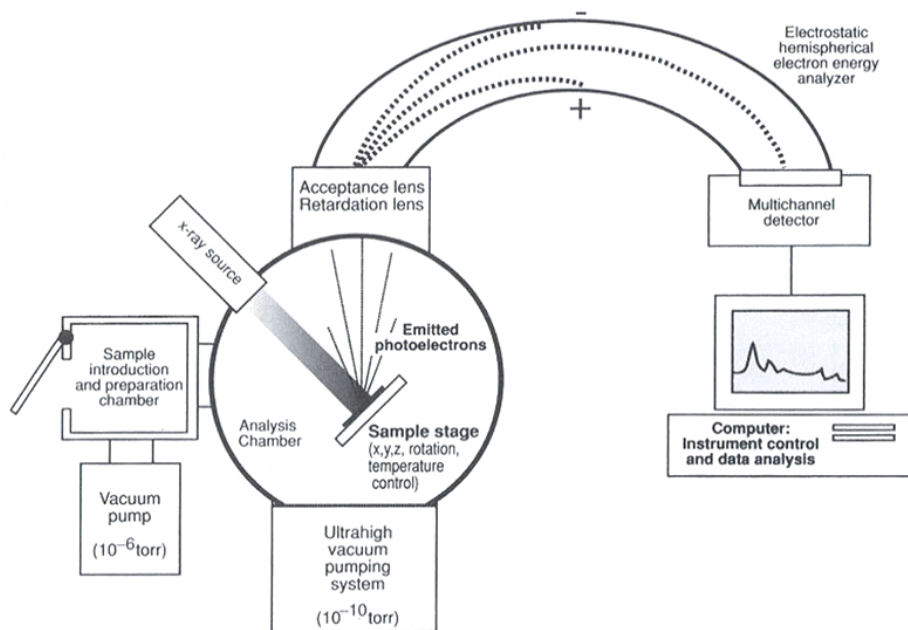


Figura 2.5: Diagrama esquemático de un instrumento XPS monocromático [Rhs04b].

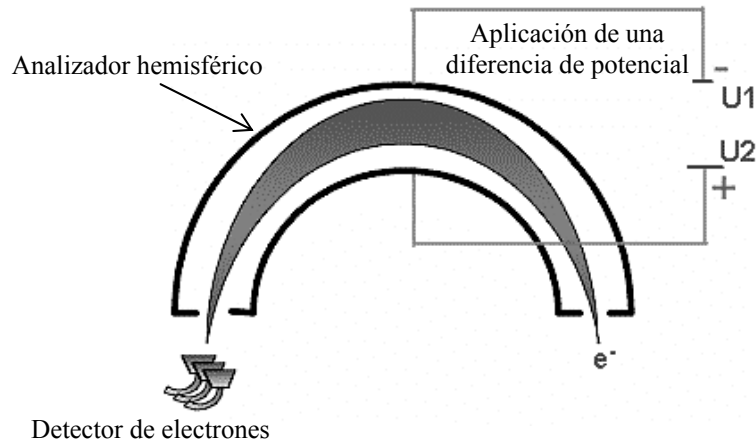
Los rayos X están producidos cuando los electrones golpean una diana. Una fuente de rayos X consiste en un filamento y un ánodo diana. En general, la fuente de rayos X está también acoplada a un monocromador que permite estrechar la banda de energía de los fotones emitidos por el cátodo, y así tener una alta resolución en los valores de las energías cinéticas de los fotoelectrones emitidos.

El analizador de energía es hemisférico y está constituido de dos placas, a las cuales se aplica un potencial. De esta manera, se crea en el interior del analizador un campo eléctrico. Este campo eléctrico hace describir al electrón que entra en el analizador una trayectoria bien definida que depende de su energía cinética, según la ecuación:

$$F = qE = m \left( \frac{V^2}{R} \right) \quad \text{ecuación 2.2}$$

Donde F es la fuerza creada por el campo eléctrico E, resultante del potencial aplicado; V es la velocidad del electrón; R es el radio de la trayectoria seguida por el electrón; m es la masa del electrón y q es la carga del electrón.

En consecuencia, para cada potencial aplicado al analizador, corresponde una energía cinética, es decir que el analizador se comporta como un filtro de energía cinética (figura 2.6).



**Figura 2.6:** Esquema de un analizador de energía hemisférico que permite la detección y separación de los electrones en función de su energía cinética.

### 2.3.2.2.3 Cálculo de la concentración atómica de los elementos

Se han desarrollado varios métodos de cuantificación de las medidas por XPS.

El método que utiliza los factores de sensibilidad (*sensitivity factor*<sup>†</sup>) es el más preciso y es el que se emplea en este trabajo para calcular las concentraciones atómicas de los elementos presentes en superficie. Este método es satisfactorio para un trabajo semi-cuantitativo (en el margen de un 10% atómico, aproximadamente), siempre y cuando la superficie a analizar sea homogénea en composición química en el volumen de análisis.

Simplificando las ecuaciones físicas que llevan a la expresión del número de átomos por cm<sup>3</sup> de la muestra se obtiene que:

$$n = \frac{I}{S} \quad \text{ecuación 2.3}$$

donde n es el número de átomos de un elemento por cm<sup>3</sup> de la muestra, I es el número de fotoelectrones por segundo en el pico del elemento específico y S es el factor de sensibilidad del elemento químico en cuestión.

De esta manera, el porcentaje atómico de un elemento A se puede calcular dividiendo la concentración de A por la suma de las concentraciones de los otros elementos, y multiplicando por 100. Obteniendo la concentración de un elemento A por el cálculo del área del pico más intenso de A dividido por su factor de sensibilidad específico.

Para un espectrómetro dado, existe una base de datos asociada conteniendo los factores de sensibilidad de todos los elementos químicos que se pueden detectar, y que se suele utilizar a la hora de calcular la concentración.

### 2.3.2.2.4 Condiciones de ensayo

Se llevaron a cabo las mediciones con un equipo de Physical Electronics, modelo PHI 5500 Multitechnique System. La fuente de rayos X utilizada es monocromática, de energía 1486.6 eV (Aluminio, línea K $\alpha$ ) y de potencia 350 W. Esta fuente está colocada perpendicularmente al analizador, por lo que el *takeoff angle*<sup>†</sup> es de 45°. En estas condiciones, la profundidad máxima desde la cual se emiten fotoelectrones es de unos 5 nm.

---

<sup>†</sup> Glosario (p89)

Se calibró el equipo usando la línea  $3d_{5/2}$  de Ag con una *Full Width at Half Maximum*<sup>‡</sup> (FWHM) de 0.8eV. El área de la superficie analizada es un círculo de 0.8 mm de diámetro. La resolución seleccionada de los espectros *Multiplex*<sup>‡</sup> adquiridos es de 23.5 eV de *Pass Energy*<sup>‡</sup>, con un intervalo de medida de 0.1 eV. En el caso de los espectros generales (*Survey Scan*<sup>‡</sup>), el *Pass Energy* es de 187.85 eV, con un intervalo de medida de 0.8 eV. Las medidas en profundidad y los perfiles de composición química se obtuvieron por bombardeo de la superficie con una fuente de iones  $Ar^+$  de 4 keV de energía. En estas condiciones, la velocidad de *sputtering*<sup>‡</sup> de una muestra estándar de  $TiO_2$  es de unos 6 nm/min. Se bombardeó con argón de 0.2 en 0.2 minutos hasta un total de 3 minutos, y luego de 0.5 en 0.5 minutos hasta el final del análisis. A cada tiempo de bombardeo, o ciclo, corresponde un posterior análisis químico de la superficie. Las mediciones se realizaron en una cámara de ultra alto vacío con una presión de entre  $5 \times 10^{-8}$  y  $5 \times 10^{-9}$  torr.

Los espectros *Multiplex* fueron obtenidos para los fotopicos C1s, O1s,  $Ti2p_{3/2}$ ,  $Ti2p_{1/2}$ ,  $Ni2p_{3/2}$ ,  $Ni2p_{1/2}$  y Ar1s. El análisis de dichos espectros se realizó con el software Multipak v6.0A (Physical Electronics). Los valores en la escala de energía se centraron todos respecto al pico C1s a 284.8 eV, presentes en todas las superficies y correspondiendo a la contaminación por los hidrocarburos (enlace C-H) fisisorbidos. Los factores de sensibilidad atómica utilizados para el cálculo de la concentración atómica de cada elemento fueron los que estaban incluidos en la base de datos del instrumento. El ajuste de las curvas (*curve fitting*<sup>‡</sup>) se hizo utilizando un modelo mixto tipo Gausiano-Lorentziano. Se estimó el espesor del óxido formado en la superficie tomando el valor de la profundidad a la cual la señal de oxígeno había disminuido un 50% de su valor máximo, de acuerdo con otros autores [San95]; [Thn98]; [Tty99].

Antes del primer bombardeo de argón todas las superficies están recubiertas por una capa de contaminación, mayoritariamente compuesta de hidrocarburos fisisorbidos. Esta capa no tiene porque ser forzosamente homogénea, y también puede variar su espesor y naturaleza en función del tiempo y de las condiciones de almacenamiento anteriores al análisis. Como consecuencia, antes del primer bombardeo, las superficies son difícilmente comparables y, además, no se justificaría el cálculo de las concentraciones atómicas en este ciclo por la heterogeneidad de las muestras en el volumen de análisis.

Después de 0.2 minutos de bombardeo de argón, las superficies están limpias de hidrocarburos. Puede haber empezado el fenómeno de bombardeo preferencial (*preferential sputtering*<sup>‡</sup>) de Ti [Fvk02] pero se puede asumir que su influencia todavía es menor.

Luego, a mayor tiempo de bombardeo, mayor probabilidad de que este fenómeno de bombardeo preferencial influya en los valores de concentración.

---

<sup>‡</sup> Glosario (p89)

Por estas razones, todos los valores de concentración superficial o de las relaciones Ti/Ni presentados en la parte de resultados están tomados después del primer bombardeo de Ar<sup>+</sup> de 0.2 minutos.

#### 2.3.2.2.5 Energías de enlace: estado del arte

A continuación se presentan los rangos de valores de energías de enlace que se han encontrado en la bibliografía relacionada con medidas de XPS sobre superficies de Ti o de NiTi [Ctd90]; [Fvk02]; [Ggw97]; [Haa98]; [Hot92]; [Lbs00]; [Lkl03]; [Oih97]; [Sha01]; [Shi95]; [Tcr02]; [Thn98]; [Tty98]; [Wvv98] para los picos de Ti2p, Ni2p y O1s. Todas provienen de medidas realizadas con fuente AlK $\alpha$ .

Estos valores son los que sirven de referencia en los apartados de resultados y discusión.

##### Picos de Ti2p<sub>3/2</sub>:

- **Ti<sup>4+</sup>** (TiO<sub>2</sub>): entre 458.4 y 459.6 eV
- **Ti<sup>3+</sup>** (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): entre 456.4 y 457.8 eV.
- **Ti<sup>2+</sup>** (TiO): entre 454.3 y 456 eV
- **Ti<sup>0</sup>**: entre 453.8 y 454.6 eV

La relación entre las áreas de los picos p<sub>1/2</sub>/p<sub>3/2</sub> es aproximadamente igual a 1/2, y la distancia entre estos dos mismos picos (“peak splitting”) está en general alrededor de 6.17 eV para el Ti<sup>0</sup> y de 5.5-5.9 eV para el TiO<sub>2</sub>.

En todos los casos, los valores de *FMWH* varían entre 1.4 y 2 eV. Sin embargo, algunos autores obtuvieron *FMWH* del pico 2p<sub>1/2</sub> del TiO<sub>2</sub> de 2.36-2.66 eV [Lkl03].

##### Picos de Ni2p<sub>3/2</sub>:

- **Ni<sup>3+</sup>** (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiTiO<sub>3</sub>): entre 856.2 y 856.9 eV
- **Ni<sup>2+</sup>** (NiO): entre 854.3 y 854.7 eV
- **Ni<sup>0</sup>**: 852.6 eV

Picos del O1s:

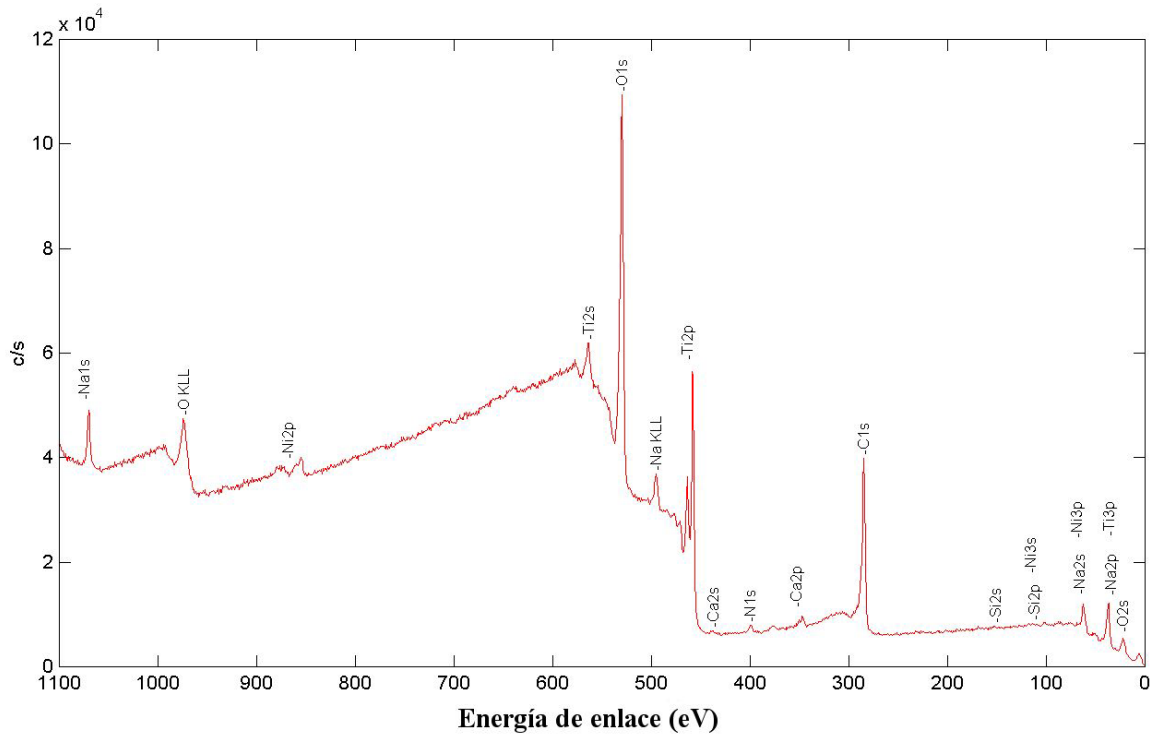
- **O<sup>2-</sup>** (TiO<sub>2</sub>): entre 529.5 y 530.8 eV con una *FMWH* entre 1.5 y 1.8 eV
- Grupos **OH**:
  - OH ácidos (doblemente coordinados) y agua fisisorbida entre 531.4 y 531.5 eV
  - OH básicos (simplemente coordinado) a 532.2 eV
  - OH con enlace de puentes de hidrógeno: 533.9 eV
- **C=O**: 531-532 eV
- **C-O**: 532.5-533.8 eV
- **NiO**: 529.6 eV
- **Ni(OH)<sub>2</sub>**: 531.2 eV

## 2.4 Resultados

### 2.4.1 Elementos químicos presentes en superficie

#### 2.4.1.1 Contaminación superficial

Los espectros generales (*Survey Scan*) muestran que además de los elementos mayoritarios que son el C, el O y el Ti, las superficies están contaminadas por una pequeña cantidad de otras impurezas (*figura 2.7*), como el Na, el N y el Si, de entre 5 y 7% atómicos en total, dependiendo de las superficies.



**Figura 2.7:** Ejemplo del survey scan de una superficie de NiTi (Al31) tratada por oxidación térmica durante 2h30 a una presión de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar. Las unidades de medida del eje y son números de fotoelectrones detectados por segundo (cuentas por segundo, c/s).

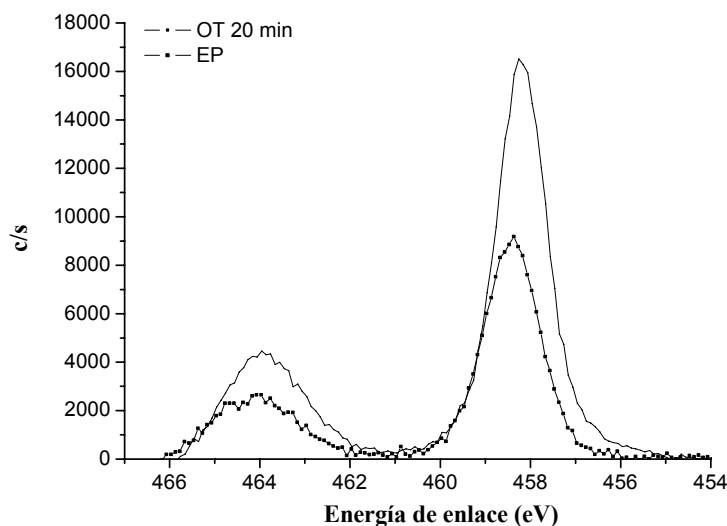


### 2.4.1.2 Estados de oxidación del Ti y del Ni

- Ti2p:

Para los tratamientos de electropulido (EP) y de oxidación térmica (OT), se observó una única señal, con un pico  $2p_{3/2}$  situado a 458.2-458.4 eV, y un pico  $2p_{1/2}$  separado del primero de 5.6-5.7 eV (figura 2.8). Según los valores reportados en la literatura (apartado 2.3.2.2.5), estos picos son característicos del  $TiO_2$  estequiométrico.

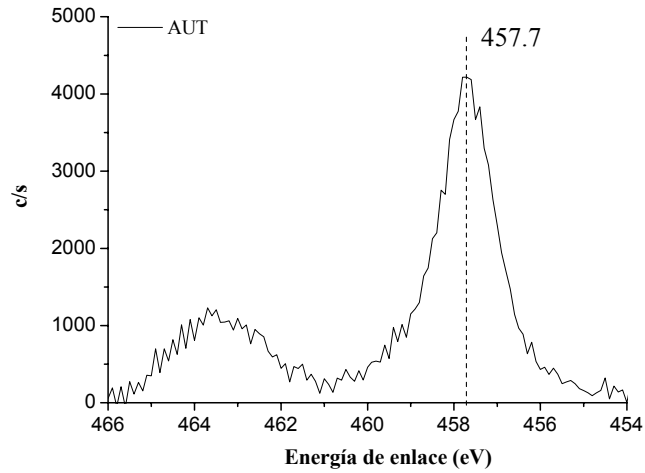
Para el tratamiento de autoclave (AUT), se obtuvo un sólo pico  $2p_{3/2}$  a una energía de enlace de 457.7 eV (figura 2.9), que según los valores de la literatura (apartado 2.3.2.2.5) podría corresponder al defecto  $Ti^{3+}$  en  $TiO_2$ .



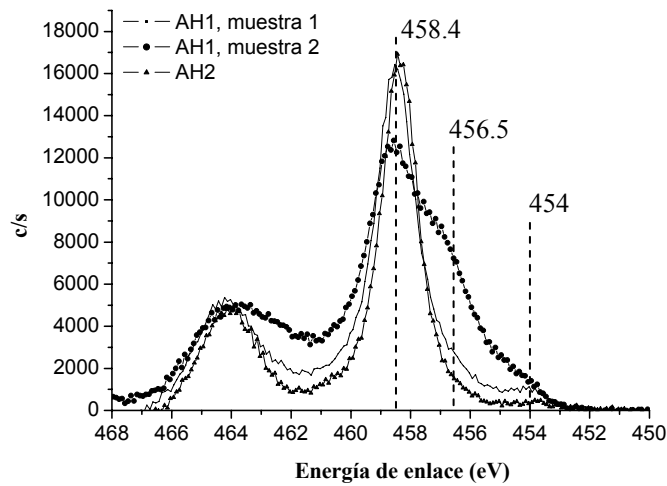
**Figura 2.8:** Fotopicos  $Ti2p$  de la superficies del NiTi tratado por oxidación durante 20 min (OT 20 min) y electropulido (EP). Los valores de energía de enlace corresponden al  $TiO_2$  (ver texto).

En las superficies tratadas en agua hirviendo (AH1 y 2) se detectaron distintos estados de oxidación del Ti, dependiendo de las superficies (figura 2.10). Las energías de enlace de los picos  $Ti2p_{3/2}$  a 458.4 eV, 456.5 eV y 454 eV indican la presencia de  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  (sobre todo para AH1, muestra 2) y de  $Ti^0$ , respectivamente (apartado 2.3.2.2.5).

Analizando dos muestras de AH1 se detectaron picos distintos: una tiene un pico de  $TiO_2$  más simétrico que la otra (figura 2.10). Esto podría indicar que el óxido  $TiO_2$  superficial es muy fino, o que la oxidación es incompleta en algunos casos.

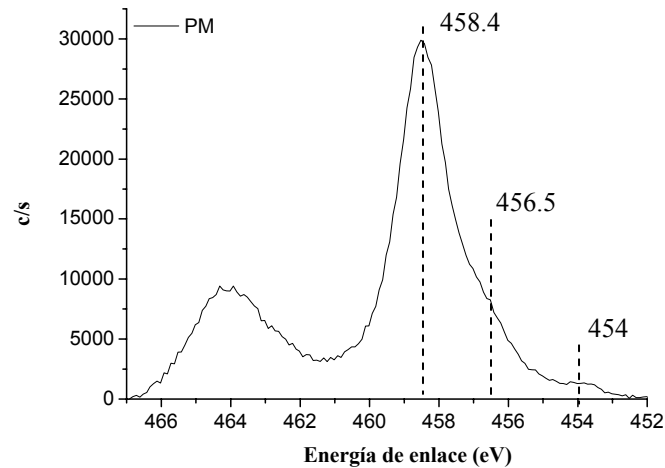


**Figura 2.9:** Fotopicos  $Ti_{2p}$  de las superficies de NiTi autoclavadas (AUT), con una energía de enlace del  $Ti_{2p_{3/2}}$ , correspondiendo probablemente al defecto  $Ti^{3+}$  en  $TiO_2$ .



**Figura 2.10:** Fotopicos  $Ti_{2p}$  de las superficies de NiTi atacadas químicamente y bañadas en agua hirviendo (AH1), y solo bañadas en agua hirviendo 1h (AH2). Se detecta la presencia de  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  y también de  $Ti^0$  (ver texto).

Finalmente, en las superficies únicamente pulidas mecánicamente (PM) se detectan señales de  $TiO_2$  a 458.4 eV, pero también de  $Ti^{3+}$  a 456.5eV y de  $Ti^0$  a 454 eV (figura 2.11).



**Figura 2.11:** Fotopicos  $Ti2p$  de las superficies NiTi pulidas mecánicamente (PM), con presencia de  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  y  $Ti^0$  (ver texto).

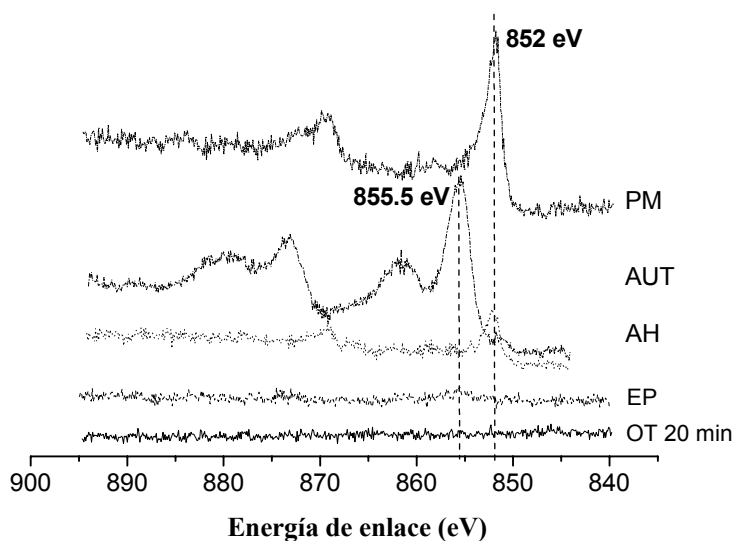
También se detectó  $TiO_2$  en la superficie control del Ti c.p.

- Ni2p:

Los tratamientos de PM y AH (1 y 2) dejaron  $Ni^0$  en las superficies de las muestras, detectado por la presencia de un pico  $2p_{3/2}$  a 852 eV. Para estos tratamientos no se detectó ningún tipo de óxido de Ni (figura 2.12).

Para el tratamiento de AUT se detectó Ni a una energía de enlace de 855.5 eV, intermedia entre el  $Ni^{2+}$  del NiO y el  $Ni^{3+}$  del  $Ni_2O_3$  (apartado 2.3.2.2.5) (figura 2.12). Este pico podría ser debido a la formación de un óxido  $Ni_2O_3$  defectuoso en la superficie del material.

En cuanto a los tratamientos de EP y OT, no está claro qué tipo de elemento Ni está en la superficie (figura 2.12), debido a su poca concentración.

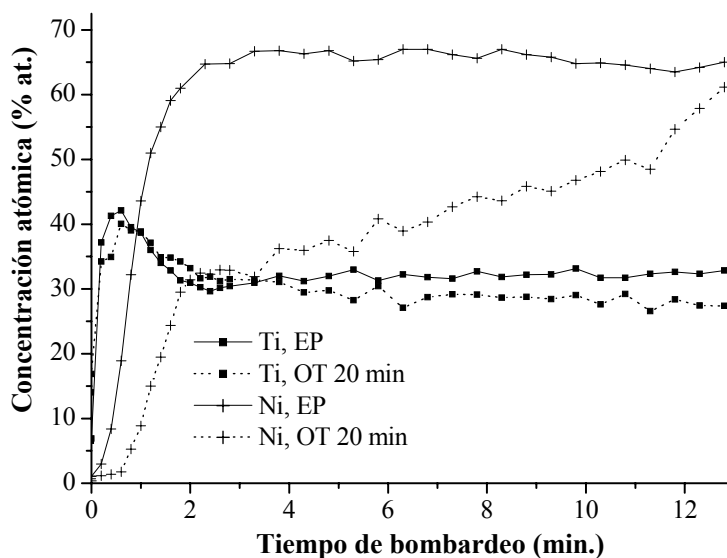


**Figura 2.12:** Fotopicos  $Ni2p$  de las superficies del NiTi pulido mecánicamente (PM), autoclavado (AUT), bañado en agua hervida con o sin ataque químico previo (AH), electropulido (EP), y oxidado térmicamente 20 min (OT 20 min). Los picos  $Ni2p_{3/2}$  a 852 eV y a 855.5 eV son característicos del  $Ni^0$  y del  $Ni^{2+/3+}$ , respectivamente.

#### 2.4.1.3 Perfiles de concentración

En todos los resultados de XPS obtenidos se observó un bombardeo preferencial del Ti, que ya ha sido descrito en la literatura [Fvk02]. Así que en la masa del material se obtiene siempre una concentración de 60-65% atómico de Ni y 40-35% atómico de Ti (*figura 2.13*), a pesar de que la concentración de todas las aleaciones estudiadas es casi equiatómica.

En el caso del OT, la zona de estabilidad de la concentración de Ni se sitúa más allá de 78 nm de profundidad (>13 min).



**Figura 2.13:** Ejemplos de los perfiles de concentración del Ti y Ni para los tratamientos EP y OT 20 min. 1 min de bombardeo corresponde aproximadamente a 6 nm de profundidad.

El tratamiento OT permite obtener una capa, debajo de la superficie, con una concentración en Ni muy baja (<5% at.) más gruesa que la que se obtiene con todos los demás tratamientos (figura 2.14). No aparece ninguna diferencia entre el tratamiento AH1 y AH2.

Además, es con el tratamiento OT que se obtienen las mayores relaciones Ti/Ni (tabla 2.2). La relación Ti/Ni para el tratamiento AH1 es ligeramente superior a la de AH2.

**Tabla 2.2:** Valores de las relaciones Ti/Ni (% atómico) en superficie.

Tratamiento	PM	AUT	AH2	AH1	EP	OT 20 min
Ti/Ni	1	1.6	3.6	4.5	12.3	29

El óxido más grueso se obtiene también para el tratamiento OT, incrementándose los valores obtenidos con los distintos tratamientos desde 1.2 nm hasta 23 nm (tabla 2.3).

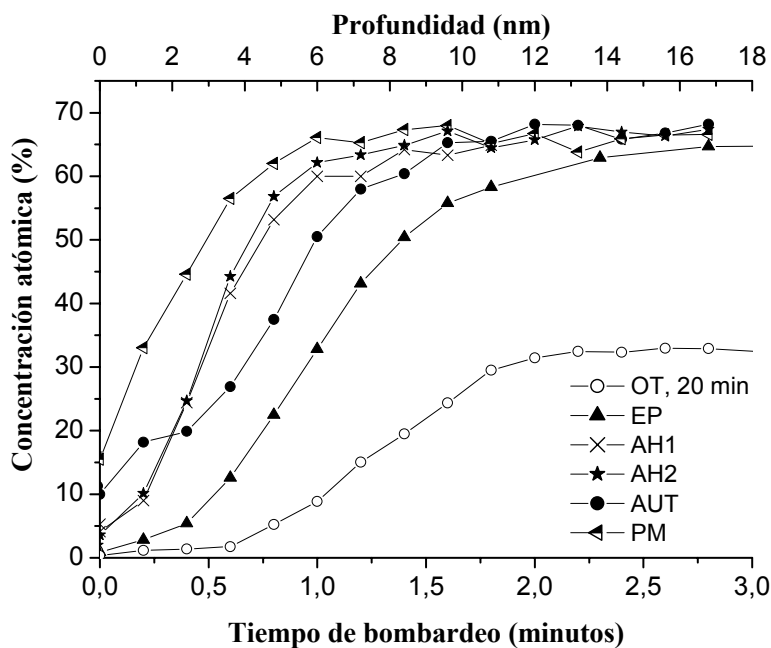


Figura 2.14: Perfil de Ni para los varios tratamientos térmicos estudiados en función de la profundidad.

Tabla 2.3: Espesor de los óxidos (todas las estequiometrías existentes) formados en superficie en función del tratamiento de superficie.

Tratamiento	PM	AH1	AH2	AUT	EP	OT 20 min
Espesor (nm)	1.2	3.1	3.3	5.5	7	23

#### 2.4.1.4 Evolución del estado de oxidación del Ti en función de la profundidad

Para estudiar la evolución de la naturaleza química del óxido en función de la profundidad, se pueden comparar los fotopicos Ti2p detectados sucesivamente después de cada bombardeo de argón, es decir correspondientes a distintas profundidades.

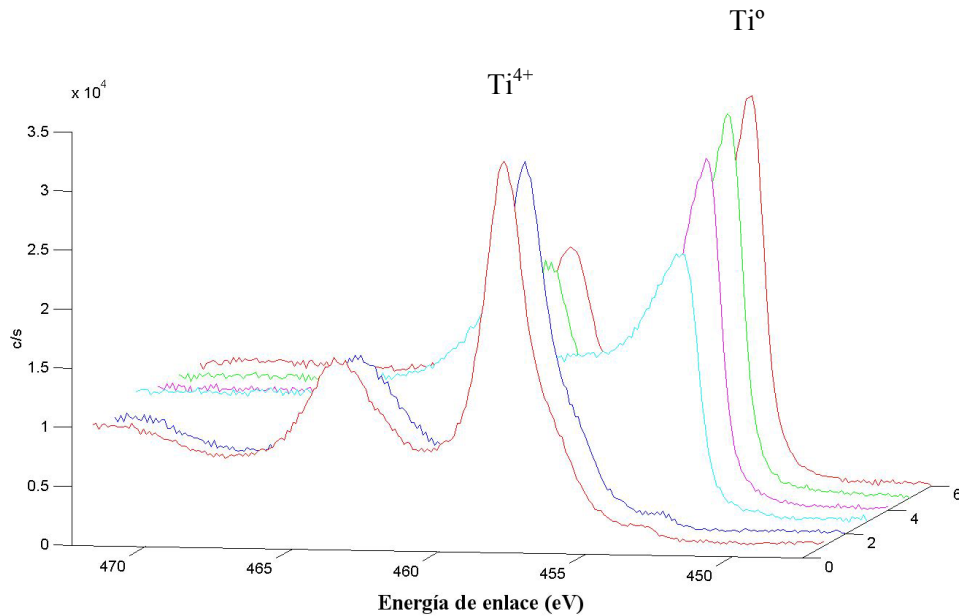
El primer ciclo corresponde a la superficie “nativa”, es decir con la contaminación de hidrocarburos, y antes de trabajar al vacío. El segundo ciclo corresponde a un estado de superficie similar al primer ciclo pero después de poner el vacío dentro de la cámara del espectrofotómetro. El tercer ciclo corresponde a las superficies decapadas por un bombardeo de 0,2 minutos, es decir aproximadamente de 1,2 nm. De manera similar, todos los siguientes ciclos corresponden a un bombardeo suplementario de 0,2 minutos, hasta un total de 3 minutos.

Más allá, el tiempo de bombardeo entre cada ciclo se incrementó hasta 0,5 minutos, hasta el último ciclo.

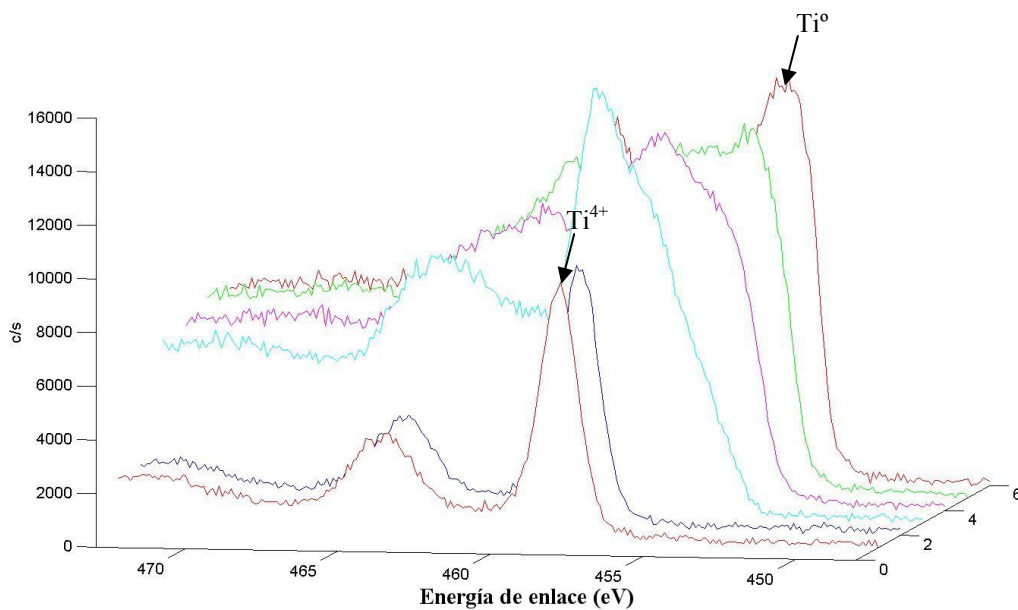
Comparando la evolución de la señal de Ti2p en los seis primeros ciclos de bombardeo (es decir aproximadamente hasta 3,6 nm) de todas las superficies tratadas, se observa que el OT permite obtener un óxido TiO<sub>2</sub> estequiométrico más grueso que los demás tratamientos, incluso que el del Ti puro pulido.

Para el PM (*figura 2.15*), se observa que inmediatamente después de 0,2 min de bombardeo (ciclo 3) aparece un pico de Ti<sup>0</sup> (2p<sub>3/2</sub> alrededor de 454 eV) mayoritario. En el caso del EP, es evidente que en comparación con el PM, el espesor del óxido formado es mucho mayor. Se ve como, a medida que se va entrando en la profundidad de la muestra, los picos del Ti<sup>4+</sup> se ven sustituidos poco a poco por los picos del Ti<sup>0</sup>, pasando por las estequiometrías 3<sup>+</sup> y 2<sup>+</sup> (*figura 2.16*). En contraste con las superficies PM y EP, en el ciclo 3 de las superficies OT todavía domina la señal del Ti<sup>4+</sup>. Luego, aparecen las sucesivas estequiometrías del Ti, pero más lentamente que para el caso del electropulido (*figura 2.17*).

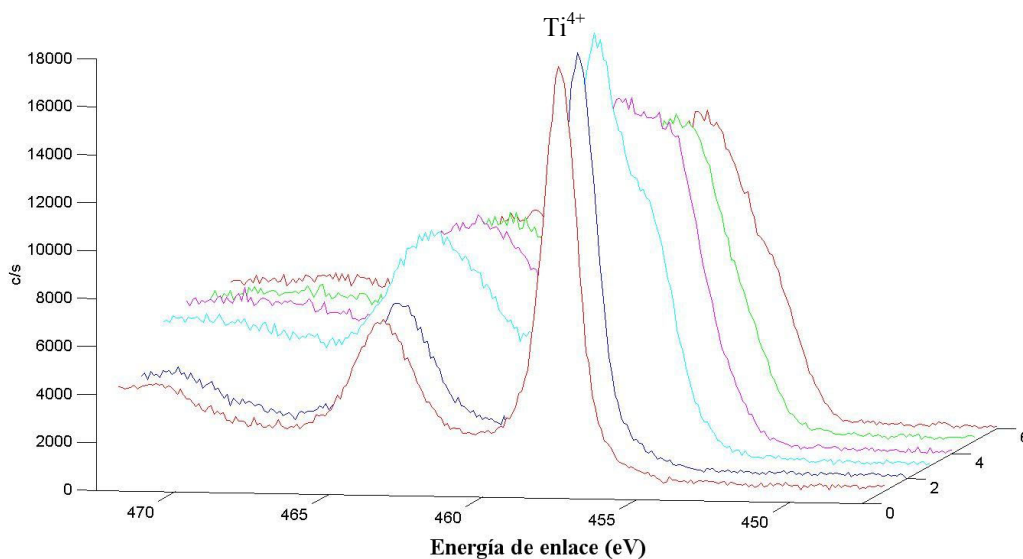
En el caso de Ti puro (*figura 2.18*), se observa que a partir del primer bombardeo de argón (ciclo 3), es decir a 1.2 nm de profundidad, ya no se encuentra únicamente TiO<sub>2</sub> puro. Lo cual indica un espesor de óxido mucho más fino que los que se obtienen sobre las superficies tratadas de NiTi.



**Figura 2.15:** Fotopicos Ti2p detectados en la superficie del NiTi pulido (PM) después de sucesivos ciclos de bombardeo de argón. Es una representación 3D, con el eje y representando el número de ciclos de bombardeo.

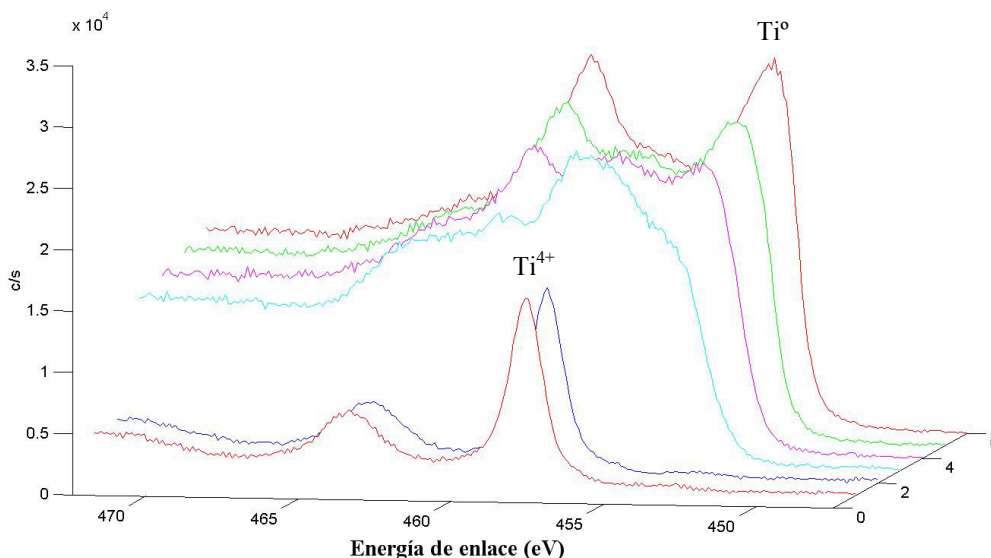


**Figura 2.16:** Fotopicos Ti2p detectados en la superficie del NiTi electropulido después de sucesivos ciclos de bombardeo de argón. Entre los picos correspondientes al  $Ti^{4+}$  y al  $Ti^0$ , van apareciendo picos relativos a las subestequiometrías  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{2+}$ .



**Figura 2.17:** Fotopicos Ti2p detectados en la superficie del NiTi OT 20 minutos. Las sucesivas estequiometrías del Ti aparecen progresivamente, pero más lentamente que para el caso del EP.





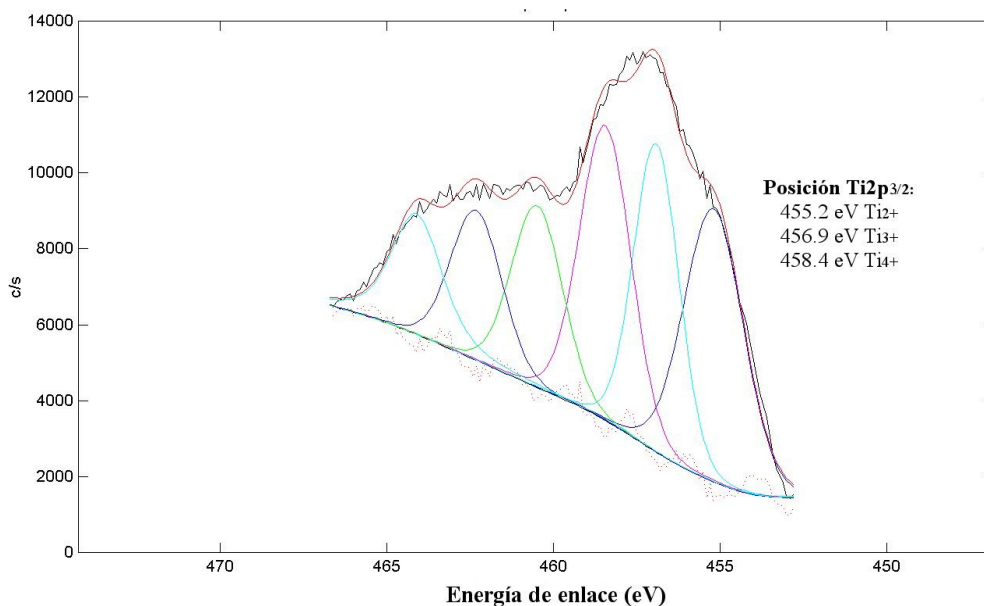
**Figura 2.18:** Fotopicos Ti2p detectados en la superficie del Ti c.p con pulido especular. Se ve como a partir del primer bombardeo de argón (ciclo 3), es decir a 1.2 nm de profundidad, ya no se encuentra únicamente TiO<sub>2</sub> puro.

El ajuste de los picos Ti2p<sub>1/2</sub> y Ti2p<sub>3/2</sub> (*curve fitting*) permite cuantificar las observaciones anteriores, obteniendo la contribución en porcentaje de cada estequiometría del Ti en la señal total del pico Ti2p, en cada uno de los ciclos.

El parámetro  $\chi^2$  (Chi-cuadrado) es el que permite definir la precisión del ajuste. En teoría, un ajuste perfecto da un valor de  $\chi^2$  comprendido entre 1 y 2. Si  $\chi^2$  está entre 2 y 4, significa que es conveniente optimizar el ajuste. Y si este parámetro es superior a 4, indica que, seguramente, faltan picos que deben contribuir a la señal total.

Generalmente, es muy difícil ajustar los picos Ti2p perfectamente, y más cuando hay más de dos picos que contribuyen a la señal total. Por esto, a título de ejemplo, se eligió hacer el ajuste de los picos Ti2p obtenidos para los distintos tratamientos en el ciclo 7 (después de 1 minuto de bombardeo, y correspondiendo a 6 nm de profundidad) (*tabla 2.4*). Ya que, dependiendo del tratamiento, el ajuste es más o menos complejo, se han obtenido valores de  $\chi^2$  de entre 0.97 y 4.2. Este ajuste se llevó a cabo tomando en cuenta tanto el pico 2p<sub>3/2</sub> como el pico 2p<sub>1/2</sub>, lo cual dificulta el proceso. En consecuencia, se considera que estos valores de  $\chi^2$  son muy aceptables.

En el caso de las superficies OT, se observó la contribución de las tres estequiometrías del Ti:  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{2+}$ , en ausencia de picos correspondientes a  $Ti^0$  (figura 2.19).



**Figura 2.19:** Ejemplo del ajuste del doble pico Ti2p del ciclo 7 (1 min de bombardeo) de la superficie del NiTi OT 20 min. Tres doble picos ( $Ti2p_{1/2}$ - $Ti2p_{3/2}$ ) contribuyen a la señal total, y corresponden al  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{2+}$ . El valor de  $\chi^2$  correspondiente a este ajuste es de 4.15.

**Tabla 2.4:** Contribución de las distintas estequiometrías del Ti en la señal total de Ti2p en función del tratamiento de oxidación y en el ciclo 7.

Tratamiento	Estequiometría del Ti (a 6 nm de profundidad)	% del pico Ti2p
PM	$Ti^0$	70
	$Ti^{2+}$	30
AH	$Ti^0$	70
	$Ti^{2+}$	30
AUT	$Ti^0$	31,3
	$Ti^{2+}$	44
	$Ti^{3+}$	21,7
EP	$Ti^0$	40,7
	$Ti^{2+}$	31,6
	$Ti^{3+}$	27,7
OT 20 min	$Ti^{2+}$	36,7
	$Ti^{3+}$	31,1
	$Ti^{4+}$	32,2

## 2.5 Discusión

El tratamiento de oxidación térmica (OT) es claramente el tratamiento de superficie más satisfactorio, comparado con todos los demás tratamientos estudiados. Permite obtener un óxido  $\text{TiO}_2$  estequiométrico casi libre de Ni en la superficie, con una relación Ti/Ni elevada y un mayor espesor global.

Este tratamiento está realizado a baja presión de oxígeno, y como Chan et al. observaron [Ctd90], lleva a una oxidación preferencial del Ti. Al contrario de las superficies oxidadas a presión atmosférica, no se detectaron grandes cantidades de óxidos de Ni o óxidos mixtos Ni-Ti [Agr03]; [Ctd90]; [Fvk02]; [Mgr05] con este tratamiento, y además se formó debajo de la superficie una zona casi libre de Ni (<3% at., *figura 2.14*) más gruesa que para los demás tratamientos. Basándose en estudios publicados y en estos resultados se podría establecer un mecanismo de oxidación para explicar este hecho. A 400°C, la formación de la capa de óxido se debe mayoritariamente a la difusión de los átomos de oxígeno hacia el interior de la red cristalina del NiTi [Agr03]. Además, como los valores de las entalpías de formación  $\Delta G_{\text{formation}}$  (298K) del  $\text{TiO}_2$  y del NiO son de  $-212.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  y  $-50.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  respectivamente [Dvb89]; [Ggw97]; [Thn98], los átomos de Ti se oxidan preferencialmente, y el Ni se queda en su estado metálico. La formación de un  $\text{TiO}_2$  estequiométrico es progresiva, con lo cual existen estados intermedios con formación de diferentes  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ). En esta situación, los átomos  $\text{Ni}^0$  interactúan con los iones  $\text{Ti}^{n+}$  ( $n < 4$ ) y difunden a través de la red  $\text{TiO}_x$  hacia capas más profundas [Efg93]. De esta manera, existe una migración de los iones hacia el interior del material que resulta en su desaparición en las capas más superficiales. Esto podría explicar el enriquecimiento en Ni observado en la capa que está por debajo de la capa libre de Ni (*figura 2.13*), aunque está principalmente debido al muy conocido bombardeo preferencial de Ti [Fvk02].

La oxidación térmica a presión atmosférica, al proveer la superficie con más cantidad de oxígeno, no debe permitir la existencia de subestequiometrías del  $\text{TiO}_2$  durante suficientemente tiempo para que los iones Ni migren hacia el interior. La formación de la capa de óxido debe ser más rápida, y los iones Ni “atrapados” en la superficie también acaban oxidándose.

No se obtuvieron diferencias entre los tratamientos con o sin ataque químico previo (AH1 y AH2, *figura 2.14*), en contraste con las observaciones publicadas [San95] según las cuales un ataque químico previo al baño en agua hirviendo (AH) permitía ayudar a la disminución de la concentración superficial de Ni. Esto podría ser debido a que en el trabajo de Shabalovskaya et al. trabajan con superficies comerciales que pueden tener defectos debido al mecanizado o a una mala preparación superficial. En estos casos, parece crucial remover estas capas superficiales, con la etapa del ataque químico, con el fin de prepararlas para un posterior tratamiento. En el

caso del presente estudio, todas las superficies de partida tenían un acabado superficial especular limpio, y consecuentemente, la primera etapa del ataque químico no debería tener tanta importancia.

En el caso del tratamiento de electropulido estudiado, y a pesar de seguir exactamente el método descrito por Zhao et al. [Zhd01], no se obtuvieron nunca superficies brillantes. La aplicación de los parámetros optimizados sólo permitió conseguir superficies homogéneas y reproducibles, pero siempre mates. Esta técnica de pulido electroquímico es muy laboriosa de optimizar, y esto debe ser una de las razones por las cuales muchos fabricantes no divulgan las condiciones experimentales que utilizan. Además, tiene el inconveniente de consumir grandes cantidades de reactivos químicos muy corrosivos y perjudiciales para la salud y el medio ambiente. En este caso, se emplearon aproximadamente unos 500 ml de electrolito para tratar 10 cm<sup>2</sup> de superficie.

De acuerdo con los trabajos reportados en la literatura (*tabla 2.1*), aunque se hubieran elegido otras condiciones de experimentación, parece evidente que los resultados no hubieran mejorado comparando con los de la oxidación térmica.

En las *figuras 2.15-2.18* se observó que desde el primer ciclo de bombardeo con argón (ciclo3), es decir a una profundidad aproximada de 1.2 nm, aparecen estequiometrías del Ti distintas al Ti<sup>4+</sup>, incluso para el Ti c.p. Este resultado es en parte debido a la reducción del Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>, y del Ti<sup>3+</sup> en Ti<sup>2+</sup>, debida al bombardeo, fenómeno que fue demostrado por Mc Cafferty et al. [Mwi99]. Esto implica que el grosor de la capa de TiO<sub>2</sub> es mayor, para todos los tratamientos, que el que se determina mediante el ajuste de los picos.

Por todas las razones anteriores, en la segunda parte de este capítulo, se trabajará sólo con el tratamiento de oxidación térmica en atmósfera controlada.

## **2.6 Conclusiones de la parte I**

- Se observa un bombardeo preferencial del Ti para todas las superficies estudiadas. Este fenómeno lleva a una concentración atómica en la masa del material NiTi de aproximadamente 65% de Ni.
- Los tratamientos de electropulido y de oxidación térmica a baja presión de oxígeno son los tratamientos para los cuales se detecta únicamente la formación de un óxido estequiométrico de  $\text{TiO}_2$  en superficie. Para los demás tratamientos, también están presentes otras subestequiometrías, así como Ti metálico.
- Mientras se detecta óxido de Ni para el tratamiento de autoclave, sólo está presente el Ni metálico sobre las superficies tratadas en un baño de agua hirviendo. En cuanto a los tratamientos de electropulido y de oxidación térmica, no se puede distinguir la naturaleza química del Ni superficial, debido a su muy baja concentración.
- El espesor de la zona libre de Ni (<3% at.), así como la relación superficial Ti/Ni, el espesor de óxido global y el espesor del óxido  $\text{TiO}_2$ , son mayores en el caso del tratamiento de oxidación térmica.

En consecuencia, entre todos los distintos tratamientos de oxidación estudiados, se destaca el tratamiento de oxidación térmica a baja presión de oxígeno. Este tratamiento es eficiente para formar en superficie un  $\text{TiO}_2$  estequiométrico casi libre de Ni, más grueso que para todos los otros tratamientos. Por la presencia de este óxido de Ti, este nuevo tratamiento podría mejorar la biocompatibilidad de las aleaciones de NiTi, limitando la liberación de iones Ni al medio y aumentando su resistencia a la corrosión.

## **Parte II**

En la parte I, el tratamiento de oxidación térmica a baja presión de oxígeno (OT) fue estudiado a una presión de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar durante un tiempo de 20 minutos, y sobre un material martensítico.

Así pues, recordando los objetivos de la parte II, estos son:

- 1) Comprobar que el tratamiento OT no afecta a las propiedades de memoria de forma de las aleaciones NiTi estudiadas.
- 2) Determinar la influencia del tiempo y de la presión de oxidación sobre el espesor del óxido superficial y de la zona libre de Ni debajo de la superficie
- 3) Determinar la influencia de la fase del material NiTi sobre el espesor del óxido superficial y de la zona libre de Ni debajo de la superficie

Conociendo el efecto de cada uno de estos parámetros sobre el proceso de oxidación, se pueden optimizar las condiciones de trabajo para obtener el óxido más grueso posible sin afectar a su tenacidad, minimizando la concentración superficial de Ni.

## 2.7 Materiales y métodos

### 2.7.1 Materiales

Se estudiaron discos de aleaciones en fase martensítica (Ale1 y Ale31, *tabla 1.2*) y en fase austenítica (Ale27, *tabla 1.2*), pulidos y lavados según la metodología descrita en el apartado 1.5.5 y posteriormente tratadas por oxidación térmica a 400°C, pero en diferentes condiciones de tiempo o presión de trabajo.

### 2.7.2 Métodos

#### 2.7.2.1 Influencia del tratamiento sobre las temperaturas de transformación

Se determinaron, mediante DSC (*apartado 1.5.3*), las temperaturas de transformación del NiTi (Ale1 y Ale27) antes y después del tratamiento de oxidación térmica (OT) elegido en la parte I. Se llevaron a cabo estas mediciones para comprobar que el tratamiento OT no afecta a las propiedades de memoria de forma del material.

#### 2.7.2.2 Influencia del tiempo de oxidación

Se llevó a cabo el tratamiento de oxidación térmica (OT) elegido en la parte I, durante distintos tiempos pero manteniendo la presión a  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar, y para una aleación en fase martensítica (Ale1). Los tiempos estudiados fueron de 20 y 40 minutos, y de 2h30, 3h30 y 5 horas.

También se estudiaron, a una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar, las aleaciones Ale31 (fase martensítica) y Ale27 (fase  $\beta$ ) oxidadas durante 2h30 y 5h00.

#### 2.7.2.3 Influencia de la presión

Se llevó a cabo el tratamiento de oxidación térmica (OT) elegido en la parte I, a dos presiones de proceso distintas,  $2,8 \cdot 10^{-2}$  y  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mbar, tanto para un material en fase martensítica (Ale31) como para un material en fase austenítica (Ale27), y durante un tiempo de 2h30 de tratamiento.

#### 2.7.2.4 Influencia de la fase

Se compararon los resultados obtenidos en las condiciones de trabajo (tiempo y presión) de OT referidos en los apartados 2.7.2.2 y 2.7.2.3, para una fase martensítica (Ale 28) y una fase austenítica (Ale27).

## 2.8 Resultados

### 2.8.1 Influencia del tratamiento de oxidación sobre las temperaturas de transformación

El material NiTi estudiado, tanto en fase austenítica (Ale1) como en fase martensítica (Ale27), no pierde sus propiedades de memoria de forma después de ser tratado por el tratamiento térmico OT (*figuras 2.20 y 2.21*).

En el caso de la aleación Ale27, las temperaturas de transformación del material, así como las entalpías de transformación no varían después de OT (*tabla 2.5*).

Sin embargo, se observa una ligera variación de la temperatura  $A_f$  después de OT en el caso de la aleación Ale1, mientras que las demás temperaturas se mantienen iguales. También, para este mismo material, existe un ligero aumento de las entalpías de transformación después del tratamiento. Además, aumentando el tiempo de oxidación del tratamiento OT, se aumenta la diferencia entre el valor de  $A_f$  antes y después de OT. Para 40 minutos de tratamiento OT, las temperaturas de transformación de la Ale1 no varían comparado con el material si tratar (*figura 2.20*).

**Tabla 2.5:** Temperaturas y entalpías de transformación martensíticas y austeníticas del material NiTi estudiado, antes y después del tratamiento OT.

Aleación	Tratamiento	Temperatura de Transformación (°C)				Entalpía de transformación (J/g)
		$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	
Ale1	NT	72,4	54,6	87,7	130,4	25
	OT	72,7	55,2	88,9	135,2	26
Ale27	NT	10,9	6	8,9	20,8	5.5
	OT	10,1	5,5	8,5	20	6



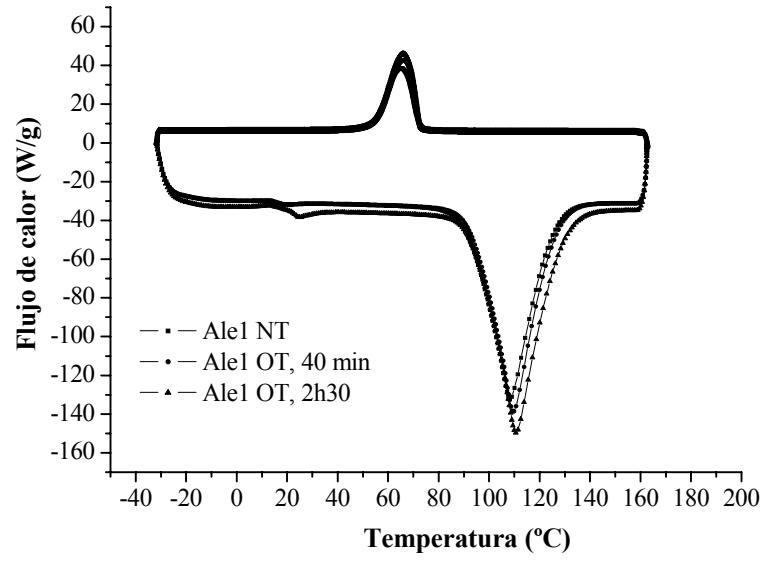


Figura 2.20: Influencia del tratamiento OT sobre las temperaturas de transformación de la aleación martensítica Ale1, y efecto del tiempo de oxidación.

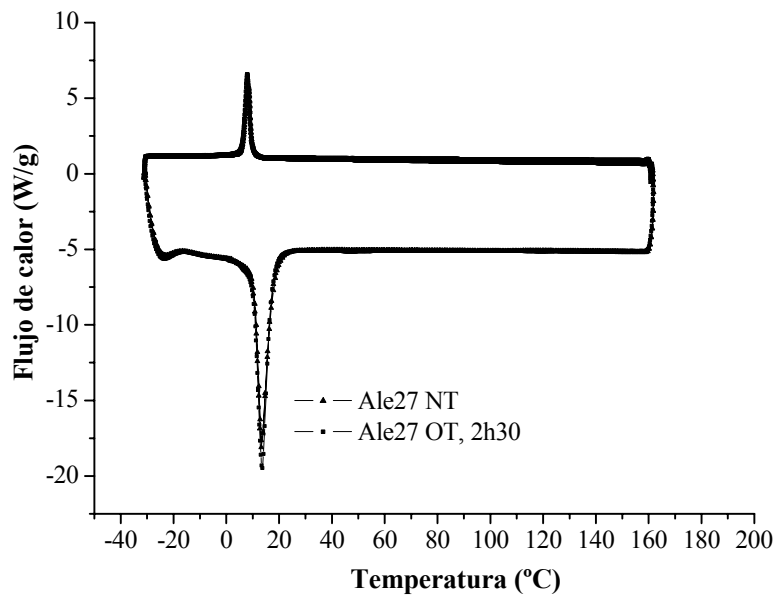
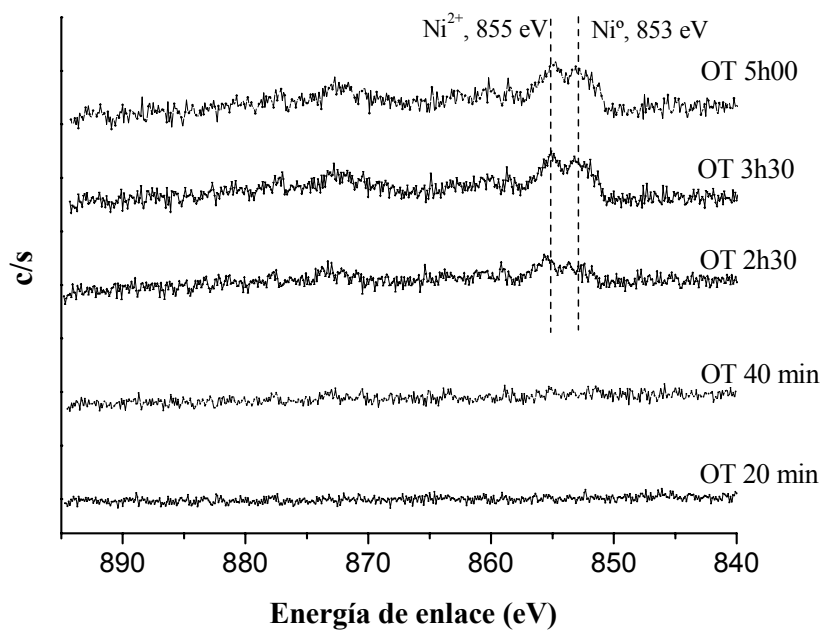


Figura 2.21: Influencia del tratamiento OT sobre las temperaturas de transformación de la aleación austenítica Ale27.

## 2.8.2 Elementos químicos presentes en superficie

Para cualquier tiempo de oxidación, presión de trabajo o fase del material estudiado, la naturaleza química del Ti es idéntica para unas condiciones dadas. En todos los casos se detectó la presencia de un óxido estequiométrico de  $\text{TiO}_2$  puro en las superficies oxidadas.

Sin embargo, se observa una evolución de la estequiometría del Ni en función del tiempo de oxidación. Mientras no se distingue con precisión ningún pico de Ni para las OT de 20 y 40 minutos, a mayor tiempo de tratamiento se observa la aparición de picos característicos del Ni metálico y oxidado (*figura 2.22*).



**Figura 2.22:** Picos  $\text{Ni}2p$  en la superficie del NiTi oxidado térmicamente durante distintos tiempos. A partir de 2h30 de tratamiento se distinguen dos picos  $\text{Ni}2p_{3/2}$  a energías de enlace correspondientes al  $\text{Ni}^0$  y el  $\text{Ni}^{2+}$  (apartado 2.3.2.2.5).

Por otra parte, las condiciones de trabajo tuvieron una influencia sobre los perfiles de concentración y sobre el espesor del óxido formado. Esta influencia se analiza a continuación.

### 2.8.3 Influencia del tiempo de oxidación

Para la Ale1 (fase martensítica), se observó que al aumentar el tiempo de oxidación, la zona libre de Ni es mayor (figura 2.23), así como el espesor del óxido (tabla 2.6).

Sin embargo, existe una saturación del proceso de oxidación a partir de 2h30 de tratamiento. Es decir que aunque se vaya aumentando el tiempo de oxidación no se consigue un espesor mayor de capa de óxido y tampoco aumenta más, o muy ligeramente, la zona libre de Ni (figura 2.24).

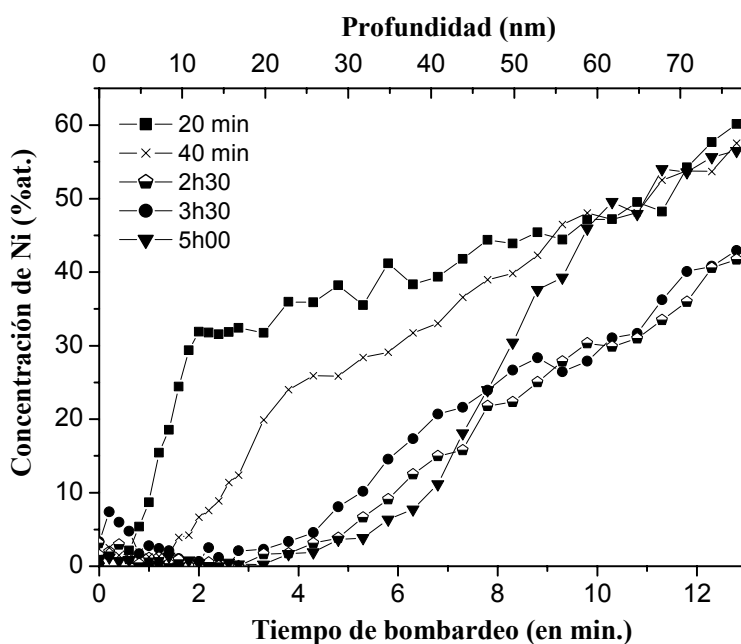
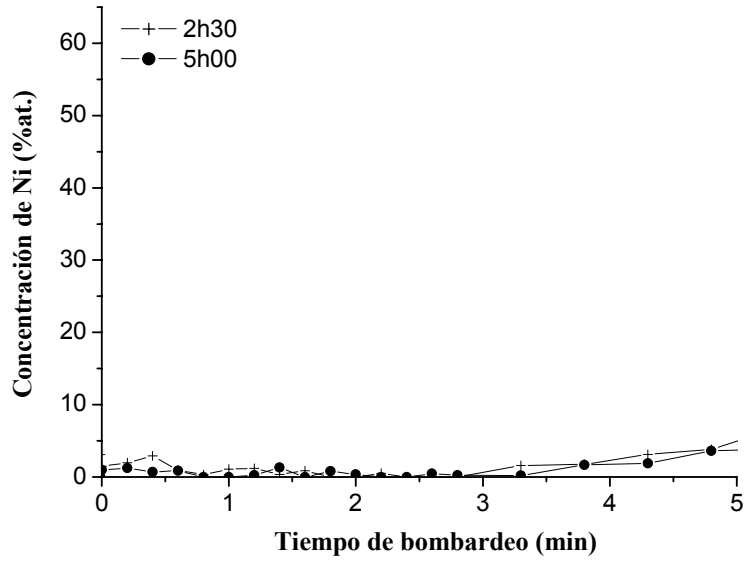


Figura 2.23: Perfiles de concentración del Ni obtenidos del NiTi (Ale1) tratado por oxidación térmica (OT) a varios tiempos de oxidación y a una misma presión de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Tabla 2.6: Espesor del óxido en nm (todas las estequiometrías existentes) formado por oxidación térmica en función del tiempo de oxidación, para la Ale1 y a una presión de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Tiempo de oxidación				
20 min	40 min	2h30	3h30	5h00
23	42	66	69	53

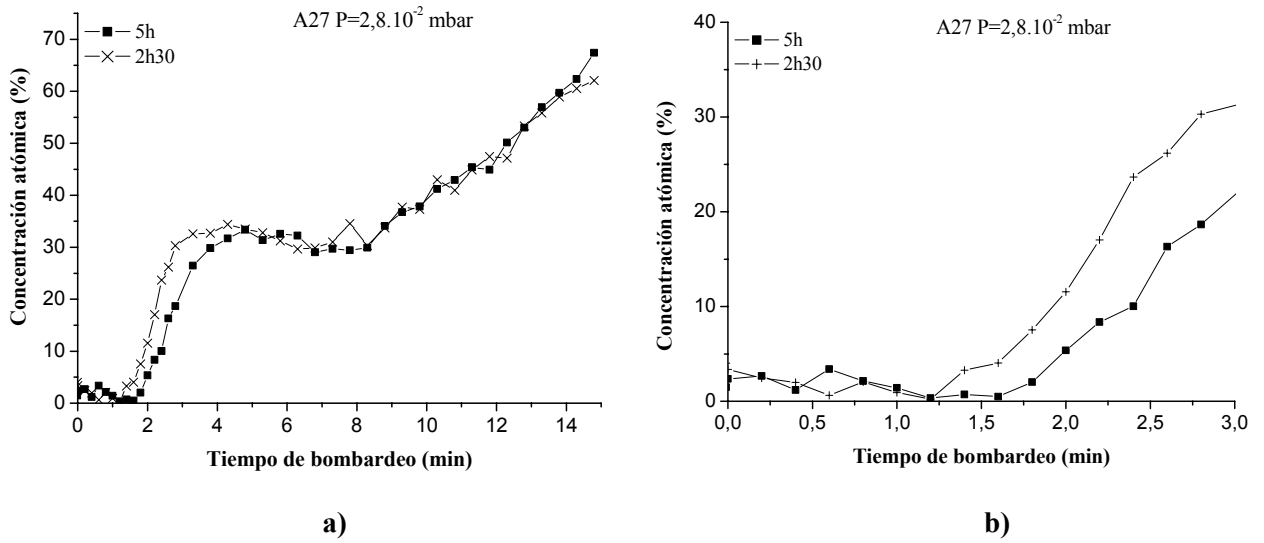


**Figura 2.24:** Detalle de los cinco primeros minutos de bombardeo (hasta 30 nm) del perfil de concentración del Ni obtenido de la Ale1 tratada por OT durante 2h30 y 5h00.

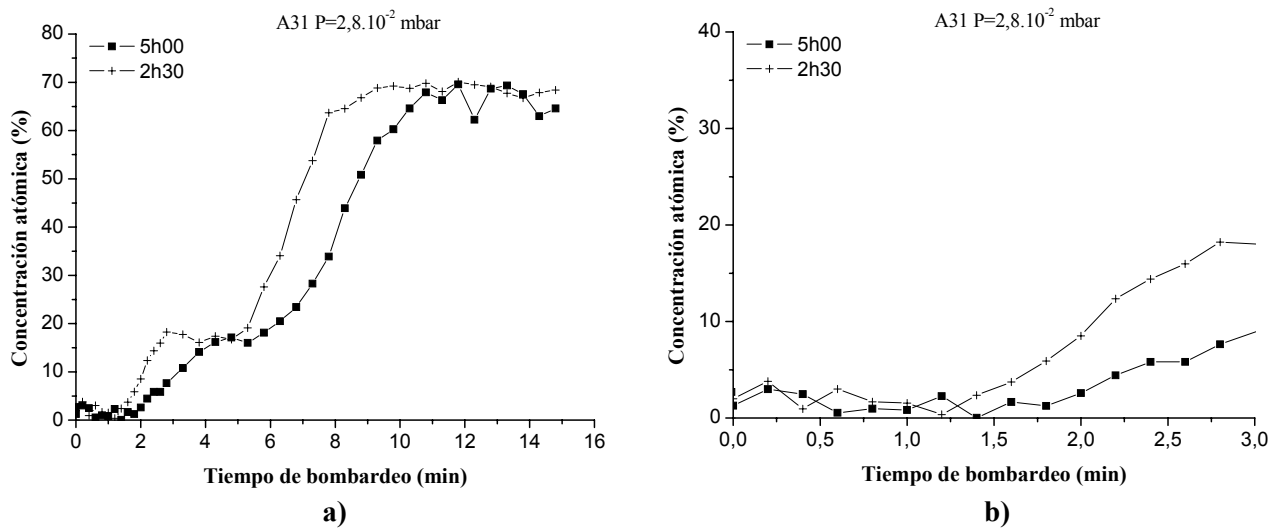
Los resultados obtenidos de la comparación entre el OT durante 2h30 y 5h00 de las aleaciones Ale27 (fase  $\beta$ ) y Ale31 (martensita), también muestran la misma saturación en el proceso de oxidación. Casi no se observa, o muy ligeramente, un aumento del espesor del óxido (*tabla 2.7*) y del espesor de la zona libre de Ni (*figuras 2.25 a y 2.25 b; figuras 2.26 a y 2.26 b*) cuando el tiempo de tratamiento aumenta hasta 5h.

**Tabla 2.7:** Espesor de los óxidos en nm (todas las estequiometrías existentes) obtenidos a distintos tiempos de oxidación y con una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar para dos fases distintas.

Material	Tiempo de oxidación	
	2h30	5h00
Ale27	59	56
Ale31	38	47



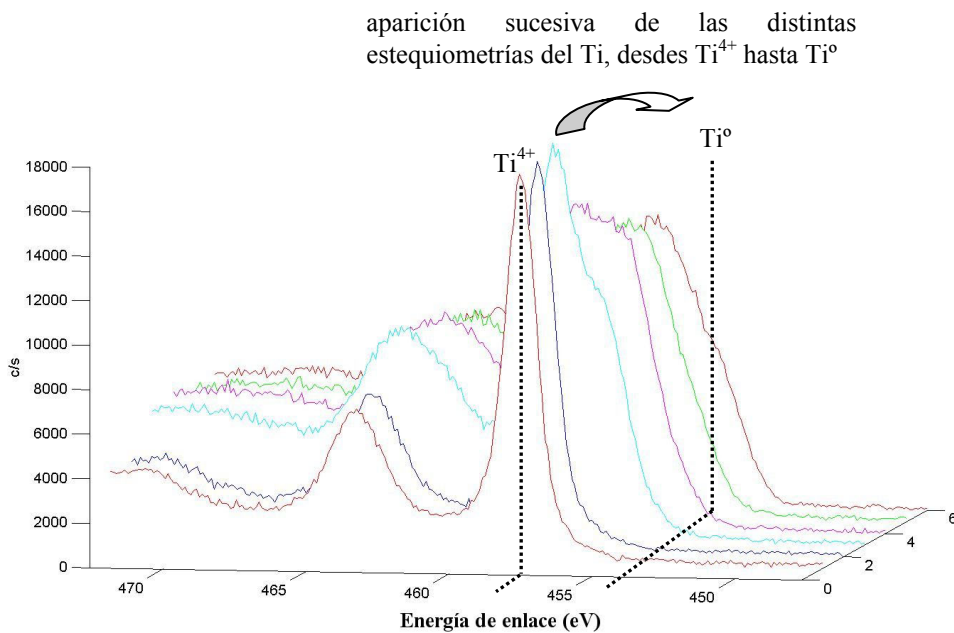
**Figura 2.25:** a) Perfil de concentración del Ni obtenidos del NiTi tratado (Ale27, fase  $\beta$ ) por oxidación térmica a varios tiempos de oxidación y a una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar. b) Detalle de los tres primeros minutos de bombardeo (hasta 18 nm).



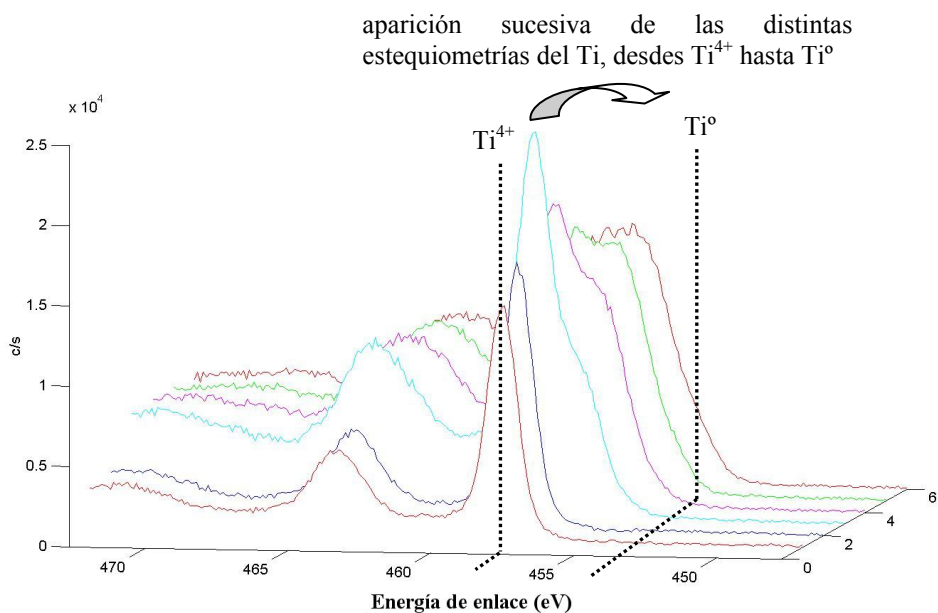
**Figura 2.26:** a) Perfil de concentración del Ni obtenidos del NiTi tratado (Ale31, fase martensítica) por oxidación térmica a varios tiempos de oxidación y a una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar. b) Detalle de los tres primeros minutos de bombardeo (hasta 18 nm).

Además, comparando la evolución de los picos Ti2p con los ciclos de bombardeo, también se observa que el espesor del TiO<sub>2</sub> estequiométrico aumenta con el tiempo (*figuras 2.27-2.29*), y en este caso, no se observa saturación. Se ve que el espesor de TiO<sub>2</sub> puro es mayor a 5h00 que a todos los otros tiempos estudiados.

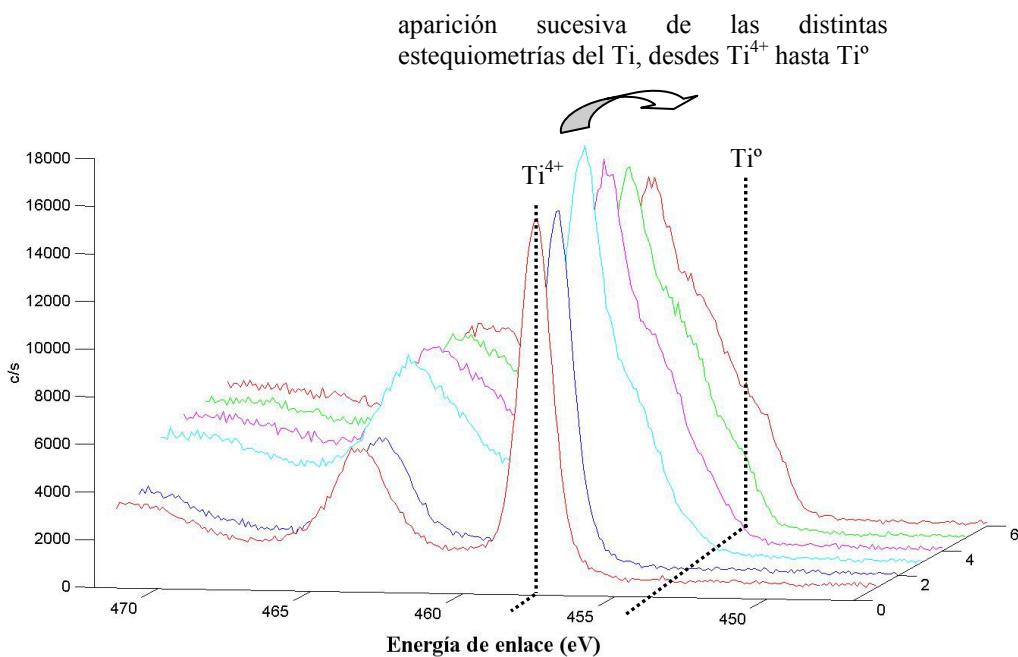
En el caso del NiTi OT 20 minutos (*figura 2.27*), la aparición de las subestequiometrías del Ti, diferentes al Ti<sup>4+</sup>, se hace más rápido que en el caso del NiTi OT 2h30 (*figura 2.28*) y del NiTi OT 5h (*figura 2.29*). La diferencia entre este último y los dos primeros es evidente sobre todo en los ciclos 4, 5 y 6.



**Figura 2.27:** Fotopicos Ti2p detectados en la superficie del NiTi (Ale1) OT 20 minutos, durante los seis primeros ciclos.



**Figura 2.28:** Fotopicos  $Ti2p$  detectados en la superficie del NiTi (Ale1) OT 2h30 OT, durante los seis primeros ciclos. Se observa como la contribución de subestequiometrías del Ti, diferentes al  $Ti^{4+}$ , a partir del ciclo 3 es menor que para la OT durante 20 minutos.

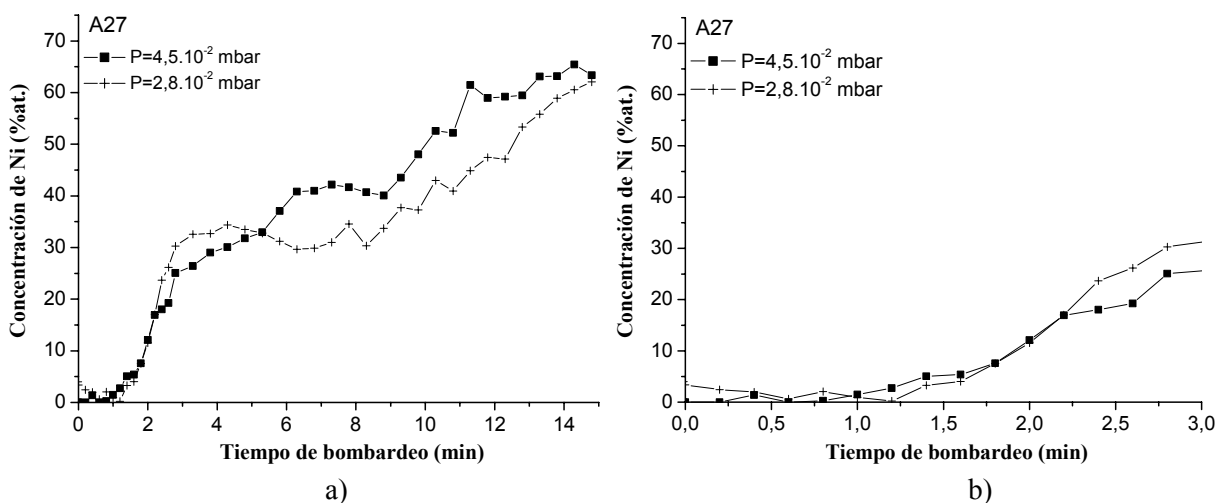


**Figura 2.29:** Fotopicos  $Ti2p$  detectados en la superficie del NiTi (Ale1) OT 5h, durante los seis primeros ciclos. Se observa como la transformación del pico  $Ti2p$ , al principio correspondiente a  $Ti^{4+}$ , hacia  $Ti^0$ , pasando por las otras estequiometrías es más lenta que en el caso de la OT durante 2h30. La diferencia es muy clara en los ciclos 4, 5 y 6.

### 2.8.4 Influencia de la presión de aire

Comparando los perfiles de concentración del Ni, tanto para la aleación Ale27 (fase austenítica) como para la aleación Ale31 (fase martensítica) (*figuras 2.30 a y 2.30b; figuras 2.31 a y 2.31 b*, respectivamente), se observa que la presión de aire no tiene influencia significativa, ni sobre el espesor de la zona libre en Ni, ni sobre la concentración de Ni superficial. Sin embargo, podría ser que con la mayor presión se obtenga una concentración de Ni, en los primeros nanómetros de la superficie, ligeramente menor comparado con la presión más baja.

Sin embargo, se observan ligeras diferencias respecto al espesor del óxido formado (*tabla 2.8*). La comparación de los perfiles de concentración de O demuestra que en el caso de la presión a  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar, el espesor del óxido formado es mayor que para una presión de  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mbar, tanto para la Ale27 como para la Ale31 (*figura 2.32 a y 2.32 b*, respectivamente). Sin embargo, este fenómeno es menos pronunciado en el caso de la aleación Ale31 (*figura 2.32 b*).



**Figura 2.30:** a) Comparación del perfil de concentración de Ni obtenido a dos presiones distintas para superficies de la Ale27 oxidadas durante 2h30. b) Detalle de los tres primeros minutos de bombardeo (18 nm de profundidad).



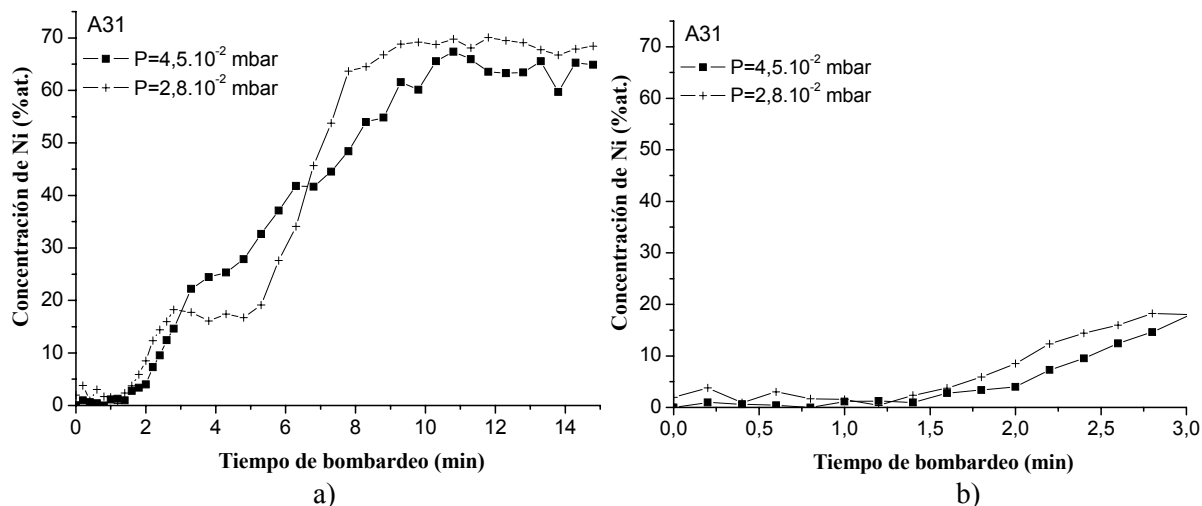


Figura 2.31: a) Comparación del perfil de concentración de Ni obtenido a dos presiones distintas para superficies de la Ale31 oxidadas durante 2h30. b) Detalle de los tres primeros minutos de bombardeo (18 nm de profundidad).

Tabla 2.8: Espesor de los óxidos en nm (todas las estequiometrías existentes) obtenidos a distintas presiones de oxidación y con un tiempo de oxidación de 2h30, para dos fases distintas.

Material	Presión de oxidación	
	$2,8 \cdot 10^{-2}$ mbar	$4,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
Ale27 (austenita)	56	31,2
Ale31 (martensita)	38	32,4

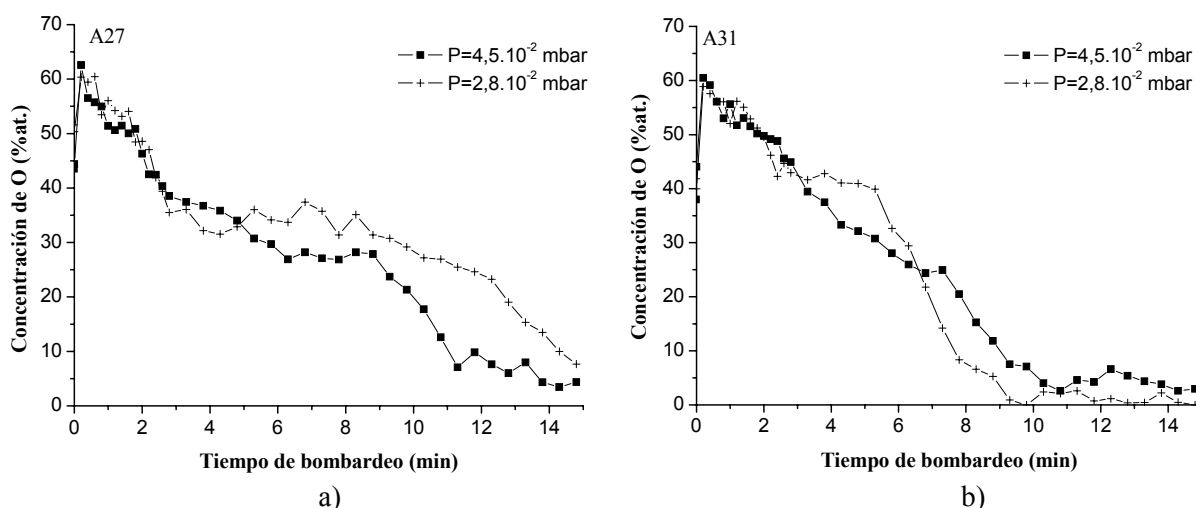
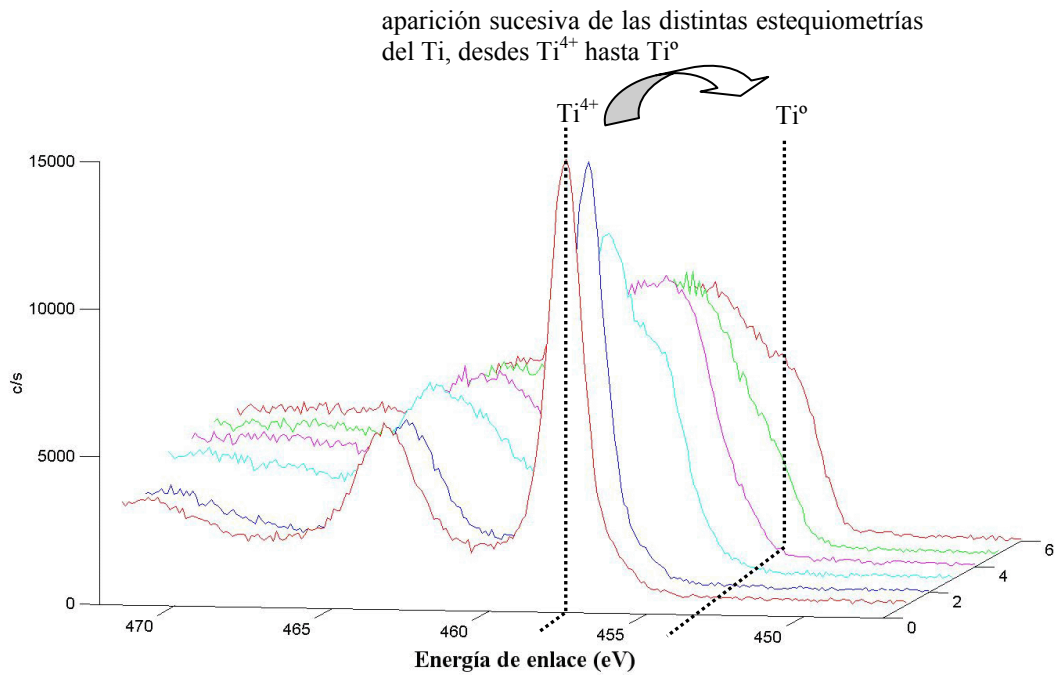
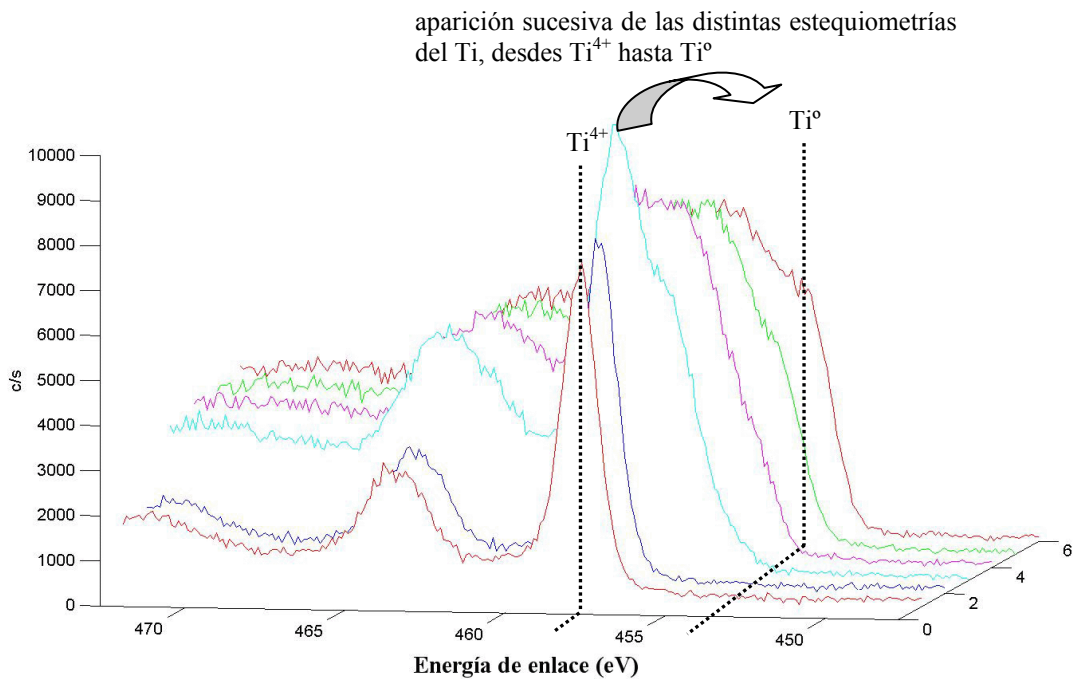


Figura 2.32: a) Comparación del perfil de concentración de O de una superficie de Ale27 oxidada a diferentes presiones durante 2h30. b) Para una superficie de Ale31.

Comparando la evolución de los fotopicos Ti2p en función de los ciclos de bombardeo, se observa que, en el caso de la aleación Ale27, el espesor del TiO<sub>2</sub> casi no varía en función de la presión (figuras 2.33 y 2.34).



**Figura 2.33:** Ti2p de la Ale27 oxidada durante 2h30 a una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar, durante los seis primeros ciclos.



**Figura 2.34:** Ti2p de la Ale27 oxidada durante 2h30 a una presión de  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mbar, durante los seis primeros ciclos.

Sin embargo, en el caso de la aleación Ale31, aparece una ligera diferencia en el pico Ti2p del ciclo 3 (6 nm de profundidad): la señal de las subestequiometrías de TiO<sub>2</sub> en el caso de la presión a  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mbar (figura 2.35) es mayor que en el caso de la presión a  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar (figura 2.36).

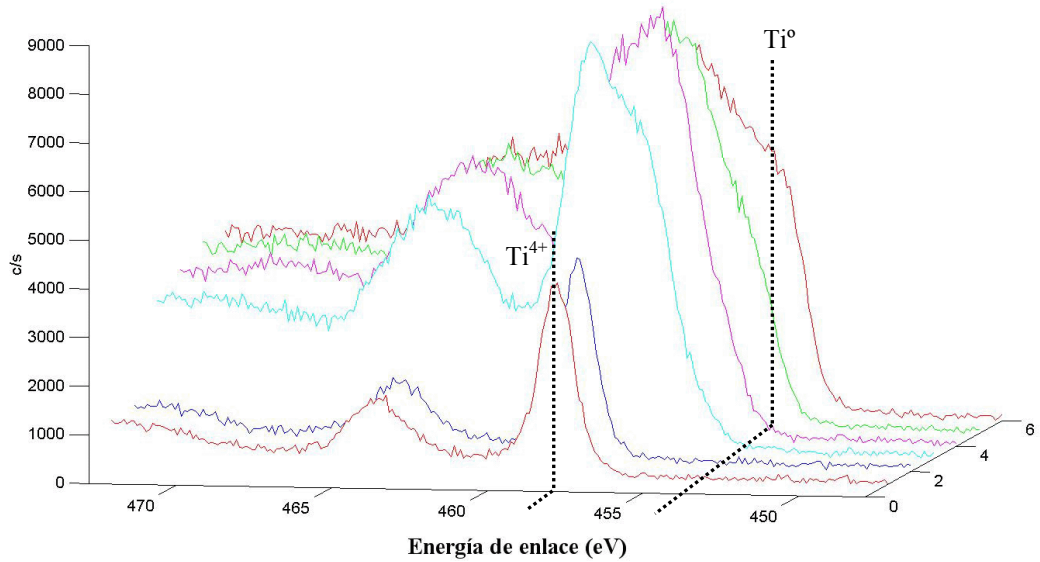


Figura 2.35: Ti2p de la Ale31 oxidada durante 2h30 a una presión de  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mbar, durante los seis primeros ciclos.

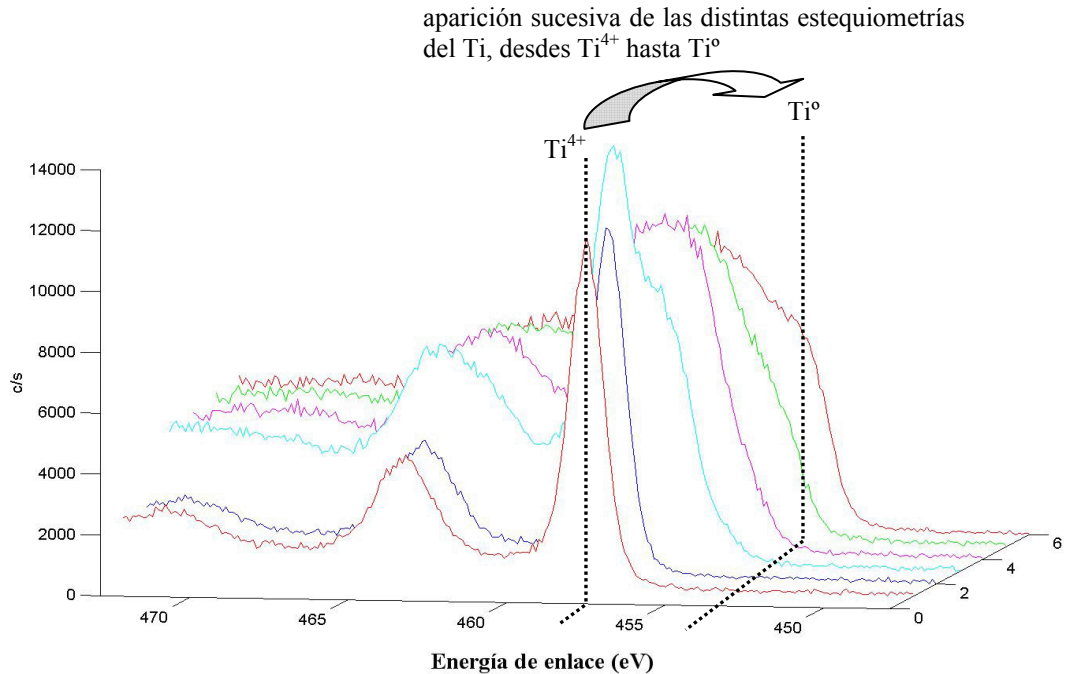


Figura 2.36: Ti2p de la Ale31 oxidada durante 2h30 a una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar, durante los seis primeros ciclos.

La cuantificación de estas diferencias en el ciclo 3, se puede hacer mediante un ajuste del pico Ti2p (*curve fitting*), en cada caso.

De esta manera, se obtiene que la contribución del TiO<sub>2</sub> en la señal total de Ti2p es mayor para la presión 2,8.10<sup>-2</sup> mbar que para la presión 4,5.10<sup>-2</sup> mbar, en el caso de la Ale31, mientras que no existe diferencia significativa para la Ale27 (*tabla 2.9*).

**Tabla 2.9:** Contribución de las distintas estequiometrías del Ti en la señal total de Ti2p en función de la presión de oxidación y en el ciclo 3.

Aleación	Estequiometría del Ti (a 6 nm de profundidad)	% del pico Ti2p en función de la presión (mbar)	
		2,8.10 <sup>-2</sup>	4,5.10 <sup>-2</sup>
Ale27	Ti <sup>4+</sup>	64.7	65.2
	Ti <sup>3+</sup>	35.3	34.8
Ale31	Ti <sup>4+</sup>	63.6	55.2
	Ti <sup>3+</sup>	36.4	44.8

### 2.8.5 Influencia de la fase del NiTi

El tratamiento OT permite obtener una concentración de Ni superficial muy baja en los materiales tanto austeníticos como martensíticos (*figura 2.37*). Sin embargo, existen variaciones en función de la fase en los perfiles de concentración del Ni con la profundidad. Para la fase austenítica, siempre aparece una zona “plateau”, donde la concentración de Ni es estable, mucho más gruesa que para los materiales martensíticos, independientemente del tiempo de oxidación (*figura 2.38 a*) y de la presión de trabajo (*figura 2.38 b*).

La concentración de Ni aumenta más rápido para las superficies austeníticas, con la zona “plateau” situada a mayor concentración que para las superficies martensíticas. Sin embargo, a mayor profundidad, la tendencia es inversa, con una concentración de Ni mayor para los materiales martensíticos.

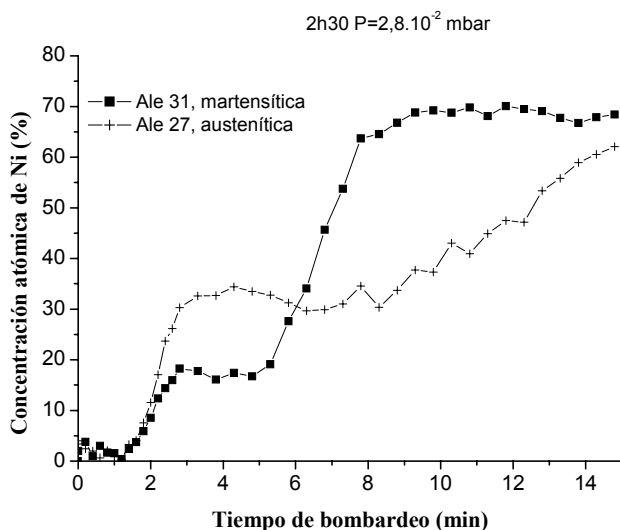


Figura 2.37: Influencia de la fase del material NiTi sobre el perfil de concentración del Ni, obtenido con superficies tratadas 2h30 a una presión de 2,8.10<sup>-2</sup> mbar.

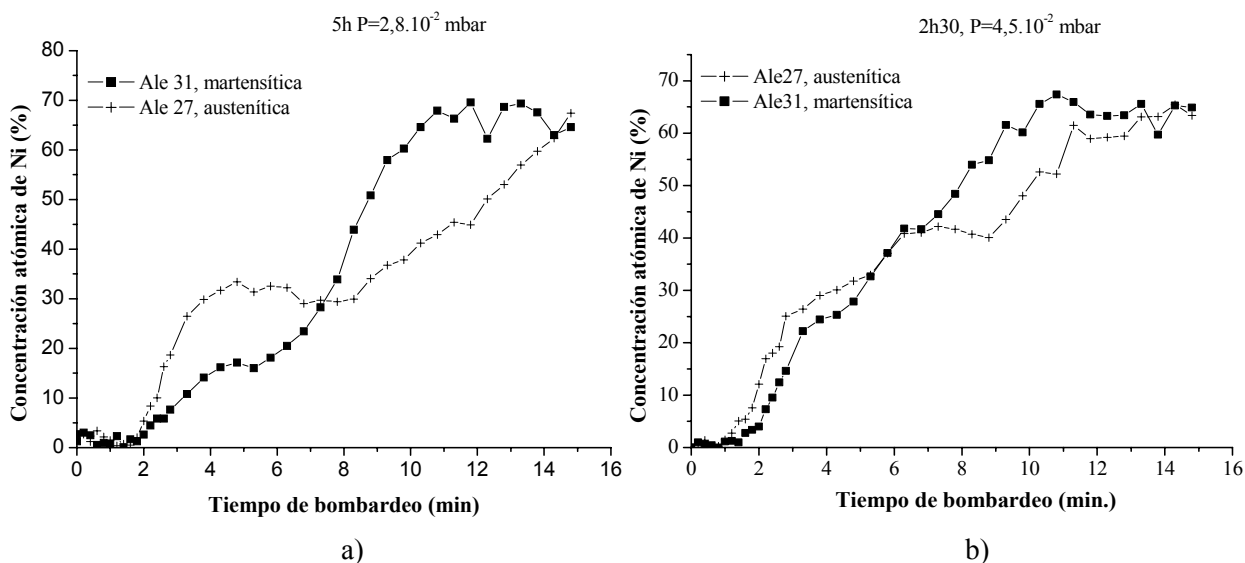
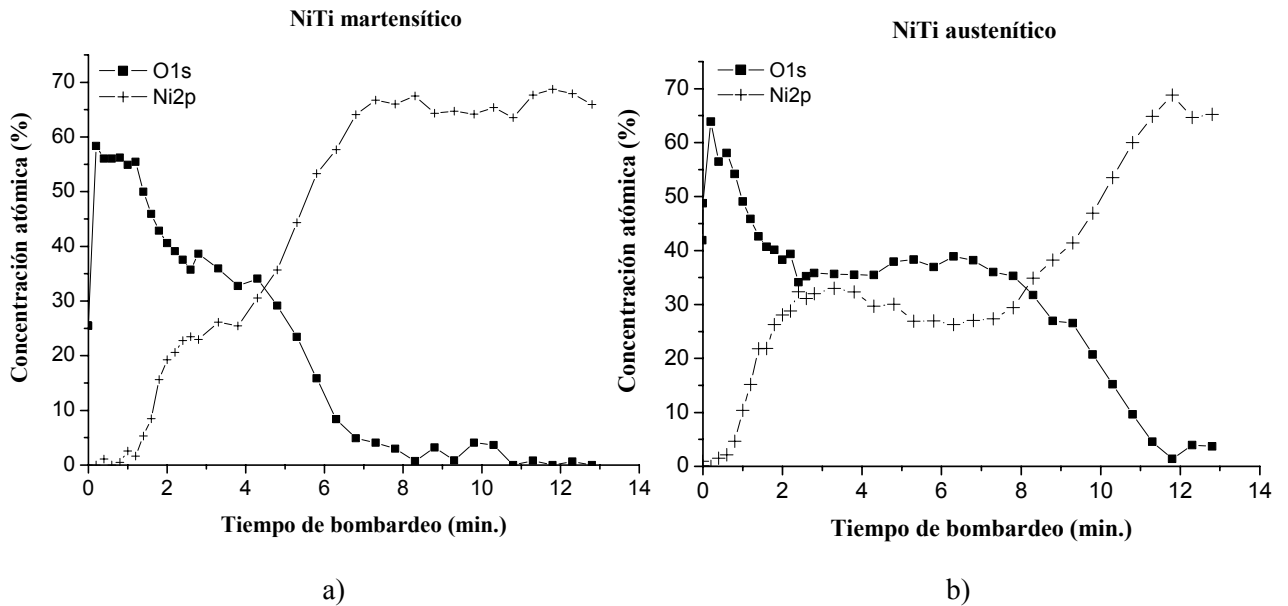


Figura 2.38: a) Influencia de la fase del material NiTi sobre el perfil de concentración del Ni, obtenido con superficies tratadas 5h a una presión de 2,8.10<sup>-2</sup> mbar. b) Influencia de la fase del material NiTi sobre el perfil de concentración del Ni, obtenido con superficies tratadas 2h30 a una presión de 4,5.10<sup>-2</sup> mbar.

### 2.8.6 Correlación entre el perfil de O y el perfil de Ni

Los perfiles de O y de Ni son dependientes uno del otro. A más concentración de O en un punto, menos concentración de Ni. Y viceversa. Esta simetría entre los dos perfiles se ha observado tanto en las aleaciones martensíticas como en las aleaciones austeníticas (figuras 2.39 a 2.39 b), y para cualquier tiempo de oxidación.



**Figura 2.39:** Simetría entre los perfiles de O y de Ni en las muestras de NiTi tratadas por oxidación térmica (ejemplo de la oxidación durante 2h30 a una presión de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mbar).

## 2.9 Discusión

La influencia del tratamiento OT sobre las temperaturas de transformación de las aleaciones de NiTi sólo es visible para los materiales de fase martensítica. En este caso, se observa un ligero aumento de la temperatura  $A_f$ . Esto es probablemente debido a la formación de precipitados en la matriz, durante el tratamiento OT, que anclan las placas de martensita y dificultan la retransformación en austenita. En consecuencia, para aplicaciones superelásticas del NiTi, el tratamiento OT podría ser aplicado sin producir alteraciones de las temperaturas de transformación del material. Si se quiere emplear el material para aplicaciones basadas en la memoria de forma, es necesario tomar en cuenta la ligera variación de  $A_f$  después de OT. Lo conveniente sería ajustar la composición del NiTi, o diseñar sus temperaturas de transformación, de tal manera que la temperatura  $A_f$  después el OT sea la deseada para una aplicación dada. De lo contrario, se arriesga a que el dispositivo no recubra totalmente su forma inicial al calentarse.

Como se discutió en la parte I, el mecanismo de oxidación en el caso de la oxidación térmica a 400°C y baja presión de oxígeno (OT), se basa en una oxidación preferencial y progresiva del Ti, a medida que van difundiendo los átomos de oxígeno hacia el interior del material. De esta manera, antes de formarse el TiO<sub>2</sub> estequiométrico, existe un óxido defectuoso TiO<sub>x(x<2)</sub> que actúa de fuerza motriz para la migración de los átomos de Ni hacia zonas más internas del material. Es este mecanismo que puede justificar también la correlación observada entre los perfiles de concentración del oxígeno y del Ni (*figura 2.39*). Es decir que la penetración del O en el interior del material es el factor determinante de la migración de los átomos de Ni hacia capas más profundas.

La aparición, a partir de 2h30 de tratamiento, de picos correspondientes a una estequiometría de óxido de Ni, podría ser debida a que los átomos de Ni “atrapados” en la superficie que no difundieron en capas más profundas, tienen más probabilidades de oxidarse a mayor tiempo de oxidación.

Cuanto mayor es el tiempo de oxidación, mayor es el espesor del óxido y de la zona libre de Ni. Esto indica que el proceso de oxidación está controlado por un proceso de difusión dependiente del tiempo. Cuanto mayor es el tiempo de oxidación, más profundo pueden llegar los átomos de oxígeno que difunden hacia el interior del material. Sin embargo, a partir de 2h30, se observa una saturación en el proceso, es decir que al aumentar el tiempo de oxidación, ya no permite obtener un óxido más grueso. Esto se podría explicar por la naturaleza protectora y no porosa del óxido superficial que se forma. Con 2h30 de tratamiento, se forma un óxido que impide la posterior difusión del oxígeno de la atmósfera hacia el interior. Sin embargo, ¿cómo se podría explicar que no se observa esta saturación si se considera el espesor del TiO<sub>2</sub> puro? (*figuras 2.27-2.29*). Una de las posibles hipótesis es que los valores del espesor del óxido formado (todas las estequiometrías existentes) no son absolutos, ya que se obtienen mediante una aproximación [San95]; [Thn98]; [Tty99].

Por otra parte, se observa una influencia de la fase sobre los perfiles de concentración, tanto de O como de Ni, y sobre el espesor del óxido formado. Es muy probable que, aunque se forme TiO<sub>2</sub> estequiométrico en la superficie de ambas fases, la estructura cristalina de este óxido sea distinta en función de la fase. En consecuencia, también puede ser distinta la termodinámica del proceso de oxidación en función de la fase, llevando a resultados distintos para unas condiciones de trabajo idénticas.

Finalmente, se observó que la presión de oxígeno tenía, sobre todo, una influencia sobre el espesor del óxido formado. A menor presión, mayor espesor de óxido (todas las estequiometrías

existentes). Esta tendencia, también se vio reflejada en el espesor del TiO<sub>2</sub> puro, pero sólo en el caso de la aleación martensítica (Ale31). Sin embargo, hubiera sido interesante estudiar un rango de presiones de trabajo más amplio para poder corroborar las observaciones hechas con las dos únicas presiones estudiadas (2,8 y 4,5.10<sup>-2</sup> mbar). Desgraciadamente, el sistema de trabajo disponible no lo permitía.

En general, es muy difícil dar una explicación concisa de las diferencias observadas en función de las condiciones de trabajo. La justificación termodinámica de los mecanismos del proceso de oxidación que han llevado a los resultados observados precisa de un mayor y específico trabajo que no ha sido alcance de esta tesis doctoral. Así pues, los datos obtenidos en el presente capítulo no son suficientes para permitir una precisa interpretación de los mecanismos de oxidación del NiTi a baja presión de oxígeno. En consecuencia, se limitarán las conclusiones del presente estudio a la influencia que tiene cada variable de la OT sobre la formación del óxido superficial.

## **2.10 Conclusiones de la parte II**

- El tratamiento OT no altera las propiedades de memoria de forma del material NiTi.
- La OT permite la obtención de un TiO<sub>2</sub> estequiométrico casi libre de Ni en la superficies de aleaciones de NiTi tanto martensíticas como austeníticas.
- Al aumentar el tiempo de OT, se aumenta el espesor del óxido superficial formado, así como el espesor de la zona libre de Ni. Sin embargo, se llega a una saturación tras 2h30 de tratamiento OT. El espesor del óxido formado es mayor para los materiales en fase austenítica.
- A menor presión de trabajo, el espesor del óxido superficial global (todas las estequiometrías existentes) y del óxido TiO<sub>2</sub> estequiométrico es superior.



## **2.11 Conclusiones generales**

Los resultados de la parte-I del presente capítulo demuestran que el tratamiento de oxidación térmica a baja presión de oxígeno (OT) permite la formación de un óxido  $\text{TiO}_2$  estequiométrico casi libre de Ni en la superficie del material NiTi. Este óxido es de mayor espesor que con los demás tratamientos superficiales estudiados.

Los resultados obtenidos en la parte II permiten concluir que el tratamiento OT no afecta a las propiedades de memoria de forma del material NiTi.

A partir de 2h30 de OT, no se consigue aumentar ni el espesor del óxido superficial, ni el espesor de la zona libre de Ni. Asimismo, a menor presión de proceso, mayor espesor de óxido.

Por todo ello, el tratamiento superficial que se estudiará en los capítulos que vienen a continuación, es el tratamiento de oxidación térmica a  $400^\circ\text{C}$ , durante 2h30 y a una presión de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mbar (la mínima aplicable con el sistema disponible).

## 2.12 Glosario XPS

A continuación, se presenta por orden alfabético, la definición [traducidas de ASTM E673-90] de las palabras inglesas, relativas a la técnica de XPS, que se han ido encontrando a lo largo de este capítulo.

La mayoría de la bibliografía consultada para la elaboración de este trabajo es en inglés. En consecuencia por comodidad y para evitar errores o imprecisiones en la traducción al castellano, se eligió emplear estas palabras en inglés.

*Curve fitting*: la construcción de los picos individuales de un espectro consistiendo en solapar distintos picos centrados en distintas energías de enlace. Esto permite un cálculo de la contribución de cada uno de los picos en el pico general.

*Depth profile*: la composición química y la concentración atómica medidas en función de la profundidad (distancia desde la superficie hacia el interior de la muestra).

*Full Width at Half Maximum (FWHM)*: anchura de un pico a la mitad de su máximo (por encima del ruido de fondo)

*Multiplex spectra o narrow scan*: espectro adquirido con una resolución más alta (*pass energy* más bajo) que para el espectro *survey*, y en un rango de energías de enlace más estrecho correspondiendo a un elemento específico, es decir en una zona de energía donde se encuentran los picos característicos de un solo elemento químico. Este tipo de espectro permite un análisis más fino de los picos, permitiendo también un ajuste de curva (*curve fitting*).

*Pass Energy*: la energía cinética media de los electrones, en la porción de energía dispersiva del analizador de energía, que les permitirá atravesar el analizador y ser contados.

*Preferential Sputtering*: el fenómeno que ocurre cuando el *sputtering* de una muestra de varios elementos químicos causa un cambio en el equilibrio de la composición superficial de la muestra.

*Sensitivity Factor*: intensidad de un pico comparado con la intensidad de una muestra estándar, para átomos en un entorno homogéneo. La división de la altura de un pico, o de su área por el factor de sensibilidad apropiado permite conocer el número relativo de átomos detectados, suponiendo un entorno homogéneo.

*Sputtering*: el fenómeno por el cual átomos y iones están eyectados de una superficie por efecto del bombardeo de partículas.

*Survey spectra (o scan)*: espectro general, barriendo un amplio rango de energías (generalmente desde 0 hasta 1400 eV) y con un *pass energy* bastante ancho, para permitir la identificación de todos los elementos presentes en la superficie de la muestra en un tiempo óptimo.

*Takeoff angle*: el ángulo con el cual las partículas se escapan de la superficie de la muestra ensayada, con respecto al plano de esta muestra. Cuanto mayor es el *takeoff angle*, menor es la profundidad del análisis.