

**CARACTERIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN CON MEMORIA DE FORMA
NÍQUEL-TITANIO UTILIZADA PARA LA FABRICACIÓN DE MICRO-TUBOS
EMPLEADOS EN OPERACIONES CARDIOVASCULARES**

**NIDYA MARCELA OCHOA GARCIA
MONICA ANDREA ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
Bucaramanga, 2006**

**CARACTERIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN CON MEMORIA DE FORMA
NÍQUEL-TITANIO UTILIZADA PARA LA FABRICACIÓN DE MICRO-TUBOS
EMPLEADOS EN OPERACIONES CARDIOVASCULARES**

**NIDYA MARCELA OCHOA GARCIA
MONICA ANDREA ROJAS**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

Director

**Universidad Industrial de Santander, UIS
Ph. D. C. M. Sc. Ing. LUIS EMILIO FORERO GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
Bucaramanga, 2006**

DEDICADO

A Dios, por sus sabias palabras, que fueron mi refugio, fuente de inspiración y fortaleza para no desfallecer en los momentos difíciles.

A mi madre, Belcy Rojas, sus sacrificios, cuidados y apoyo incondicional me mantuvieron firmes y con el deseo latente de alcanzar este triunfo.

A mis tías por enseñarme a confiar en mis capacidades. Siempre tuvieron palabras de aliento y esperanza.

Mónica Andrea Rojas

A Dios, por guiar cada uno de mis pasos, y ser fuente de sabiduría en cada una de mis decisiones.

A mis padres Héctor Julio y Margarita, por enseñarme a ser cada día una mejor persona, a encontrar en la perseverancia y la constancia las mejores herramientas para alcanzar mis sueños.

A mis hermanas Julia Margarita, María Isabel y María Clara por ser mis fuentes de inspiración y acompañarme en este gran paso de mi vida.

A Mauricio, por su cariño, apoyo y comprensión.

Nidya Marcela

AGRADECIMIENTOS

Las autoras manifiestan sus agradecimientos a:

- ✧ A la Universidad Industrial de Santander por darnos la oportunidad de formarnos profesionalmente.
- ✧ Al Grupo de Investigación en Biomateriales por la oportunidad de desarrollar el trabajo de investigación, y al Ingeniero Luis Emilio Forero por su tiempo y dedicación.
- ✧ A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, especialmente a Ambrosio Carrillo por su interés y ayuda.
- ✧ Al Ingeniero Freddy Rincón Osorio de la Universidad Santo Tomás de Aquino, por su colaboración en la realización de los ensayos mecánicos.
- ✧ Al Ingeniero Holguer Mendoza Villabona por los servicios y aportes en los ensayos de absorción atómica y XFR.
- ✧ A la Ingeniera Alejandra Santa de la Universidad de Antioquia, por los servicios de DSC.
- ✧ Al Ingeniero Juan Felipe Santa de la Universidad Nacional Sede Medellín, por su disposición y aportes en la realización de la microscopía de barrido.
- ✧ Al profesor David Miranda, por su paciencia y disposición.
- ✧ A nuestros padres por su apoyo, comprensión y afecto.
- ✧ A nuestros amigos por sus palabras de aliento y momentos compartidos.
- ✧ Al DIF por el apoyo económico a través del proyecto 5420 “Evaluación y tratamiento térmico de aceros inoxidables y aleaciones con memoria de forma níquel-titanio (nitinol) usados para la fabricación de microtubos y stents, empleados en cirugías cardiovasculares”.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS GENERALES	2
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	2
1.2. ANTECEDENTES	3
1.3. OBJETIVO GENERAL	7
1.4. OBJETIVOS ESPECIFICOS	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. PRINCIPIOS GENERALES	9
2.1.1. Transformación Martensítica Termoelástica	9
2.1.2. Efecto de Memoria de Forma	13
2.1.3. Superelasticidad	14
2.1.4. Comportamiento mecánico de la aleación NiTi	16
2.2. DIAGRAMA DE FASES DE LA ALEACIÓN NiTi	18
2.3. PROPIEDADES Y MANUFACTURA DE LA ALEACIÓN NiTi	20
2.4. APLICACIONES	23
2.4.1 Aplicaciones cardiovasculares	23
2.4.1.1 Micro-tubos	23
2.4.1.2 Stents	24
2.4.1.3 Filtros	25
2.4.2 Otras aplicaciones	25
2.5 CARACTERÍSTICAS ANATÓMICAS, QUÍMICAS Y BIOMÉCANICAS DEL SISTEMA CIRCULATORIO	26

2.5.1	Fisiología y anatomía del aparato circulatorio	26
2.5.2	Ambiente Biológico	27
2.5.3	Biomecánica del sistema vascular	29
2.5.3.1	Vasos Sanguíneos	29
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
3.1.	DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL	37
3.2.	ANÁLISIS QUÍMICO	37
3.3.	ENSAYO CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL (DSC)	38
3.4.	ANÁLISIS METALOGRAFICO	42
3.5.	SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE FLUJO SANGUÍNEO	45
3.5.1.	Equipos empleados	49
3.5.2.	Absorción atómica	49
3.6.	ENSAYOS MECÁNICOS	50
3.6.1.	Ensayo de tracción	51
3.6.2.	Ensayo de compresión	55
3.6.3.	Ensayo de flexión	58
3.6.4.	Ensayo de microdureza	60
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	62
4.1.	COMPOSICIÓN QUÍMICA	62
4.2.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	62
4.3.	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	64
4.4.	ENSAYOS MECÁNICOS	67
4.4.1.	Ensayo de tracción	67
4.4.2.	Ensayo de compresión	73
4.4.3.	Ensayo de flexión	76
4.4.4.	Comparación comportamiento mecánico en tensión,	

compresión y flexión.	80
4.4.5. Influencia de la exposición en solución fisiológica de Hanks	81
4.4.5.1. Biocompatibilidad de la aleación níquel-titanio	81
4.4.5.2. Comportamiento mecánico	83
4.4.5.3. Microdureza	87
5. CONCLUSIONES	89
6. RECOMENDACIONES	92
BIBLIOGRAFÍA	94
ANEXO A	101
ANEXO B	102
ANEXO C	103
ANEXO D	105
ANEXO E	110

LISTA DE TABLAS

	Pag.
TABLA 2.1. Propiedades mecánicas de la aleación NiTi, acero inoxidable (316LVM), titanio (cp-Ti, grado IV) y la aleaciónTi-6Al-4V.	20
TABLA 2.2. Efecto de varias impurezas sobre las propiedades resultantes del lingote	21
TABLA 2.3. Productos de nitinol disponibles comercialmente.	23
TABLA 2.4. Área transversal de vasos sanguíneos.	27
TABLA 3.1. Composición química de la solución Hanks.	48
TABLA 4.1. Composición Química de la aleación Ni-Ti.	62
TABLA 4.2. Composición Química de las partículas con tamaño promedio de 2.32 a 2.62 μm .	66
TABLA 4.3 Propiedades mecánicas en tensión de microtubos NiTi.	72
TABLA 4.4 Propiedades mecánicas en compresión de microtubos NiTi.	76
TABLA 4.5 Propiedades mecánicas en flexión de microtubos NiTi	78
TABLA 4.6 Resultados disolución de Níquel.	82
TABLA 4.7 Propiedades mecánicas en tensión de microtubos NiTi antes y después de exposición en solución Hanks.	84
TABLA 4.8 Propiedades mecánicas en compresión de microtubos NiTi antes y después de exposición en solución Hanks.	85
TABLA 4.9 Propiedades mecánicas en flexión de microtubos NiTi antes y después de exposición en solución Hanks.	86
TABLA 4.10 Resultados del ensayo de microdureza.	87

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 2.1 Estructura de la fase austenítica B2 (a), y estructura de la martensita B19' (b), en el sistema Ni-Ti.	10
FIGURA 2.2 Esquema macroscópico de la transformación martensítica de una aleación con memoria de forma. Se señalan en él las temperaturas características.	11
FIGURA 2.3 Representación de variantes de martensita autoacomodadas.	12
FIGURA 2.4 Modelo bidimensional de una martensita maclada presentando dos variantes (a), proceso de demaclado que ocasiona el crecimiento de la variante I (b), y martensita monovariante (c).	13
FIGURA 2.5 Esquema del efecto de memoria de forma: desde el estado austenítico (a) se enfría para formar martensita maclada (b) sin producir cambio de forma. Posteriormente se deforma (c). La estructura y forma original se recuperan calentando desde (b) ó (c).	14
FIGURA 2.6 Curva comparativa esfuerzo –deformación.	15
FIGURA 2.7 Curvas esfuerzo-deformación de una aleación Ni-Ti ensayada a tensión a diferentes temperaturas.	17
FIGURA 2.8 Diagrama de fases del sistema Ni-Ti.	19
FIGURA 2.9 Microtubos de diferente diámetro (a) y su introducción al corazón a través de la arteria aorta (b).	24
FIGURA. 2.10 Despliegue de un stent desde un catéter al interior de una arteria (a), vista interna del stent (b).	24
FIGURA 2.11 Despliegue de filtros desde el catéter (a) y su disposición en el cuerpo (b).	25
FIGURA 2.12 Composición iónica del plasma sanguíneo, fluido intersticial y fluido intracelular.	28

FIGURA 2.13 Curva de carga y descarga para un tejido blando.	30
FIGURA 2.14 Tensión en la pared de un vaso.	32
FIGURA 2.15 Diagrama esfuerzo-deformación de algunos tejidos vivos y de una aleación NiTi.	35
FIGURA 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del proyecto.	36
FIGURA 3.2 Microtubo de aleación Ni-Ti (a). Esquema del microtubo especificando sus dimensiones (b).	37
FIGURA 3.3 Esquema de un equipo experimental DSC.	38
FIGURA 3.4 Curva típica proporcionada por un ensayo DSC.	39
FIGURA 3.5 Calorímetro TA Instruments, DSC 2920 utilizado para determinar las temperaturas de transformación de la aleación Ni-Ti.	40
FIGURA 3.6. Descripción del montaje de las probetas para análisis metalográfico (a), probeta transversal (b) y probeta longitudinal (c).	42
FIGURA 3.7 Celda electrolítica empleada para electropulir muestras de Ni-Ti.	43
FIGURA 3.8 Sección transversal de microtubos Ni-Ti electropulidos con una solución de ácido acético y ácido perclórico durante 15 segundos, observadas a aumentos de: (a) 5X y (b) 50X.	44
FIGURA 3.9 Montaje de un sistema de circulación de solución fisiológica para la exposición de microtubos de Ni-Ti: (a); interior del recipiente cerámico que contiene una celda de vidrio para almacenar la solución fisiológica y un serpentín para su calentamiento (b), y disposición de las muestras de nitinol en los tubos de cuarzo los cuales son aislados en un recipiente de poliestireno expandido (c).	47
FIGURA 3.10 Equipo utilizado para medir la concentración de oxígeno disuelto en la solución fisiológica, marca YSI modelo 58.	49

FIGURA 3.11. Curvas de calibración para las lecturas de concentración de níquel por Espectrometría de Absorción Atómica realizada sobre muestras de solución fisiológica después de exponer los microtubos por 46 y 92 días.	50
FIGURA 3.12 Esquema de la probeta para ensayos de tracción especificando sus dimensiones y la apropiada ubicación de los pines en la probeta (a), y esquema de los pines con sus dimensiones (b).	52
FIGURA 3.13 Montaje del sistema de alineamiento, probeta y mordazas en la máquina de ensayos universales Shimadzu (a), y probeta alineada para el inicio del ensayo de tensión (b).	53
FIGURA 3.14 Montaje de la celda de acrílico en la máquina de ensayos universales Shimadzu para realizar los ensayos de tracción a 37 y 100°C.	54
FIGURA 3.15 Esquema de la probeta para ensayos de compresión con sus dimensiones.	56
FIGURA 3.16 Montaje de la celda de acrílico en la máquina de ensayos universales Shimadzu para realizar los ensayos de compresión a 37 y 100°C(a). Vista general instrumentos utilizados para el calentamiento del medio (agua y aceite mineral) (b).	57
FIGURA 3.17 Esquema de accesorios diseñados para ensayo de flexión.	59
FIGURA 3.18 Montaje de la probeta para ensayo de flexión en la máquina de ensayos universales Shimadzu.	59
FIGURA 3.19 Montaje de la celda en la máquina de ensayos universales Shimadzu para realizar los ensayos de flexión a 37 y 100°C.	60
FIGURA 3.20 Probetas para ensayos de microdureza (M1: Sin exposición, M2: 46 días, M3: 92 días).	61
FIGURA 4.1. Termograma DSC de los microtubos de nitinol.	63

FIGURA 4.2 Microestructura de microtubos Ni-Ti sección longitudinal 100 aumentos por microscopía óptica.	65
FIGURA 4.3 Microestructura de la sección transversal de microtubos Ni-Ti obtenida por microscopia electrónica de barrido.	65
FIGURA 4.4 Microestructura de la sección longitudinal de microtubos Ni-Ti obtenida por microscopia electrónica de barrido.	67
FIGURA 4.5 Comparación de los ciclos de carga y descarga en tensión realizado en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.	68
FIGURA 4.6 Ciclo de carga y descarga en tensión realizado en microtubos NiTi a 100°C.	69
FIGURA 4.7 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en tensión realizadas en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.	70
FIGURA 4.8 Superficie de fractura de probeta tensionada hasta la rotura.	70
FIGURA 4.9. Gráfica para determinación de la temperatura Md.	73
FIGURA 4.10 Comparación de los ciclos de carga y descarga en compresión realizados en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.	74
FIGURA 4.11 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en compresión realizadas en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.	75
FIGURA 4.12 Morfología de las probetas ensayadas en compresión	75
FIGURA 4.13 Comparación de los ciclos de carga y descarga en flexión realizados en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.	77
FIGURA 4.14 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en flexión realizadas en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.	78
FIGURA 4.15 Probetas ensayadas en flexión (a) 100 °C, (b) 37 °C, (c) 24.6 °C, (d) comparación de la deflexión.	79
FIGURA 4.16 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en compresión, tensión y flexión realizadas en microtubos NiTi a temperatura ambiente.	80

FIGURA 4.17 Comparación de curvas esfuerzo vs % deformación en tracción realizadas en microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks.	84
FIGURA 4.18 Comparación de curvas esfuerzo vs % deformación en compresión realizadas en microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks.	85
FIGURA 4.19 Comparación de curvas esfuerzo vs % deformación en flexión realizadas en microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks.	86

TITULO*: CARACTERIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN CON MEMORIA DE FORMA NÍQUEL-TITANIO UTILIZADA PARA LA FABRICACIÓN DE MICROTUBOS EMPLEADOS EN OPERACIONES CARDIOVASCULARES.

AUTORES: Ochoa García Nidya Marcela, Rojas Mónica Andrea**

PALABRAS CLAVES: Superelasticidad, nitinol, microtubo, biocompatibilidad, propiedades mecánicas.

RESUMEN: El comportamiento mecánico en tensión, compresión y flexión se evaluó en dos grupos de microtubos NiTi policristalinos: (i) en condición de recibido (Temperatura ambiente, 37 y 100°C) y (ii) después de ser expuestos a un flujo sanguíneo simulado (37°C) con el fin de establecer variaciones en las propiedades mecánicas que pudieron incidir por la exposición a la solución fisiológica.

Los ensayos se realizaron partiendo de la aleación en estado austenítico lo cual se estimó a partir de las temperaturas de transformación ($R_s = 4.91^\circ\text{C}$ $R_f = -6.30^\circ\text{C}$ $M_s = -47.24^\circ\text{C}$ $M_f = -62.25^\circ\text{C}$ $A_s = -5.21^\circ\text{C}$ $A_f = 15.94^\circ\text{C}$) obtenidas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La aleación presentó una microestructura compuesta una matriz TiNi, con una fina distribución de precipitados Ti_3Ni_4 e inclusiones de carburos de titanio.

Los resultados experimentales mostraron diferencias en la respuesta mecánica con la temperatura de ensayo y con el estado de carga aplicado. Los microtubos exhibieron superelasticidad a 24,6°C y 37°C; por el contrario a 100 °C, se deformó como un material convencional. Las propiedades mecánicas del material no presentaron variaciones de acuerdo al tiempo de exposición en la solución, puesto que la cantidad de níquel disuelta fue mínima en comparación al presente en la aleación. Además, los niveles de níquel alcanzados, estuvieron dentro de los límites aceptados en la sangre, lo cual no modifica de forma directa el desempeño del dispositivo, haciendo viable la reutilización.

*Trabajo de Investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Luis Emilio Forero Gómez.

TITLE*: CHARACTERIZATION OF Ni-Ti SHAPE MEMORY ALLOY FOR THE MANUFACTURE OF MICRO-TUBES USED IN CARDIOVASCULAR SURGERY.

AUTHORS: Ochoa García Nidya Marcela, Rojas Mónica Andrea**

KEYWORDS: Superelasticity, nitinol, tubing, biocompatibility, mechanical properties.

ABSTRACT: Mechanical behavior of polycrystalline microtubes NiTi under uniaxial tension, compression and bending was studied on two sets: (i) as-received microtubes (at 24,6°C, 37°C and 100°C), and (ii) microtubes after exposition in simulated body fluid (Hank's Solution) at 37°C. Thus, it was found variations in mechanical properties happened by exposition at physiological solution.

The mechanical tests were realized in austenitic alloy using transformation temperatures data ($R_s = 4.91^\circ\text{C}$ $R_f = -6.30^\circ\text{C}$ $M_s = -47.24^\circ\text{C}$ $M_f = -62.25^\circ\text{C}$ $A_s = -5.21^\circ\text{C}$ $A_f = 15.94^\circ\text{C}$). These temperatures were founded using differential scanning calorimetry (DSC). The alloy showed microstructure of a TiNi matrix, with a finely dispersive Ti_3Ni_4 precipitates and Titanium Carbide (TiC) inclusions.

The experimental results showed significant variations in the mechanical response with testing temperature and the applied loading direction. The microtubes showed superelasticity at 24,6 and 37°C; on the contrary, the deformation of the alloy was similar to a conventional material at 100°C without showing martensitic transformation. The mechanical properties are same after exposition at Hank's solution. This is possible because the nickel amount dissolved was not significantly greater in comparison with alloy composition. Also, the nickel levels reached were below the critical concentration in the blood. The microtubes performance didn't change, and they can be used several times.

*Trabajo de Investigación.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Luis Emilio Forero Gómez.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los biomateriales está relacionado con el desarrollo de la medicina moderna y los nuevos materiales. Dispositivos tales como prótesis articuladas, prótesis vasculares, stents, microtubos y válvulas para el corazón son algunos ejemplos de los adelantos en esta área.

Los biomateriales pueden ser aleaciones metálicas, cerámicos, polímeros o materiales compuestos. En el primer grupo se encuentran las aleaciones níquel-titanio conocidas como nitinol las cuales poseen un gran potencial de aplicación en el ámbito cardiovascular.

El nitinol es una aleación utilizada en ciertos implantes quirúrgicos, que proporciona nuevas capacidades funcionales, mejoramiento del desempeño y la posibilidad de usar técnicas menos invasivas, debido a características únicas tales como memoria de forma y superelasticidad. Así, este material da la opción de hacer implantes autoexpandibles y autocompresibles activados por la temperatura corporal.

El presente proyecto comprende una caracterización de una aleación con memoria de forma níquel-titanio enfatizando en sus propiedades mecánicas y metalográficas, mediante la ejecución de ensayos de tensión, compresión y flexión a tres temperaturas comúnmente empleadas en el ámbito quirúrgico, microdureza a temperatura ambiente y cómo estos resultados pueden cambiar con la exposición del material a un fluido sanguíneo simulado. A partir de esto establecer si el material cumple con los requerimientos necesarios para su utilización como implante y/o dispositivo en operaciones cardiovasculares.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

En gran parte del mundo, el trabajo conjunto de la Medicina y la Ciencia de los materiales ha permitido la unificación del conocimiento de estas dos disciplinas en pro del desarrollo de materiales implantables en el cuerpo a fin de reemplazar y/o restaurar tejidos vivos y sus funciones, contribuyendo así a mejorar la calidad de vida del ser humano y brindando una expectativa de vida mayor.

En Colombia, sin embargo, la falta de cooperación entre estas dos áreas del conocimiento ha sido una de las principales causas de retraso tecnológico, puesto que la medicina se ha limitado a utilizar en cirugías cardiovasculares dispositivos como stents y micro-tubos elaborados en estos materiales, sin tener un conocimiento previo de sus características estructurales, que pudiera proporcionar la suficiente información para evaluar la respuesta mecánica a los diferentes esfuerzos originados por órganos y tejidos que constituyen el cuerpo humano.

Otro inconveniente que surge a raíz de la no comprensión de las propiedades de estos materiales, es la dificultad para ingresar al campo de la fabricación y diseño de estos componentes, lo cual conlleva a tener que adquirirlos en otros países, limitando así su acceso desde el punto de vista económico, y a su vez, retrasando el desarrollo tecnológico.

Las proyecciones médicas especialmente en el campo de la cirugía cardiovascular están orientadas hacia la implementación de sistemas stent-catéter para tratar diversas patologías y promover la realización de intervenciones quirúrgicas no invasivas, que requieren la miniaturización de los instrumentos.

En este contexto, uno de los materiales más sobresalientes es la aleación níquel-titanio conocida como nitinol, la cual ha desplazado a otros biomateriales debido a su excelente biocompatibilidad, baja densidad, balance de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, además de presentar dos características únicas como son: memoria de forma y superelasticidad. Sin embargo presenta el inconveniente de un alto costo en comparación con otros biomateriales convencionales, ya que la obtención de la aleación y/o fabricación de los diversos productos requieren métodos sofisticados y mayor control de los procesos.

Es importante mencionar que a nivel internacional existen diversos estudios sobre el nitinol en perfilería tal como varillas, alambres y placas, principalmente. Sin embargo en microtubos son pocas las investigaciones que se han efectuado. En Colombia, no se conoce de estudios publicados referentes al comportamiento mecánico del nitinol sino enfocados a tratamientos térmicos y a evaluar la resistencia a la corrosión, siendo esta una de las razones por las cuales no se posee un conocimiento adecuado y sin una base teórica es poco factible introducir nuevos desarrollos en esta área.

Con este fin se desarrolla la presente investigación, la cual pretende aportar un legado de principios teóricos que será la base para estudios adicionales referentes al comportamiento y diferentes propiedades de estas aleaciones, con el propósito de construir el conocimiento necesario para impulsar a Colombia hacia el campo del diseño y la fabricación de dispositivos e implantes de nitinol para ser utilizados en cirugía cardiovascular, así como proveer las herramientas necesarias para efectuar un control de calidad de los mismos.

1.2. ANTECEDENTES

Un entendimiento completo del comportamiento mecánico del nitinol es crítico en el diseño de los dispositivos médicos, por lo cual se han realizado diversos

estudios enfocados inicialmente en la aplicación de ensayos tensiles sobre varillas y alambres, a fin de evaluar diversos aspectos, pero sin existir una continuidad clara entre éstas investigaciones. Algunas de las contribuciones importantes obtenidas de los trabajos efectuados se exponen a continuación:

Liu Y., Humbeeck J. [1] efectuaron ensayos de tensión y compresión sobre varillas de una aleación martensítica Ni-Ti equiatómica y soportaron los resultados con un estudio microestructural. Los investigadores encontraron una asimetría en las curvas σ vs. ϵ consistente en que bajo tensión se forma una región plana, mientras que bajo compresión se requieren esfuerzos más altos y el material endurece rápidamente por deformación sin dar opción a la formación de una zona plana. Esto indica que el mecanismo de deformación en tensión es diferente al de compresión. Bajo tensión ocurre reorientación de las variantes martensíticas a través del movimiento interfacial de éstas; mientras que bajo compresión se genera una alta densidad de dislocaciones dentro de las maclas, pero no se presenta reorientación de la martensita.

Hornbogen E., Mertinger V. [2] evaluaron propiedades tensiles de dos aleaciones NiTi (55.16%at. Ni, 55.6%at Ni) con diferentes microestructuras de fase austenita a fin de observar el efecto de la composición química, los precipitados y los defectos estructurales (dislocaciones) sobre el comportamiento de transformación. Del estudio se concluyó que la temperatura de transformación aumentó en presencia de defectos y precipitados de gran tamaño. Adicionalmente, las dislocaciones modificaron la naturaleza de la reacción favoreciendo la fase pre-martensítica (R) y aumentaron el esfuerzo crítico para la transformación inducida por esfuerzos.

Pelton A.R., Miyazaki S. [3] realizaron ensayos de tensión a diferentes temperaturas (-100°C a 150°C) sobre un alambre de nitinol (Ti-50.8%at Ni) para observar la influencia de la temperatura de trabajo sobre el comportamiento

mecánico del material. Los resultados permitieron predecir que el comportamiento superelástico es exhibido en un rango de temperatura comprendido entre 0°C y 60°C quedando abierta la posibilidad para su utilización en aplicaciones médicas, ya que la temperatura corporal forma parte de este rango. Igualmente observaron que los esfuerzos a los cuales comienza la transformación aumentaron a medida que incrementaba la temperatura dificultando la formación de martensita. También fue evidente que a partir de 100°C la deformación del material fue una contribución tanto de la transformación martensítica como de los mecanismos plásticos que ocasionan deformaciones no recuperables. Finalmente se determinó que la resistencia última a la tracción disminuyó gradualmente aumentando la temperatura, mientras que la ductilidad permaneció casi constante hasta que decreció drásticamente por encima de 150°C.

Lopez H.F., Salinas A., Calderón H. [4] evaluaron la respuesta mecánica a tensión y compresión sobre varillas de una aleación Ni-52%at Ti martensítica, y mediante observación de la microestructura se justificó el comportamiento exhibido. Los resultados mostraron el desarrollo de una zona plana en las curvas σ vs ε tanto en tensión como en compresión, la cual perdura más bajo esfuerzos tensiles. Durante la deformación elástico-lineal no se encontraron diferencias en el comportamiento bajo tensión y compresión, pero a partir de 2% de deformación los esfuerzos en compresión fueron más altos que en tensión.

En años más recientes uno de los productos fabricados en nitinol que más utilidad ha mostrado son los microtubos ya que constituyen una herramienta indispensable para las cirugías de mínimo acceso y son el material a partir del cual se fabrican otros dispositivos importantes como los stents.

Con frecuencia se ha pretendido que los resultados basados en alambres y varillas describan la respuesta de los microtubos NiTi. No obstante, dada la anisotropía del material y los cambios en las propiedades mecánicas y físicas de

las aleaciones con memoria de forma durante la transformación, el diseño apropiado de los artículos de nitinol requiere conocer el comportamiento de deformación del elemento particular y a las temperaturas de aplicación, con el fin de desarrollar modelos constitutivos más confiables sobre el producto.

Sin embargo, los estudios experimentales desarrollados sobre microtubos son limitados y se han dirigido a evaluar básicamente el comportamiento superelástico y la deformación por transformación de fases mediante ensayos tensiles y estudio de la morfología superficial.

Así, se ha determinado que la deformación macroscópica de tubos superelásticos es realizada por la nucleación y propagación de una banda de martensita helicoidal. El proceso de nucleación se inicia al alcanzarse el esfuerzo máximo de la curva σ vs. ϵ superelástica y su formación ocasiona una caída de este esfuerzo. Su crecimiento progresa a un esfuerzo aproximadamente constante mediante un incremento gradual en el ancho y la longitud de la banda hasta que finalmente coalesce formando una banda cilíndrica única [5,6,8].

Este modo de deformación localizada también fue observada por Ng y Sun [8] en tubos con estructura inicial romboédrica (R) durante la transformación inducida por esfuerzos (R \rightarrow Martensita), pero en este caso, la banda que nuclea y crece es cilíndrica e inclinada y la caída del esfuerzo requerida para tal proceso es menor, y al igual que las curvas para tubos superelásticos también exhibe una zona plana. Por otro lado, encontraron que la deformación en tubos de nitinol martensítico a nivel macroscópico es homogénea y que la curva tensil exhibe un endurecimiento por deformación gradual a diferencia de los resultados obtenidos con alambres y varillas [1,4].

En este trabajo también se ensayo una aleación cuyo estado inicial es una combinación de austenita y fase R. La curva tensil exhibe dos aparentes

fluencias, la primera a un esfuerzo menor es la transición de Austenita a fase R caracterizada por un porcentaje de deformación muy pequeño del orden de 0.2-0.4% y una deformación macroscópica homogénea. A un esfuerzo más alto se activa la transformación de fase R a Martensita ocasionando un significativo porcentaje de deformación.

Dependiendo del ciclo térmico y la temperatura de ensayo se pueden obtener diferentes procesos de deformación de acuerdo a la estructura originada en el material. Así, ensayos tensiles efectuados a diferentes temperaturas han evidenciado que al igual que en alambres, los esfuerzos requeridos para promover la respectiva transformación de fase aumenta con el incremento en la temperatura y solamente a temperaturas superiores a A_f es posible obtener un material superelástico ya que ocurre una transformación directa de Austenita a Martensita y el proceso es totalmente reversible [8].

Finalmente es necesario mencionar que durante la revisión de las investigaciones efectuadas sobre micro tubos Ni-Ti no se encontró evidencia experimental que muestre el comportamiento de estos componentes bajo otro tipo de cargas como flexión y compresión, propiedades igualmente importantes en el diseño de muchos dispositivos médicos que se evaluarán en este trabajo de investigación.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades mecánicas de una aleación con memoria de forma Níquel-Titanio utilizada para la fabricación de micro-tubos con el fin de establecer si cumplen con los requerimientos para ser empleados en operaciones cardiovasculares.

1.4. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer la microestructura y su influencia en las propiedades mecánicas estudiadas en los microtubos de nitinol.

- Evaluar propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción y compresión y flexión de una aleación con memoria de forma Níquel-Titanio considerando tres temperaturas comúnmente manejadas en el ámbito quirúrgico.

- Establecer la influencia de un ambiente sanguíneo simulado químicamente a temperatura corporal sobre las propiedades mecánicas y microdureza del material.

2. MARCO TEÓRICO

Nitinol es el nombre genérico del grupo de aleaciones Níquel-Titanio equiatómicas. Estas aleaciones poseen memoria de forma, las cuales fueron descubiertas hacia el año 1960 por William J. Buehler, investigador del Laboratorio Naval de Ordnance en Estados Unidos de América. En la década de los 70 se reportó el uso del nitinol para propósitos médicos.

Existen muchas más aleaciones susceptibles de presentar el efecto de memoria de forma como son: Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al, entre otras. Sin embargo, el nitinol es de las pocas aleaciones potencialmente explotables en el campo médico debido a sus ventajas adicionales como biocompatibilidad y comportamiento superelástico alrededor de la temperatura corporal. Asimismo presentan un excelente balance de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión que hacen posible la fabricación de diversos implantes y herramientas quirúrgicas.

2.1. PRINCIPIOS GENERALES

2.1.1 Transformación Martensítica Termoelástica

El efecto memoria de forma y la superelasticidad del nitinol son consecuencia de una transformación martensítica termoelástica reversible que se presenta entre dos fases en las cuales puede existir esta aleación dependiendo de la temperatura y el esfuerzo aplicado. Estas fases son conocidas como Martensita, *fase de baja temperatura*, y Austenita, *fase de alta temperatura*, cuyas propiedades y estructura cristalina son notablemente diferentes entre sí.

La estructura cristalina para la fase austenita es una cúbica simple ordenada de tipo B2 o también llamada estructura CsCl, mientras que la martensita presenta

una estructura monoclinica llamada B19'. Estas se pueden apreciar con más detalle en la figura 2.1.

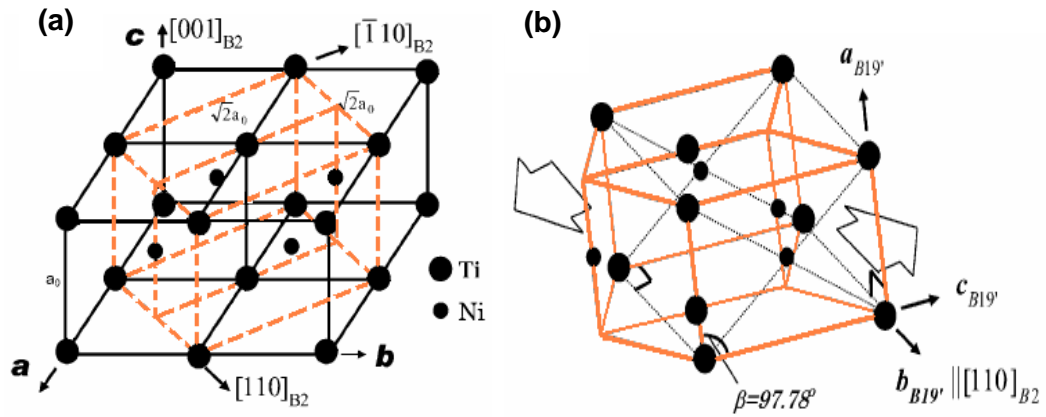


FIGURA 2.1. Estructura de la fase austenítica B2 (a), y estructura de la martensita B19' (b), en el sistema Ni-Ti. [10]

La transformación martensítica se manifiesta en un rango de temperatura denominadas *Temperaturas de transformación*, las cuales son fundamentales en la caracterización de estas aleaciones.

Desde un punto de vista macroscópico, la transformación martensítica originada por un cambio de temperatura puede ser representada en la figura 2.2. Cuando la Austenita se enfría, la temperatura a la cual inicia su transformación a Martensita se denomina Temperatura de inicio de la Martensita (M_s), cuando éste cambio termina se denomina Temperatura de finalización de la Martensita (M_f). Durante el calentamiento, la Martensita inicia un cambio a Austenita en una temperatura denominada Temperatura de inicio de la Austenita (A_s), cuando éste cambio termina se denomina Temperatura de finalización de la Austenita (A_f). La composición y los tratamientos metalúrgicos afectan directamente estas temperaturas de transformación.

De la figura 2.2, se hace evidente que las temperaturas a las cuales comienza y se forma la Austenita, no corresponden a las temperaturas del proceso inverso

(Austenita a Martensita), como consecuencia de la histéresis de transformación; generalmente definida como la diferencia entre las temperaturas a las cuales el material es 50% Austenita durante el calentamiento y 50% Martensita durante el enfriamiento. Esta diferencia puede ser superior a 20 o 30°C.

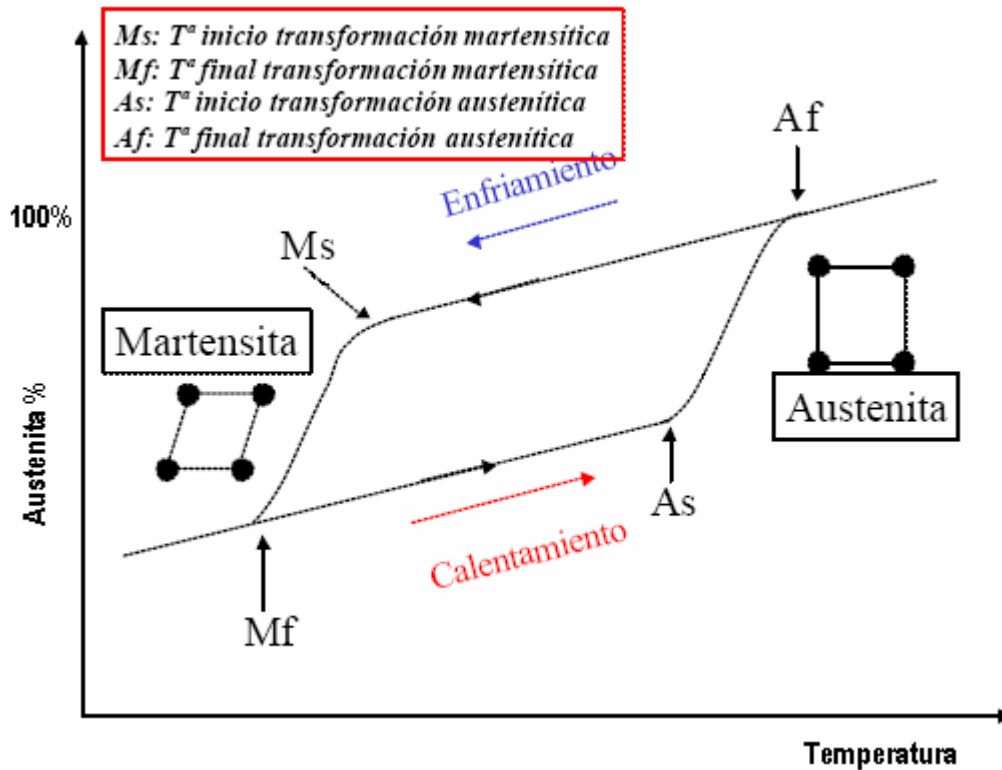


FIGURA 2.2. Esquema macroscópico de la transformación martensítica de una aleación con memoria de forma. Se señalan en él las temperaturas características. [9]

A nivel microscópico, la transformación martensítica se produce en ausencia de difusión atómica y se caracteriza por un cizallamiento de la red cristalina conocido como Maclado (Figura 2.1) a través del cual se forman placas de martensita coherentes con la fase originaria mediante el desplazamiento coordinado de los átomos (en distancias inferiores a las interatómicas).

Existen diversas posibilidades de orientación de las placas de martensita que se autoacomodan con el fin de conservar la forma original. Estos dominios

martensíticos son llamados variantes. Las variantes presentan la misma estructura y difieren sólo en su orientación (Figura 2.3).

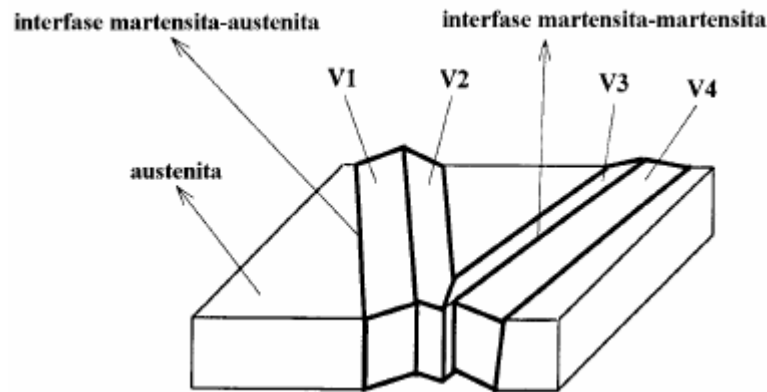


FIGURA 2.3. Representación de variantes de martensita autoacomodadas [11].

La interfase entre las variantes martensíticas y el cristal de austenita es llamada plano de coexistencia. Son fronteras que se caracterizan por ser bastante móviles y porque en dirección paralela a este plano ocurre el cizallamiento de la red. Debido a la alta simetría de la estructura cristalina de la austenita, se pueden activar 12 orientaciones cristalográficamente equivalentes, lo que permite hasta doce posibles variantes en el proceso de autoacomodación de la martensita.

La acomodación por maclado juega un papel importante en el efecto memoria de forma y superelasticidad, ya que ante la aplicación de un esfuerzo las fronteras de maclado se mueven fácilmente, de tal modo que unas variantes se orientan de la misma forma que aquellas variantes más favorablemente orientadas respecto al esfuerzo, llegando a ser dominantes en la configuración (Figura 2.4). Este proceso de condensación de muchas variantes en una variante favorable se llama *demaclado*, y origina una deformación macroscópica que es recuperable cuando la estructura cristalina se invierte a austenita durante la transformación inversa.

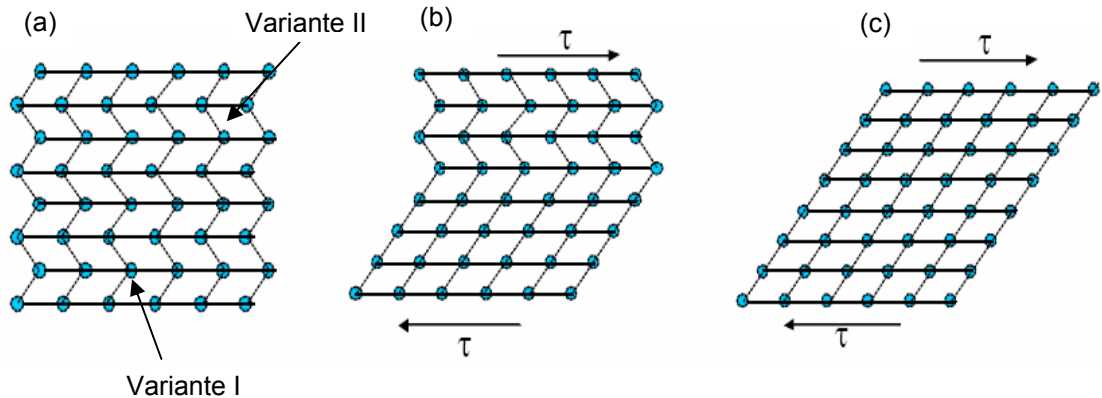


FIGURA 2.4. Modelo bidimensional de una martensita maclada presentando dos variantes (a), proceso de demaclado que ocasiona el crecimiento de la variante I (b), y martensita monovariante (c) [9].

2.1.2 Efecto de Memoria de Forma

El efecto es observado cuando la aleación es enfriada por debajo de M_f , transformándose completamente a Martensita, la cual es fácilmente deformada mediante la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento. Después de la distorsión de la aleación, la forma original puede recuperarse calentando por encima de A_f (Figura 2.5).

Este material exhibe dos tipos de memoria de forma:

- Memoria de forma simple: es la recuperación de la forma original por calentamiento de la Martensita hasta la forma de más alta temperatura. Si nuevamente se enfría, el material no cambia de forma y debe ser otra vez deformado para observar el efecto.
- Memoria de forma de dos modos: Se refiere a la habilidad de la aleación para recuperar una forma pre-establecida durante el calentamiento por arriba de la temperatura de transformación y retornar a una cierta forma alternativa durante el enfriamiento.

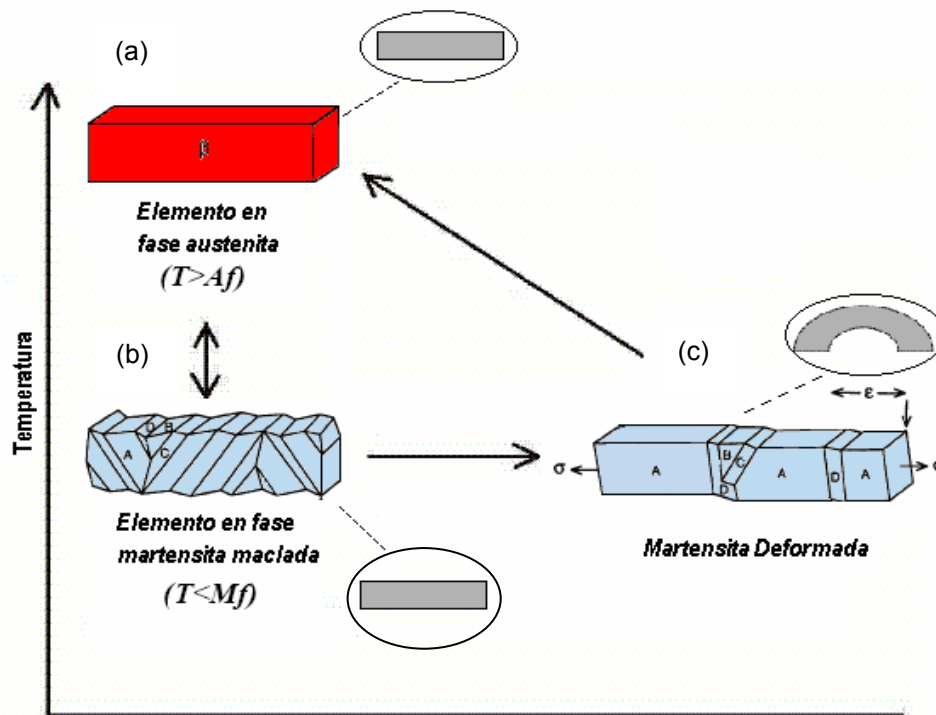


FIGURA 2.5. Esquema del efecto de memoria de forma: desde el estado austenítico (a) se enfría para formar martensita maclada (b) sin producir cambio de forma. Posteriormente se deforma (c). La estructura y forma original se recuperan calentando desde (b) ó (c) [11]. Dentro de los círculos se observa el fenómeno macroscópicamente al deformar una barra en flexión.

2.1.3 Superelasticidad

Aunque el nitinol fue reconocido inicialmente por su propiedad de memoria de forma térmica, existe otra propiedad muy atractiva y de gran aplicación denominada *superelasticidad*

La superelasticidad se presenta cuando el nitinol es deformado mecánicamente a una temperatura superior a A_f induciendo la transformación de Austenita a Martensita. Una vez el esfuerzo es retirado la transformación se invierte y el material recupera su forma original. La martensita obtenida por la aplicación de una tensión se llama *Martensita inducida por esfuerzo (SIM)*.

Para ilustrar mejor este fenómeno, en la figura 2.6 se comparan dos curvas esfuerzo-deformación, una de ellas corresponde a un acero y la otra es típica del nitinol superelástico.

El acero un material convencional que no exhibe esta propiedad presenta una zona elástica caracterizada por un comportamiento lineal que va aproximadamente hasta un 0.2% de deformación. Por el contrario, el nitinol presenta una zona elástica más amplia, aproximada al 10% de deformación.

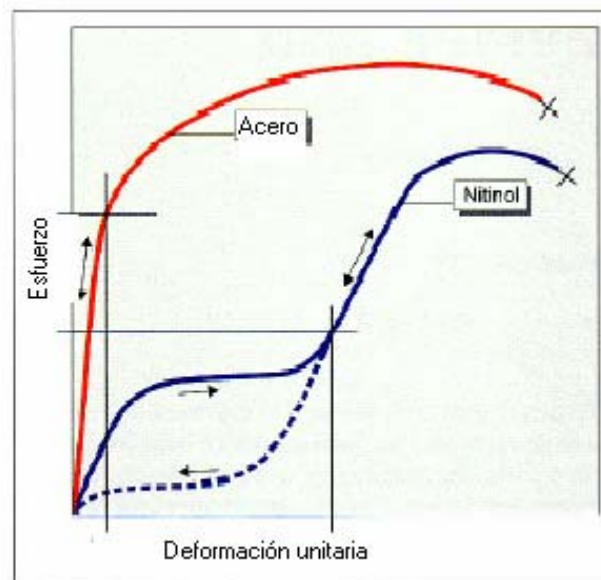


FIGURA 2.6 curva comparativa esfuerzo – deformación [16].

Cuando el nitinol se somete a un esfuerzo comienza a deformarse exhibiendo inicialmente el comportamiento elástico lineal de un metal convencional. Sin embargo, después el material sufre una deformación a un esfuerzo casi constante, la cual es observada en la gráfica como la región plana superior, debido a que allí está ocurriendo la transformación de Austenita a Martensita por la aparición preferencial de una o un número limitado de variantes favorablemente orientadas para acomodarse y permitir así el cambio de forma.

La elasticidad culmina cuando la Austenita se transforma totalmente en Martensita. Si en este punto se descarga entonces la transformación se invierte y el material se recupera totalmente pero a esfuerzos menores.

Otro aspecto que se debe considerar es que la superelasticidad sólo es posible en un rango de temperatura comprendido entre A_f y M_d (temperatura crítica superior a A_f). A temperatura mayor a A_f se garantiza que el material es completamente austenítico y la transformación ocurrirá. Por otro lado, temperaturas mayores a M_d dificultan la transformación, ya que simultáneamente a ella surgen mecanismos de deformación plástica que ya no son convenientes porque el material no recupera su forma completamente.

A partir de este comportamiento superelástico es posible obtener ciertas ventajas tales como:

- Grandes deformaciones recuperables del orden del 10%.
- Bajas deformaciones residuales.
- Generación de bajos esfuerzos al recuperar su forma original.

2.1.4 Comportamiento mecánico de la aleación Ni-Ti

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Ni-Ti dependen de la fase estable presente, las cuales varían considerablemente con la temperatura. Esta relación puede apreciarse en la figura 2.7 en donde las curvas esfuerzo-deformación para una aleación con memoria de forma Ni-Ti ideal ensayada a tensión son representadas en función de la temperatura.

La deformación de la aleación en el estado martensítico (Fig 2.7b) consta de las siguientes etapas:

Etapas I: deformación elástica de la martensita maclada.

Etapas II: reorientación de las variantes martensíticas.

Etapa III: deformación elástica de la martensita demaada.

Incremento adicional en la carga conduce a deformación plástica. Al descargar antes de la región plástica, permanece una deformación que se recupera totalmente solo al calentar el material surgiendo así el efecto memoria de forma.

Cuando la temperatura está por encima de M_d , el material completamente austenítico se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura, exhibiendo una zona elástica inicial seguida por una zona plástica (Fig 2.7a).

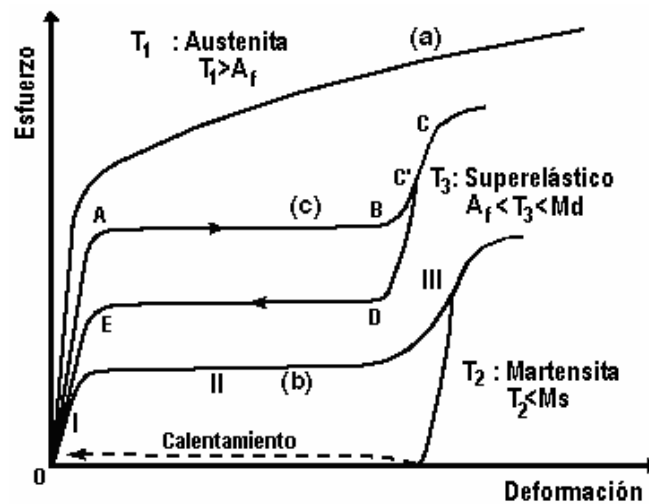


FIGURA 2.7. Curvas esfuerzo-deformación de una aleación Ni-Ti ensayada a tensión a diferentes temperaturas. Fuente: Modificada de <http://www.jmmedical.com>.

En el caso de la curva c), el estado inicial es Austenita, pero deformada a una temperatura menor a M_d . El proceso de deformación es explicado como sigue:

Tramo OA : deformación elástica de la austenita.

Tramo AB (meseta superior) : transformación austenita a martensita

Tramo BC : deformación elástica de la martensita. Después del punto C, el material martensítico se deforma plásticamente a esfuerzos superiores.

Tramo C'D : recuperación elástica de la martensita.

Tramo DE : transformación martensita a austenita.

Tramo EO : recuperación elástica de la fase original.

La deformación se recupera totalmente en la descarga, sin requerirse calentamiento.

Varios estudios experimentales han verificado que al graficar la temperatura de ensayo y el esfuerzo requerido para inducir la martensita existe una relación lineal entre estas variables [8, 14]. Esta relación obedece la ley de Clausius-Clapeyron y es expresado como:

$$\frac{d\sigma}{dT_o} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M}}{T_o \times \varepsilon}$$

Donde σ es el esfuerzo requerido para inducir la transformación, T_o es la temperatura de ensayo, ΔH es el calor latente de transformación (obtenido por medidas DSC) y ε es la deformación ocasionada por la transformación. ΔH y ε son controladas por la cristalografía de la transformación y pueden ser consideradas constantes. La consecuencia de esta relación es que las propiedades mecánicas de las aleaciones Ni-Ti dependen directamente de la temperatura de transformación y de la temperatura de ensayo.

2.2 DIAGRAMA DE FASES DE LA ALEACIÓN NiTi

La aleación NiTi que exhibe memoria de forma y superelasticidad tiene una composición aproximadamente equiatómica que oscila en un rango de 48 a 52%at. de Ni y por lo tanto constituye la región central del diagrama de fases (Fig. 2.8) limitado por otras dos fases estables, Ti_2Ni y $TiNi_3$ que aparecen como resultado de la descomposición eutectoide de la fase TiNi a 630°C, la cual, aún no

ha sido verificada y por lo tanto se muestra como una línea punteada en el diagrama.

También se observa que el límite entre la fase TiNi y la fase enriquecida en titanio (Ti_2Ni) es casi vertical, mientras que el límite con la fase enriquecida en níquel ($TiNi_3$) decrece de forma significativa con la temperatura reduciendo el rango de solubilidad de la fase TiNi hasta ser casi despreciable por debajo de los 500°C. De esta forma cualquier desviación de la composición equiatómica conduce a la formación de estos precipitados que acompañarán a la fase TiNi.

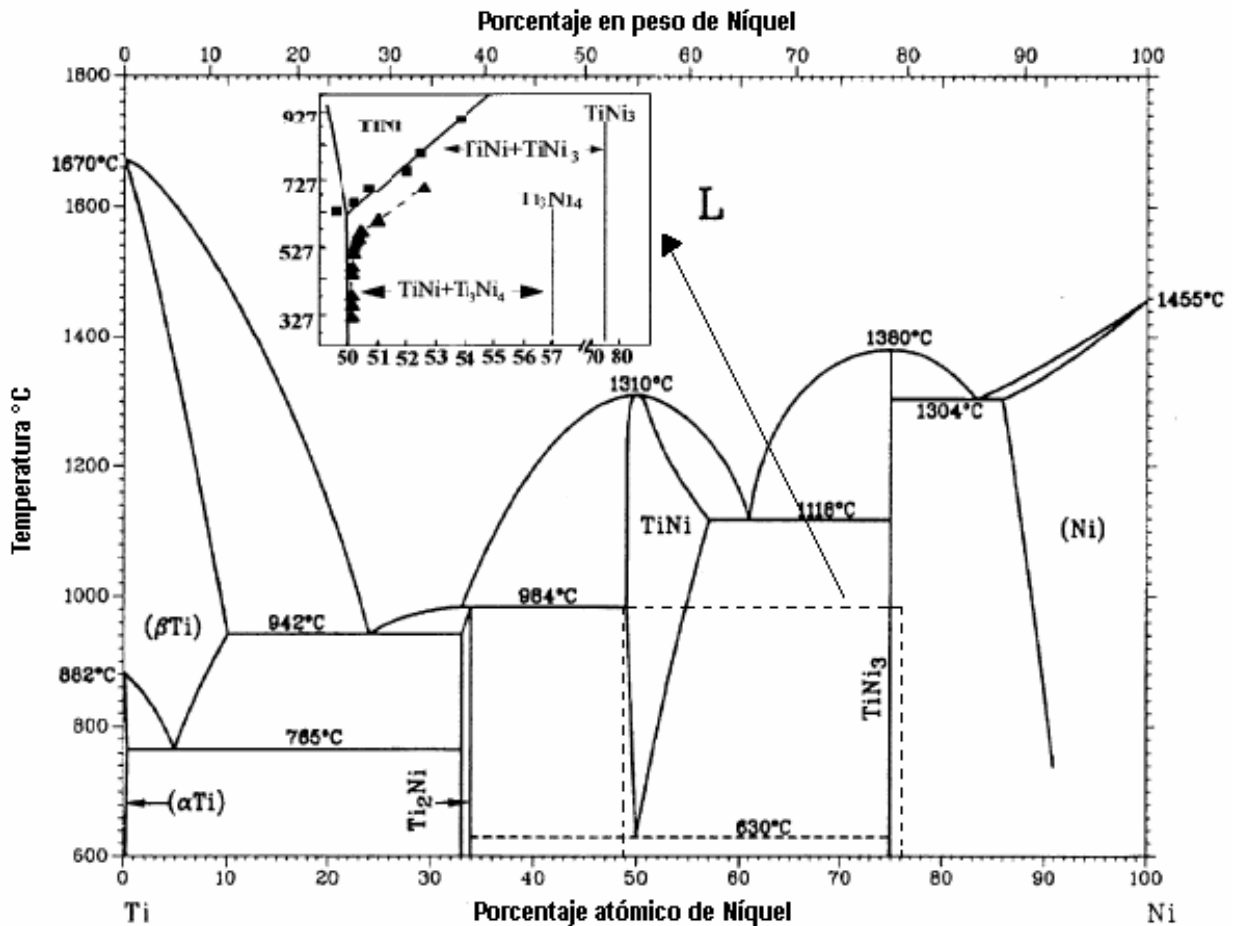


FIGURA 2.8. Diagrama de fases del sistema Ni-Ti [10].

Se hace necesario el diseño de un tratamiento térmico de envejecimiento para el control del tipo, tamaño y distribución de los precipitados permitiendo ajustar las

temperaturas de transformación y mejorar las características de memoria de forma y superelasticidad. También se deben considerar otras fases intermedias de carácter metaestable (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3) observables en función de las condiciones del tratamiento (Temperatura y tiempo de envejecido), teniendo en cuenta que la transformación difusional conduce a la fase de equilibrio $TiNi_3$, en el siguiente orden de precipitación:



2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS Y MANUFACTURA

El efecto de memoria de forma y la superelasticidad del nitinol son consecuencia de una transformación de fase entre la austenita y la martensita. Las propiedades mecánicas finales del nitinol dependen de las temperaturas a las cuales se manifiesta esta transformación, es decir, de la fase presente a cierta temperatura.

Las propiedades mecánicas comunes de las aleaciones NiTi austenítica y martensítica comparadas con otros biomateriales convencionales, se presentan en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Propiedades mecánicas de la aleación NiTi, acero inoxidable (316LVM), titanio (cp-Ti, grado IV) y la aleación Ti-6Al-4V [12]

Propiedades mecánicas	NiTi		Acero Inoxidable	Titanio	Ti-6Al-4V
	Austenita	Martensita			
Resistencia última a la tracción (MPa)	800-1500	103-1100	483-1850	540-740	920-1140
Resistencia a la fluencia en tracción (MPa)	100-800	50-300	190-1213	390	830-1070
Modulo de elasticidad (GPa)	70-110	21-69	190-200	105-110	100-110
Elongación en fractura (%)	1-20	Superior a 60	12-40	16	8

Las temperaturas de transformación son muy sensibles a la composición química de la aleación. Se ha encontrado que una variación de un 1% en la cantidad de níquel o titanio resulta en una desviación de 100°C de esta temperatura. La familia de aleaciones comerciales de nitinol cubren un rango de temperaturas para A_f comprendidas entre -20°C y 100°C, para relaciones atómicas Ni:Ti de 50:50 a 51,2:48,8 respectivamente.

La presencia de impurezas en el nitinol también puede afectar las temperaturas así como sus propiedades mecánicas. La mayoría de impurezas reacciona con el titanio para formar precipitados que resulta en un enriquecimiento de la matriz en níquel, lo cual reduce la temperatura de transformación. El efecto sobre estas propiedades se puede observar en la tabla 2.1.

TABLA 2.2. Efecto de varias impurezas sobre las propiedades resultantes del lingote. [15]

PROPIEDAD	ELEMENTOS QUÍMICOS									
	O	N	H	C	Cu	Cr	Co	Fe	V	Nb
Temperaturas Características	↓	↓	↓	↓	→	↓	↓	↓	↓	→
Resistencia mecánica	↑	↑	↑	↑	→	↑	↑	↑	↑	↑
Ductilidad	↓	↓	↓	↓	→	↓	↓	↑	↓	→

Con el fin de asegurar la calidad y consistencia de los componentes de nitinol, es importante entender algunos de los procesos de fabricación y manufactura del nitinol y sus efectos sobre su desempeño y propiedades finales. En general, para fabricar formas básicas tales como alambres, barras, láminas, tubos y microtubos se aplican etapas similares tales como: fabricación de la aleación, trabajado en caliente, trabajado en frío y tratamiento térmico.

La aleación NiTi se obtiene empleando procesos de fundición al vacío o en atmósfera inerte con el fin de asegurar la calidad y pureza de los lingotes. Estos métodos deben lograr un buen mezclado de los materiales aleados que garanticen una completa homogeneidad y uniformidad del material. Los dos métodos de fundición más comunes son: *Fundición por Inducción al Vacío* y *Refusión por arco al vacío*.

La microestructura del nitinol fundido tiene muy poca ductilidad y no exhibe muy bien el efecto de memoria de forma y la superelasticidad. Para ello, se modifica la microestructura mediante una deformación adicional proporcionada por un *trabajado en caliente*. Dependiendo de la forma final del producto, se emplean técnicas como forjado, extrusión y laminado en barra o lámina.

Posteriormente se procede a realizar una serie de etapas de trabajo en frío y recocido (600-800°C) para alcanzar un balance final de propiedades físicas y mecánicas tales como forma final del producto, superficie y una microestructura refinada requeridas para la mayoría de aplicaciones. Las aleaciones de nitinol se endurecen rápidamente por lo que usualmente se aplica de 30-50% de trabajo en frío. Los procesos comúnmente usados son el estirado y el laminado en frío.

Para la mayoría de aplicaciones, el nitinol no exhibe las propiedades finales deseadas en la condición de trabajado en frío por lo que se recomienda realizar un tratamiento térmico para alcanzar completamente la superelasticidad y el efecto de memoria de forma. Este tratamiento es comúnmente realizado a temperaturas entre 450 y 550°C.

Algunos de los productos de nitinol comercialmente disponibles fabricados por la compañía NDC (Nitinol Devices & Components) se muestran en la tabla 2.3.

TABLA 2.3. Productos de nitinol disponibles comercialmente [15]

	Alambres	Tubos	Láminas	Barras/Varillas
Tamaños	$D \geq 0.017\text{mm}$	OD: 0.125–15mm Espesor de pared \geq 0.05mm	Espesor: $\geq 0.018\text{mm}$ Ancho: 25-500mm	Estirado en frío $D \geq 50\text{mm}$ Laminado en caliente $D > 100\text{mm}$
Aleaciones	Amplio rango de memoria de forma y superelasticidad	Superelasticidad y limitada memoria de forma	Limitada superelasticidad y memoria de forma	Memoria de forma y superelasticidad en una variedad de aleaciones
Estado superficial	Oxidado, atacado, sandblasteado, desbaste, pulido	Oxidado, desbastado	Oxidado, atacado	Oxidado, atacado, sandblasteado, desbaste
Condición	Estirado	Estirado	Laminado y recocido	Estirado
Costos	Bajo	Alto	Moderado a alto	Muy bajo

2.4. APLICACIONES

2.4.1. Aplicaciones cardiovasculares

2.4.1.1 Micro-tubos

Los tubos de nitinol son uno de los productos más recientes, introducidos en el comercio desde el año 1990. Son fabricados a partir de una aleación típica de 50.8% at. Ni, la cual tiene características superelásticas a temperatura ambiente y corporal que la hacen atractiva para aplicaciones médicas.

Son piezas (figura 2.9) que se usan como catéteres para la introducción de agujas, stents o de otras estructuras implantables. La resistencia a la torsión y a la compresión, flexibilidad, gran recuperación de las deformaciones, buena resistencia a la fatiga y el comportamiento superelástico a temperatura corporal, permiten la aplicación de los micro-tubos con el fin de minimizar el tamaño crítico de los dispositivos médicos para promover las intervenciones quirúrgicas menos invasivas.

Estos productos también constituyen el material base a partir del cual se fabrican dispositivos como stents mediante el corte por láser.

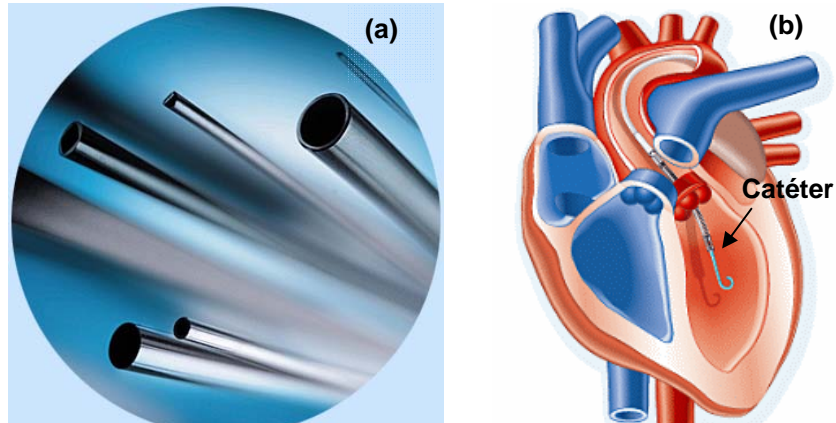


FIGURA 2.9. Microtubos de diferente diámetro(a) y su introducción al corazón a través de la arteria aorta(b). Disponible en: <http://www.nitinol-europe.com> (a), <http://www.impella.com> (b).

2.4.1.2 Stents

Son pequeños tubos de pared delgada con apariencia de malla de alambre colocados dentro de arterias parcialmente bloqueadas que actúan como soporte interno y previenen la obstrucción del flujo de sangre. Para introducir estos dispositivos se utilizan los catéteres como sistema transportador el cual se inserta en el sistema vascular hasta el sitio de la obstrucción. Allí el stent se libera y se despliega produciendo la dilatación de la arteria.

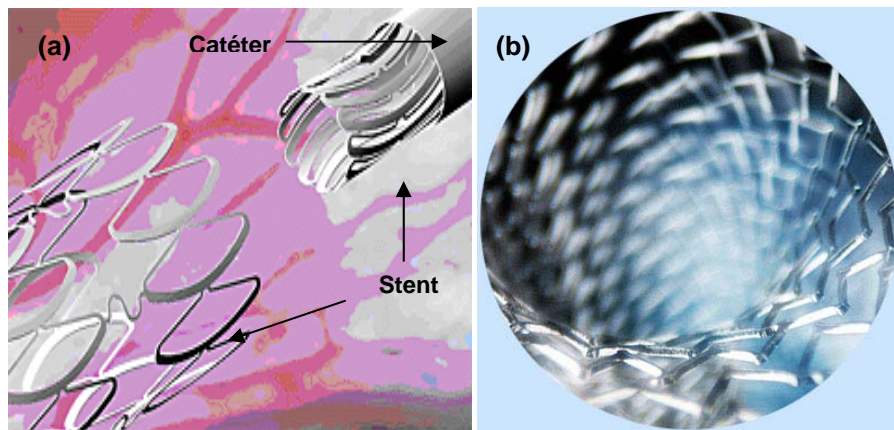


FIGURA. 2.10. Despliegue de un stent desde un catéter al interior de una arteria (a), vista interna del stent (b). Disponible en: <http://www.amtbe.com> (a), <http://www.nitinol-europe.com> (b).

2.4.1.3 Filtros

Son dispositivos que se implantan en la vena cava con el fin de prevenir la embolia pulmonar. La embolia pulmonar ocurre cuando un coágulo que se ha formado en una vena, se desprende y viaja a través de la vena cava inferior hacia los pulmones. Este se aloja en los vasos sanguíneos impidiendo la circulación normal, conduciendo a una insuficiencia cardíaca e incluso la muerte.

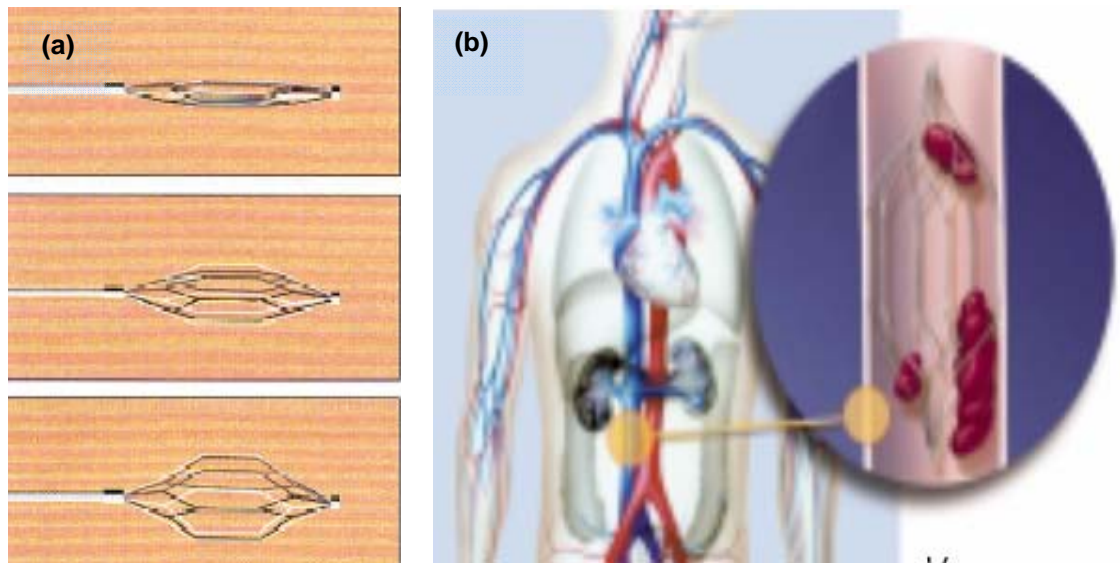


FIGURA 2.11 Despliegue de filtros desde el catéter (a) y su disposición en el cuerpo (b).
 Disponible en: <http://www.cordis.com>

La función del filtro es capturar estos coágulos antes de que lleguen a los pulmones. Después de atraparlos, estos se disuelven gradualmente con el tiempo. La colocación del filtro se realiza igual que en los stents. Su despliegue puede ser elástico o térmico.

2.4.2 Otras aplicaciones

El Nitinol se ha usado en variedad de aplicaciones militares, médicas y robóticas tales como:

- Placas para huesos
- Alambres para correcciones de ortodoncia

- Actuadores y micromanipuladores robóticos que simulan el movimiento de los músculos del cuerpo humano.

2.5. CARACTERÍSTICAS ANATÓMICAS, QUÍMICAS Y BIOMÉCANICAS DEL SISTEMA CIRCULATORIO

El diseño de un implante o dispositivo médico y la evaluación de su comportamiento mecánico, físico y químico, hacen necesario adquirir ciertas nociones sobre el entorno en el cual estos componentes van a prestar su servicio, ya que su integridad depende de la respuesta a los diferentes fluidos corporales y de las fuerzas mecánicas impuestas sobre ellos.

Para el caso de catéteres, stents y filtros cuya finalidad es su aplicación en cirugía cardiovascular, es importante mencionar algunos aspectos fisiológicos, anatómicos y biomecánicos del Sistema Circulatorio, para tener una visualización del ambiente y establecer las condiciones referentes a cargas y medios agresivos a que son expuestos los biomateriales empleados en esta parte del cuerpo humano.

2.5.1 Fisiología y anatomía del aparato circulatorio

El aparato circulatorio está compuesto por el corazón y los vasos sanguíneos, que incluyen arterias, venas y capilares. Su función es transportar sangre rica en oxígeno y nutrientes a los tejidos, viajando paralelamente por el organismo a través de dos circuitos del sistema vascular. Por un lado, la circulación pulmonar dirige la sangre a los pulmones cargada de desechos y la devuelve nuevamente oxigenada. Por otro lado, la circulación sistémica envía la sangre limpia a todos los rincones del cuerpo y la retorna al corazón desprovista de oxígeno.

El corazón impulsa la sangre a través de la arteria aorta (la más grande del organismo) a un sistema de arterias cada vez más pequeñas, hasta las arteriolas

primero y después por el sistema capilar, hasta todos los tejidos. En el sistema capilar, la sangre recoge anhídrido carbónico y otros productos de deshecho de los tejidos, y empieza su viaje de retorno por el sistema venoso, empezando por las vénulas y después por venas cada vez más grandes que confluyen en las venas cavas (las venas más grandes del organismo), hasta el corazón.

La velocidad de la sangre depende de la sección transversal de cada tipo de vaso del sistema circulatorio a través del cual ella fluye, siendo importante considerar este aspecto para el desempeño de los dispositivos cardiovasculares.

En la tabla 2.4. se especifica el área de la sección transversal de algunos vasos del sistema circulatorio.

TABLA 2.4. Área transversal de vasos sanguíneos.

Vaso sanguíneo	Área transversal (cm ²)
Aorta	4.9
Arteriolas	3.14E-04
Capilares	7.06E-06

Fuente: www.iqb.es/cardio/trombosis/paciente/circulacion.htm

Por ejemplo, en condiciones de reposo, la velocidad en la aorta es de 33 cm/s mientras que en los capilares es reducida a 0.3mm/s, esto con el fin de conservar el caudal sanguíneo a través de todo el sistema circulatorio.

2.5.2 Ambiente Biológico

La sangre es un fluido bastante agresivo para los biomateriales metálicos siendo considerada como una solución salina oxigenada con un contenido aproximado de 0.9% en sales, ligeramente alcalina con un pH \approx 7.4 y a una temperatura de 37°C.

El fluido sanguíneo está constituido de agua, compuestos complejos, oxígeno disuelto y grandes cantidades de iones sodio (Na^+) y cloro (Cl^-) y otros electrolitos como bicarbonato y pequeñas cantidades de potasio, calcio, magnesio, sulfato, amino ácidos, proteínas, plasma, glucosa, etc. (Figura 2.12).

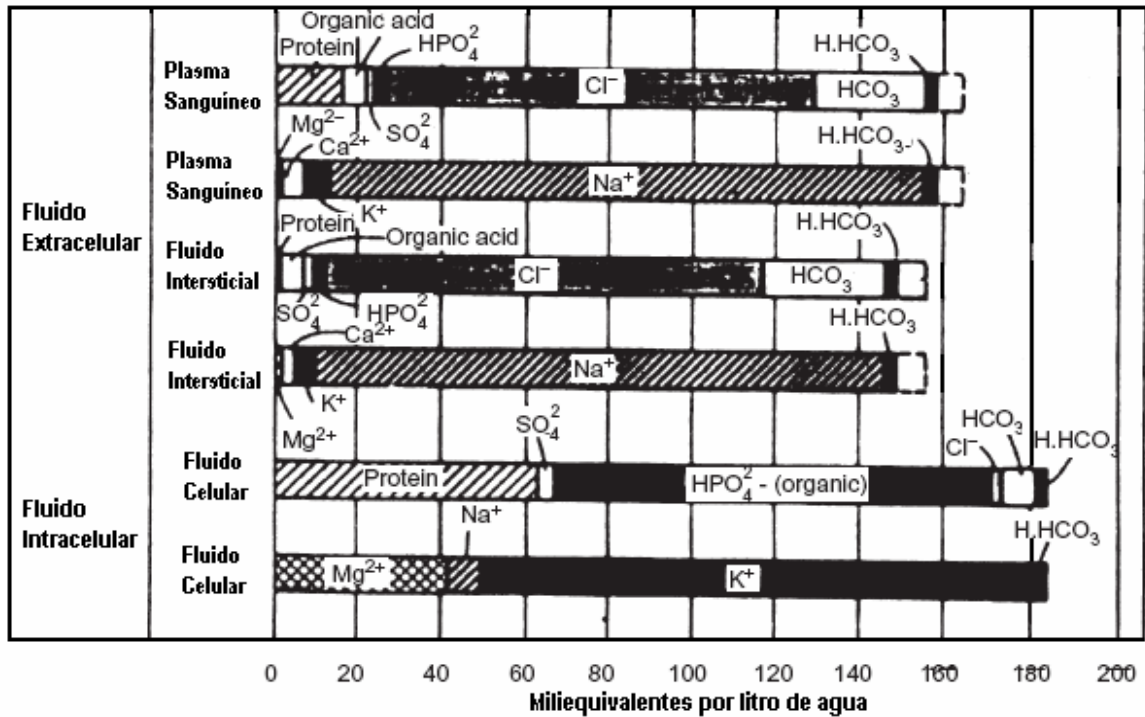


FIGURA 2.12 Composición iónica del plasma sanguíneo, fluido intersticial y fluido intracelular [19].

El oxígeno es transportado por la sangre en dos formas: 97% es combinado químicamente con la hemoglobina y el 3% restante está disuelto en el plasma. El plasma arterial normalmente contiene 3ml O_2 por litro de sangre, mientras que el oxígeno unido a la hemoglobina depende del porcentaje de saturación de ésta.

Debido a la corrosividad del ambiente corporal, los implantes son susceptibles a la disolución electroquímica a través de diferentes formas de corrosión que afectan las propiedades mecánicas del material e incluso puede llevar a la falla del mismo.

2.5.3 Biomecánica del sistema vascular

Los adelantos tecnológicos logrados en cardiología, que incluyen dispositivos de asistencia circulatoria, implantes cardiovasculares, técnicas intervencionistas entre otros, conllevan la necesidad de comprender los aspectos biomecánicos implícitos en la fisiología y fisiopatología del sistema cardiocirculatorio, especialmente en lo que concierne a la dinámica de fluidos y mecánica de sólidos.

Para lograr este propósito, el sistema cardiocirculatorio se divide en tres subsistemas (corazón, vasos sanguíneos y sangre), con el fin de considerar su función específica y deducir su participación biomecánica en el conjunto. Los conceptos físicos necesarios para acometer el estudio se concentran en los campos de mecánica de sólidos, para el análisis estructural, y mecánica de fluidos, para el análisis de la circulación.

2.5.3.1 Vasos Sanguíneos

Los vasos sanguíneos son conductos de sección circular constituidos principalmente por una estructura muscular, elástica y colágena, responsable de las propiedades mecánicas adquiridas por estos vasos. Estas propiedades varían de una persona a otra y según el segmento vascular considerado. Estos cambios en las propiedades mecánicas del vaso modifican las condiciones de flujo, ya que intervienen en la regulación de las relaciones presión-flujo y esfuerzo-deformación.

Los vasos sanguíneos, al igual que los ligamentos y tendones, son considerados tejido blando y se caracterizan por exhibir un comportamiento pseudoelástico. Es decir, que la relación esfuerzo-deformación de la pared vascular no muestra un comportamiento lineal por su naturaleza viscoelástica que depende de las contribuciones relativas de los diversos constituyentes: elastina, colágeno y músculo liso, que tienen comportamientos muy diferentes.

Al músculo liso se le atribuye la conducta viscosa de la pared vascular, mientras que la elasticidad está fundamentalmente ligada a la elastina. El músculo liso tiene un módulo elástico intermedio entre el colágeno y la elastina y en cada ciclo, al ser elongado, evita que la pared arterial sea tan distensible como la elastina y por consecuencia con excesiva capacidad de dilatación y que sea tan rígida como el colágeno.

Cuando un tejido blando es sometido a un ensayo tensil sigue curvas separadas de esfuerzo-deformación de carga y descarga, lo cual forma un lazo de histéresis (Figura 2.13).

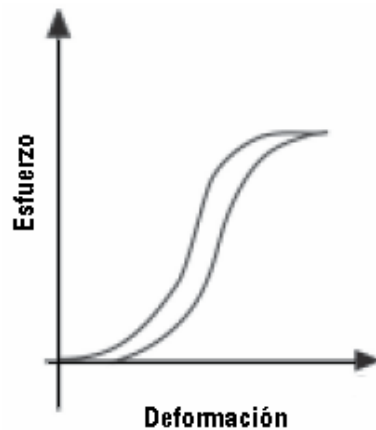


FIGURA 2.13 Curva de carga y descarga para un tejido blando [20].

□ Elastancia vascular

El comportamiento elástico de una cámara vascular es definido por la relación de los cambios de presión (ΔP) provocados por las variaciones de volumen (ΔV), *elastancia* (E), según la expresión [20]:

$$E = \frac{\Delta P}{\Delta V}$$

de manera que valores altos de elastancia implican una mayor rigidez de la cámara. Esta propiedad de la pared vascular esta relacionada con su módulo elástico, el cual es expresado en unidades de mm Hg/mm.

La elastancia de las arteriolas es una propiedad fundamental para analizar el Sistema Cardiocirculatorio, ya que son las encargadas de regular el flujo sanguíneo periférico; pero es difícil determinar dichos valores, debido a que el comportamiento activo del músculo liso en la arteriola cambia constantemente los valores.

□ Capacitancia vascular

La *capacitancia* o *compliance* (C) de una cámara vascular, término inverso de la elastancia, relaciona los cambios de volumen (ΔV) provocado por las variaciones de presión (ΔP), según la expresión [20]:

$$C = \frac{\Delta V}{\Delta P}$$

La diferencia básica entre el sistema arterial y el venoso radica en que las arterias presentan un comportamiento más rígido, mientras que las venas tienen una gran capacitancia.

□ Tensión en la pared de los vasos

Los vasos sanguíneos experimentan cargas provenientes de diferentes fuentes, tales como: presión pulsátil del ciclo cardiaco, espasmos, colocación de stents, etc. Las presiones aplicadas a una estructura cilíndrica generan una carga circunferencial en la pared vascular (Figura 2.14). Tanto la presión aplicada, como el esfuerzo resultante, tienen unidades de “fuerza por unidad de área”, pero difieren en su dirección. La presión se refiere a la fuerza normal a la pared vascular dividida por el área superficial de la luz del vaso, mientras que el esfuerzo es la carga circunferencial dividida por el área transversal de la pared vascular.

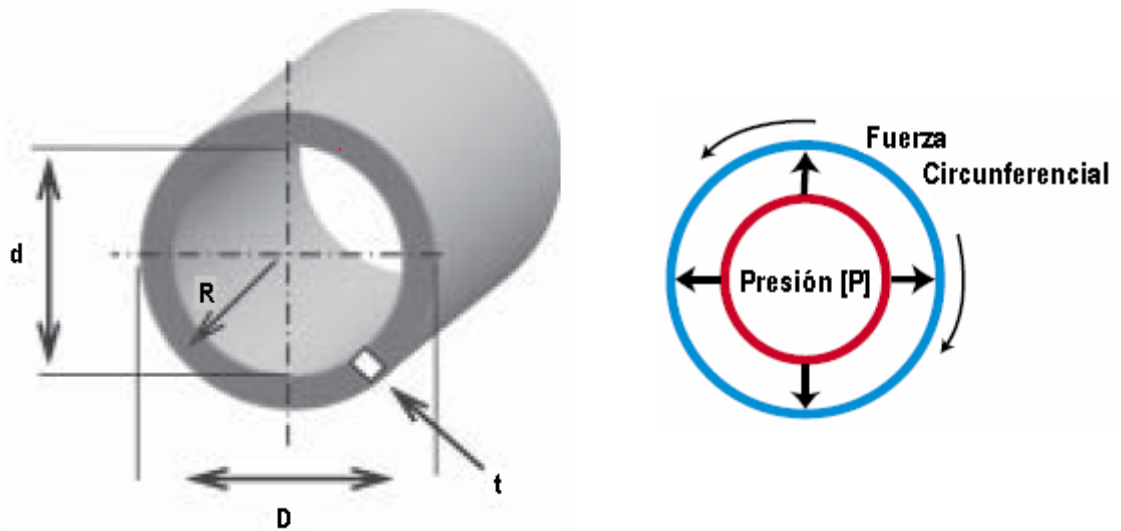


FIGURA 2.14 Tensión en la pared de un vaso [20].

La tensión soportada por la pared de los vasos sanguíneos se puede deducir con el concepto mecánico que relaciona el esfuerzo en la pared de un contenedor con la presión interna de flujo, idealizando y suponiendo que la pared: es de composición homogénea (isotrópica), es delgada y la presión interna se distribuye uniformemente contra ella, para que oponga una tensión distribuida.

El esfuerzo circunferencial de la pared (σ), puede variar con los cambios de la presión interna de flujo (P) y el radio (R) del vaso a través de la siguiente relación [20]:

$$\sigma = \frac{P \times R}{t}$$

La presión sanguínea de los capilares es cuatro veces menor que la de la aorta y la diferencia entre sus radios llega a ser de 4.000 veces menor, lo que significa una tensión 17.000 veces menor en la pared capilar que en la pared aórtica. Esto sirve de protección contra posibles rupturas de la pared del capilar, pues su

función es permitir la difusión de líquido y sustancias más que la de soportar grandes esfuerzos, como sí es el caso de la aorta.

□ Energía de flujo

La energía generada con la contracción del corazón se transforma en energía cinética al abrirse la válvula de salida; esta energía transportada por el flujo sanguíneo se descompone en dos partes: una se transfiere directamente a la columna de sangre, continuando con el flujo, denominado flujo axial (QA); la otra se transforma en energía de deformación que distiende la pared de la aorta, denominado flujo radial (QR) [20]:

$$QE = QA + QR$$

El flujo radial genera una onda de pulso que se transporta por la pared arterial. Parte de la energía acumulada en la pared arterial durante la sístole, debida al flujo radial, es devuelta durante la diástole, sosteniendo el flujo sanguíneo en el período de baja presión; mientras que otra parte es disipada por la resistencia viscosa de la pared.

□ Esfuerzo de flujo

Además de la tensión elástica ejercida por la pared vascular y la tensión activa generada por el músculo liso, se debe considerar la tensión por el rozamiento que genera el flujo axial:

1. Del fluido contra la pared del vaso, debida a la fricción.
2. Entre las capas de fluido sanguíneo, debido a la viscosidad. Este esfuerzo de flujo se puede evaluar con la relación entre presión y flujo, deducida por *Hagen-Poiseuille* [20]:

$$\Delta P = (P_1 - P_2) = \frac{128\mu}{\pi} \frac{L}{D^4} Q$$

□ Vibración de la pared vascular

El aumento súbito de presión que genera el corazón en cada contracción produce la vibración de la pared arterial. Esta vibración es amortiguada por la viscoelasticidad de la pared; por esto las propiedades mecánicas de la aorta tienen un papel protagónico en el acoplamiento funcional entre el corazón y la red vascular, ya que este vaso debe absorber el cambio súbito de presión ante la pulsatilidad de flujo. La propagación de la onda de pulso a través de la pared arterial es resultado del balance entre las fuerzas viscosas y elásticas, y las fuerzas inerciales. En la red arterial, el componente viscoso del amortiguamiento es menos significativo que el componente elástico, de manera que es la elasticidad del vaso la que determina la atenuación de la onda de pulso producida por el bombeo pulsante.

□ Relación entre las ondas de pulso y flujo

La energía suministrada por el corazón se propaga por la pared de los vasos y por la sangre, presentándose dos fenómenos:

1. La energía se convierte en presión, que se equilibra con el esfuerzo de deformación del vaso, produciendo la onda de pulso.
2. La energía se convierte en energía cinética, impulsando la columna de sangre, que constituye la onda de flujo. En el primer evento, la onda se propaga a alta velocidad, porque es energía que se desplaza en un medio rígido, mientras en el segundo la onda viaja a una velocidad más baja, porque debe vencer la inercia de la masa sanguínea; de esta forma se crea un desfase entre la onda de pulso y la de flujo.

□ Compatibilidad biomecánica

Una de las razones principales por la cual los implantes elaborados en aleaciones tradicionales (SS, Co-Cr, otras de Ti) se fracturan a pesar de su alta resistencia y

alto modulo elástico, radica en que ellos no tienen la capacidad de recuperar grandes deformaciones en condiciones de carga-descarga. En otras palabras, estas aleaciones no satisfacen el requerimiento de compatibilidad biomecánica, ya que son muy rígidas en relación a los materiales biológicos, y se deforman poco en respuesta a la presión proveniente de los tejidos circundantes.

La biocompatibilidad mecánica se consigue cuando un implante es elástico, tiene un diagrama esfuerzo-deformación cercano al de los tejidos vivos y una magnitud comparable de histéresis en el ciclo de carga-descarga. En el siguiente diagrama esfuerzo-deformación (Figura 2.15) se presentan las curvas de varios tejidos vivos como cabello, tendón y hueso, comparados con la curva de la aleación NiTi. Como se puede ver claramente, el nitinol es un metal mecánicamente similar a los tejidos blandos. Estos tejidos exhiben un comportamiento elástico, en donde la deformación acumulada debido al esfuerzo aplicado se recupera parcialmente cuando se descarga.

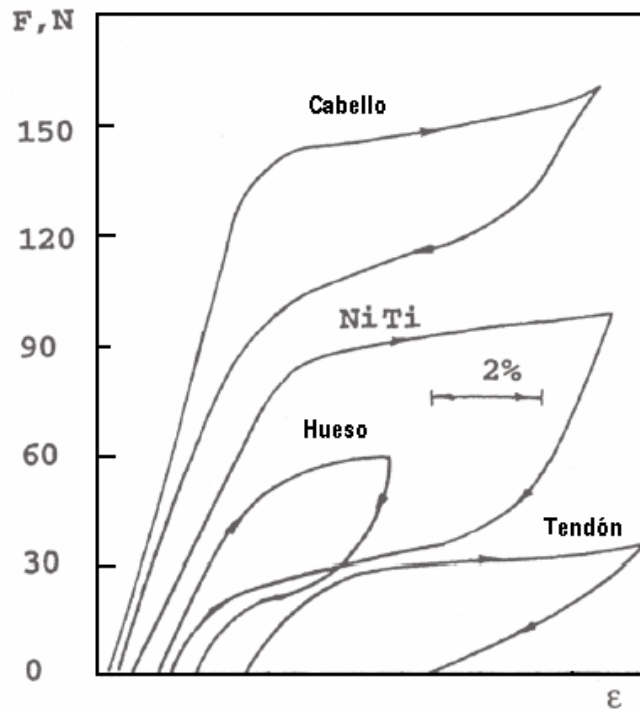


FIGURA 2.15 Diagrama esfuerzo-deformación de algunos tejidos vivos y de una aleación NiTi [23].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología desarrollada durante la ejecución del proyecto se presenta en la figura 3.1.

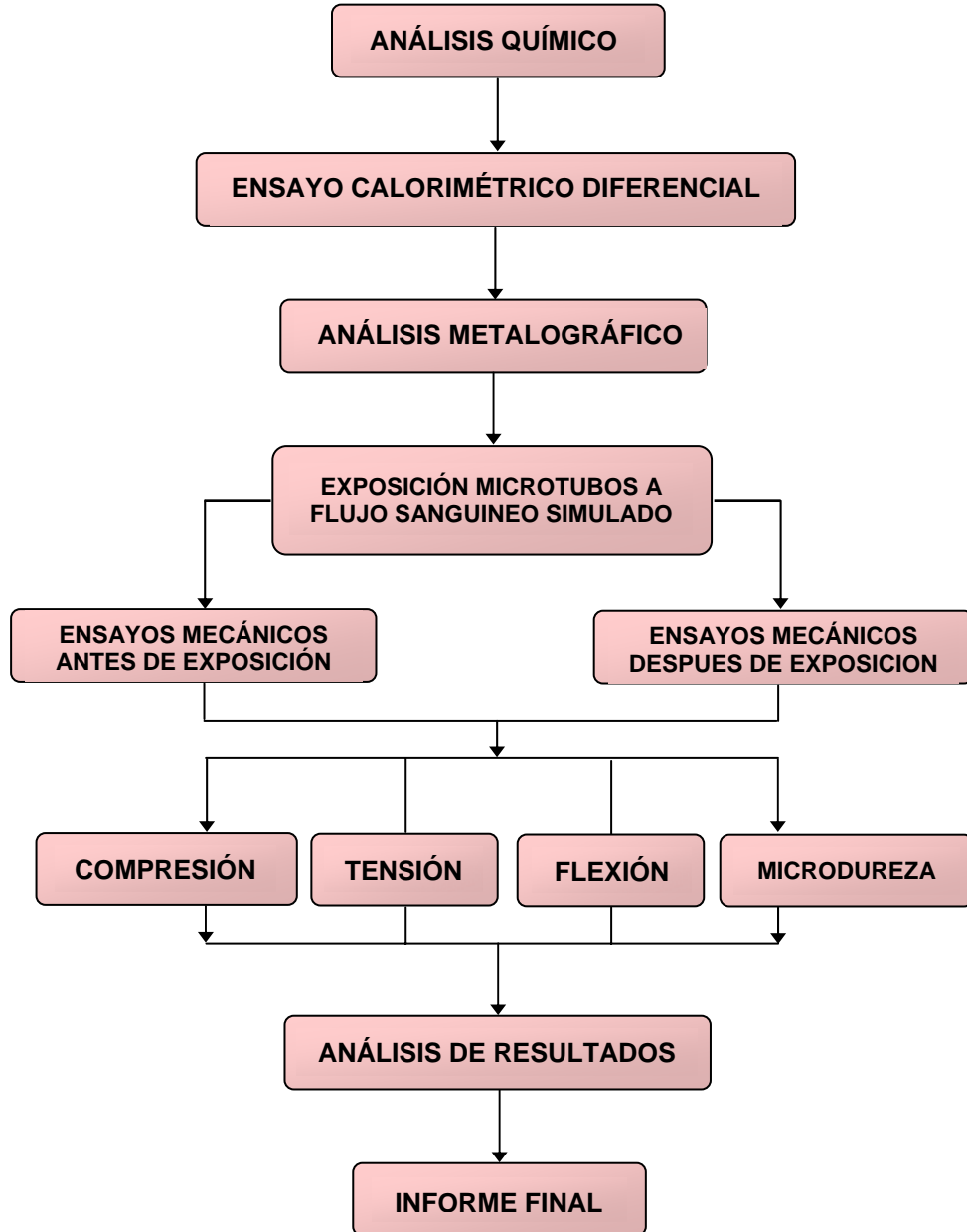


FIGURA 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental del proyecto.

3.1. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL

La aleación Ni-Ti fue adquirida en la compañía NDC (Nitinol Devices & Components de Estados Unidos) en forma de microtubos con una capa superficial oscura de óxido lustroso (TiO_2) (figura 3.2a). Los diámetros interno y externo de los microtubos son 0.07" (1.84 ± 0.01 mm) y 0.09" (2.28 ± 0.01 mm) respectivamente, y con longitudes de 11.81" aproximadamente (figura 3.2b).

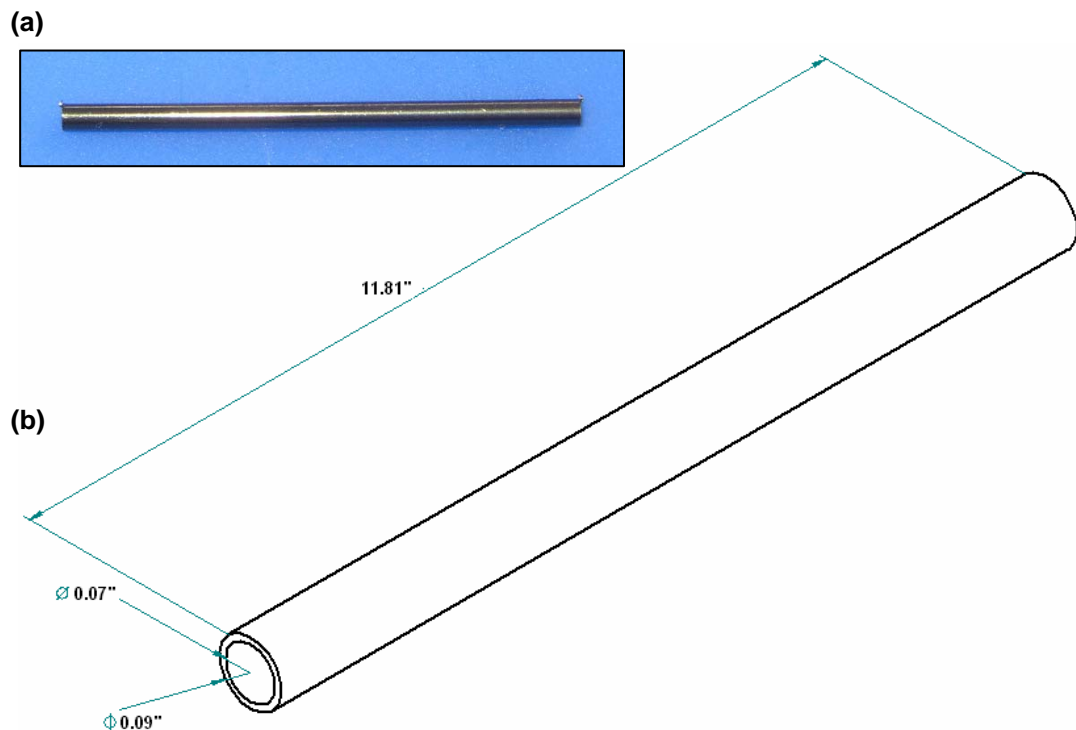


FIGURA 3.2. Microtubo de aleación Ni-Ti (a). Esquema del microtubo especificando sus dimensiones (b). Fuente: Las autoras.

3.2. ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química de la aleación se determinó empleando la técnica de Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XFR) con un espectrómetro EDX-800HS marca SHIMADZU del C.D.P. de Joyería, con un área de interacción de aproximadamente 1mm^2 .

3.3. ENSAYO CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido conocida comúnmente como DSC por su nombre en inglés (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica empleada en la determinación de la temperatura a la cual se producen algunos eventos experimentados por diversos materiales, así como el flujo de calor asociado ya sea exotérmico o endotérmico.

En esta técnica la muestra y un material inerte de referencia se mantienen a una misma temperatura a medida que avanza el programa de calentamiento o enfriamiento establecido, hasta que ocurre un evento térmico en la muestra. En este caso, se suministra calor sobre la muestra o la referencia a fin de mantener una diferencia de temperatura cero entre ellas.

Un diseño típico del equipo empleado para la realización de este ensayo se muestra en la figura 3.3. El diseño consiste de un horno donde se encuentran la muestra y la referencia bajo las mismas condiciones ambientales. La muestra es ubicada en una cápsula (hermética o no) de aluminio u otro material de alta conductividad térmica, y como referencia se suele utilizar una cápsula vacía del mismo material.

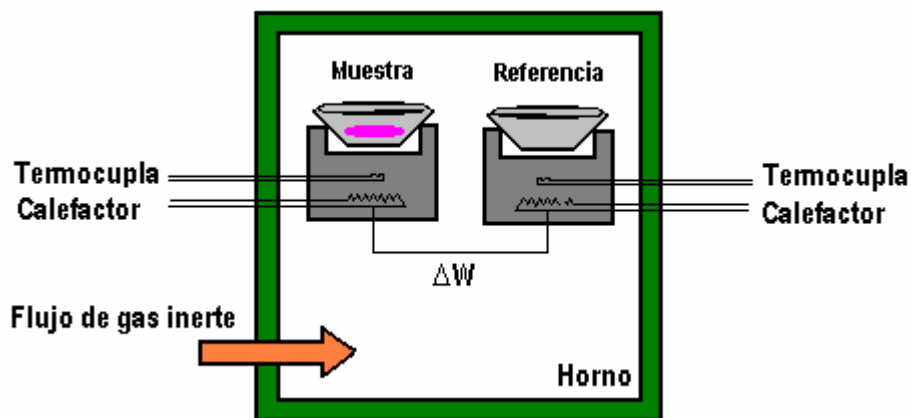


FIGURA 3.3. Esquema de un equipo experimental DSC.
Modificado de: <http://www.friedli.com/research/PhD/DSC/chap3.html>

Cada recipiente se apoya sobre bases individuales que contienen un calefactor y una termocupla. Las termocuplas permiten comparar las temperaturas de la muestra y la referencia, y el calefactor calienta cada cápsula a una misma velocidad y proporciona la energía necesaria para anular cualquier diferencia de temperatura generada entre ellas.

El equipo DSC traduce el calor suministrado para proporcionar un cambio de temperatura como capacidad calorífica, y así, elabora un gráfico denominado *Termograma*, en el cual los valores de capacidad calorífica y temperatura se registran en la ordenada y abcisa, respectivamente.

Cualquier transformación que experimente la muestra a medida que varía la temperatura es representada en el termograma mediante picos cuya dirección indica si el evento térmico es endo o exotérmico (Figura 3.4).

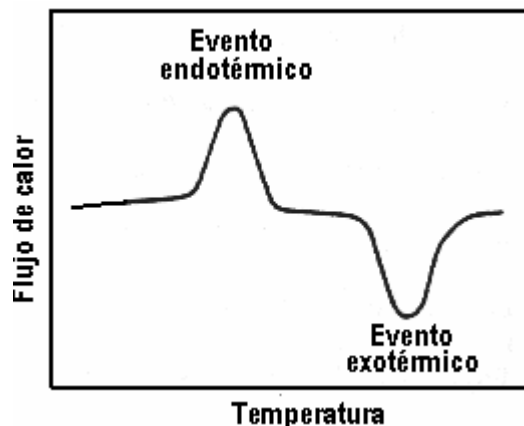


FIGURA 3.4. Curva típica proporcionada por un ensayo DSC.
Modificado de: <http://www.friedli.com/research/PhD/DSC/chap3.html>

En la presente investigación la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido se utilizó para determinar las temperaturas de transformación de fases que experimenta la aleación Ni-Ti. El ensayo DSC se realizó utilizando un calorímetro TA Instruments, DSC 2920 (Figura 3.5) propiedad del Grupo de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia, que puede trabajar en un rango de

temperatura de -70 a 400°C. La preparación de la muestra, condiciones de operación, y determinación de resultados, se rigieron por la norma ASTM F2004-03 Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis.



FIGURA 3.5. Calorímetro TA Instruments, DSC 2920 utilizado para determinar las temperaturas de transformación de la aleación Ni-Ti.

Fuente :<http://iaibana.udea.edu.co/grupos/catalizadoresvadsorbentes/>

El procedimiento expuesto en la norma abarca las siguientes etapas:

❖ Preparación de la muestra.

Se deben analizar muestras cuyo peso esté entre 25 y 45 mg. Para ello se cortaron desde un microtubo pequeños cilindros de una longitud apropiada que permitió conseguir un peso de $35,5 \pm 0,0001$ mg. El corte de las muestras se realizó en una cortadora de precisión ISOMET Buehler de baja velocidad empleando un disco de diamante con el fin de minimizar deformación en el material que pudiera afectar las temperaturas de transformación.

Debido a que la muestra presenta un óxido superficial, se hizo necesario removerlo empleando un ataque químico con una solución acuosa compuesta de 25% ácido fluorhídrico HF, 25% ácido nítrico HNO₃ y 50% de agua deionizada. La muestra se sumergió y se agitó manualmente hasta que el óxido se desprendió completamente. Esta etapa es importante ya que la presencia del óxido modifica la conductividad térmica del material, lo cual altera los resultados del ensayo.

❖ Operación

- 1) La muestra fue ubicada en una cápsula de aluminio y como material referencia se empleó otra cápsula vacía del mismo material.
- 2) Se introdujeron las cápsulas al horno, y se efectuó una purga de gas empleando Nitrógeno, a una velocidad de 30 ml/min.
- 3) Posteriormente, se da inicio al programa de enfriamiento y calentamiento empleando una velocidad de $10 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, para lo cual, se efectuaron los siguientes ciclos:
 - Un calentamiento inicial desde temperatura ambiente hasta 200°C.
 - Un enfriamiento desde 200°C hasta -70°C.
 - Y un nuevo calentamiento desde -70°C hasta 200°C.

❖ Determinación de las temperaturas de transformación

El calorímetro TA Instruments, DSC 2920 incorpora un software que recopila la información del ensayo y elabora el termograma sobre el cual reporta las temperaturas de transformación.

Para determinar las temperaturas de transformación, el software aplica el siguiente criterio: proyecta las líneas bases de la curva enfriamiento y calentamiento, y las intercepta con las líneas dibujadas tangentes al punto de inflexión de los picos. Las temperaturas obtenidas con este ensayo fueron: R_s, R_f, M_s, M_f, A_s y A_f.

3.4. ANÁLISIS METALGRÁFICO

La preparación de las probetas y el análisis microestructural se efectuó de acuerdo al siguiente procedimiento:

❖ Corte y montaje de probetas

Se cortaron probetas con tamaños aproximados de 15mm y 10mm (precisión $\pm 0.01\text{mm}$) para determinar la microestructura de la sección transversal y longitudinal respectivamente. El corte de las muestras se realizó en una cortadora de precisión ISOMET Buehler de baja velocidad empleando un disco de diamante. Las probetas se montaron en una resina epóxica de curado en frío marca Epoxicure de Buehler de acuerdo al diseño mostrado en la figura 3.6, para permitir su posterior utilización en el proceso de electropulido.

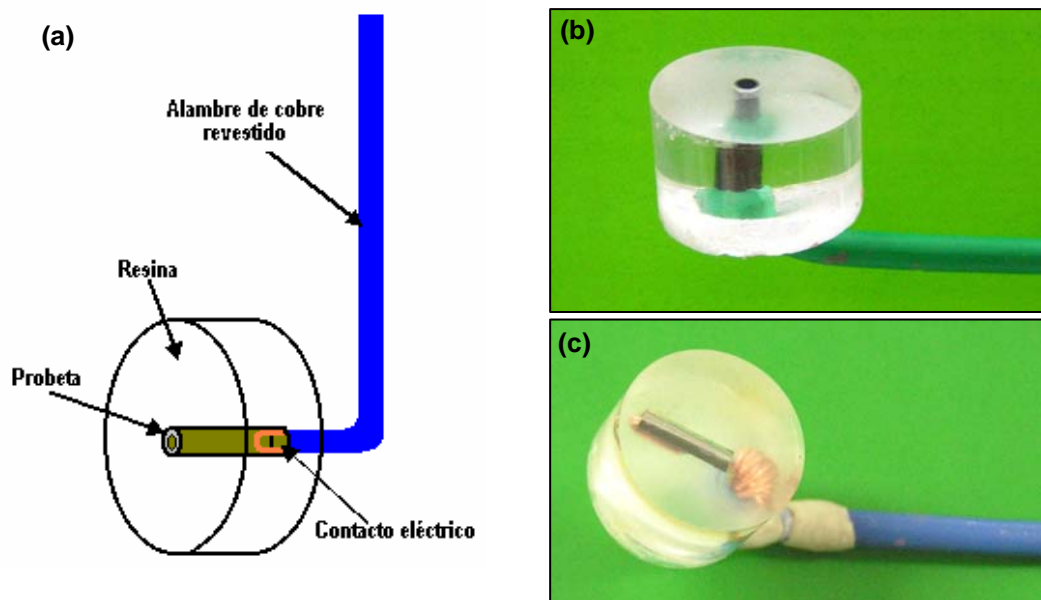


FIGURA 3.6. Descripción del montaje de las probetas para análisis metalográfico (a), probeta transversal (b) y probeta longitudinal (c).

❖ Desbaste y pulido mecánico

El desbaste de las muestras se realizó en lijas de carburo de silicio números 240, 320, 400, 600 y 1200 según la norma ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation

of Metallographic Specimens. Posteriormente las muestras se pulieron mecánicamente durante 5 minutos utilizando como abrasivo una suspensión silico-coloidal con un tamaño de partícula de $0.06 \mu\text{m}$ en un paño MICROCLOTH® de Buehler.

Las probetas se limpiaron sucesivamente con acetona, detergente SUPRAGALVEX y agua deionizada en el limpiador ultrasónico entre la operación de desbaste y pulido, y después del pulido.

❖ Electropulido

Se realizó según la norma ASTM E 1558 – 99 Standard Guide for electrolytic polishing of metallographic specimens. Para esto se adecuó una celda de electrólisis (figura 3.7) utilizando un recipiente de vidrio, una lámina de platino como contraelectrodo (área 4 cm^2) y la aleación Ni-Ti como electrodo de trabajo (área transversal 0.016 cm^2 y área longitudinal 0.15 cm^2). El suministro de energía eléctrica se efectuó con una fuente Protek modelo P6000, la cual permite controlar el voltaje a aplicar.

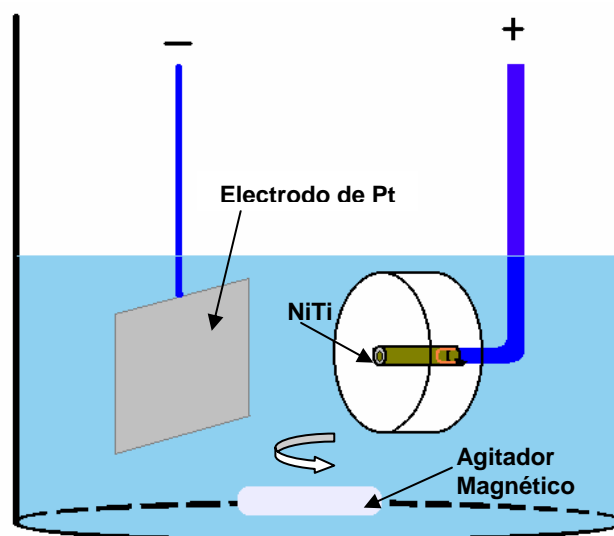


FIGURA 3.7. Celda electrolítica empleada para electropulir muestras de Ni-Ti.
Fuente: Las Autoras

Las condiciones empleadas durante el electropulido se basaron en el estudio “Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys” de C. Hebing [25] quien propuso como electrolito una mezcla de ácido acético (79%) y ácido perclórico (21%), y estableció a partir de la construcción de la curva densidad de corriente – voltaje de celda un valor de 10 voltios como voltaje adecuado para electropulir la aleación Ni-Ti. El tiempo requerido para el electropulido fue de 15s. El proceso se realizó a temperatura ambiente conservando una distancia entre electrodos de 15 mm, y empleando un volumen de solución de 100 ml con agitación.

En las figuras 3.8 se observa la superficie obtenida después del electropulido.

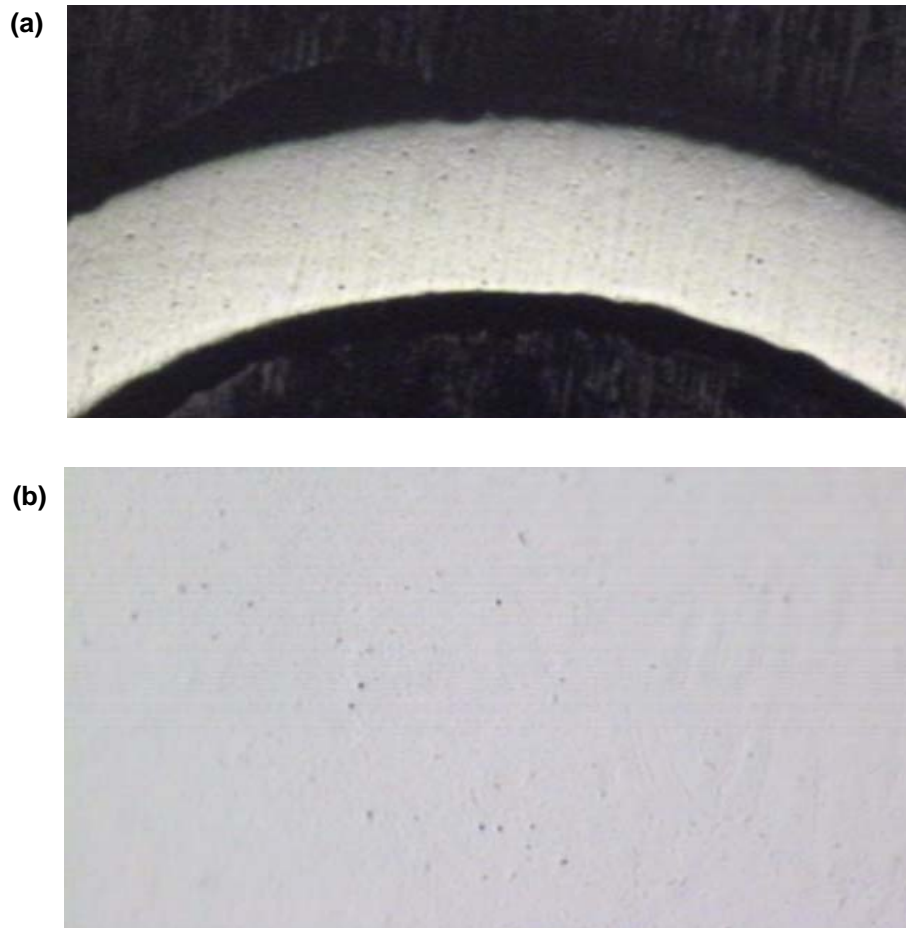


FIGURA 3.8 Sección transversal de microtubos Ni-Ti electropulidos con una solución de ácido acético y ácido perclórico durante 15 segundos, observadas a aumentos de: (a) 5X y (b) 50X. Fuente: Las autoras.

❖ Ataque

Para el ataque se utilizó como reactivo una solución acuosa compuesta de: 25% ácido fluorhídrico HF, 25% ácido nítrico HNO₃ y 50% de agua deionizada por un tiempo de 11 segundos.

❖ Evaluación microestructural

La determinación de la microestructura se realizó empleando dos técnicas:

Microscopia óptica: La observación de las superficies electropulidas y atacadas de muestras Ni-Ti se realizó en el Analizador de Imágenes marca LEICA, modelo Q500MC.

Microscopia electrónica de barrido (SEM / EDS): Debido a la observación de partículas presentes en la microestructura, se utilizó esta técnica para determinar el tamaño, forma y composición química. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910LV perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional sede Medellín, el cual cuenta con un espectrómetro EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy).

3.5. SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE FLUJO SANGUÍNEO

El efecto generado sobre el comportamiento mecánico de los microtubos al ser expuestos a fluidos sanguíneos se estudió mediante la construcción de un sistema a través del cual muestras de nitinol fueron expuestas a una solución fisiológica en circulación (figura 3.9a).

El sistema se limita a simular las condiciones experimentadas por dispositivos como catéteres y stents que son ubicados en la arteria principal denominada Aorta. Para su diseño se consideraron parámetros que abarcan la velocidad del flujo sanguíneo y concentración de oxígeno en esta zona del sistema circulatorio

humano, y además se tuvo en cuenta la temperatura corporal y una solución fisiológica que simula químicamente la sangre.

Las muestras de la aleación se situaron al interior de unos tubos de cuarzo (figura 3.9c) con un diámetro interior de 4.5mm de manera concéntrica lo que permitió establecer el caudal de solución que se requeriría bombear con el fin de lograr una velocidad de 33 a 40 cm/s, que es la velocidad de la sangre en la arteria Aorta [18]. El valor del caudal se estimó aplicando la siguiente ecuación:

$$Q = v \times A; \quad A = \frac{\pi}{4} d^2$$

$$Q = (0.33\text{m/s}) \times \frac{\pi}{4} (0.0045\text{m})^2 = 5.2484 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{s} = 0.3149 \text{ l/min}$$

$$Q = (0.40\text{m/s}) \times \frac{\pi}{4} (0.0045\text{m})^2 = 6.3617 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{s} = 0.3817 \text{ l/min}$$

donde Q = caudal [m^3/s], v = velocidad [m/s], A= área transversal [m^2].

Empleando una bomba peristáltica y con ayuda de una válvula se estableció un flujo de 0.3367 l/min el cual ofrece una velocidad de la solución dentro del rango reportado en la literatura.

Para el montaje del sistema de circulación se requirió adicionalmente de un recipiente cerámico conteniendo un serpentín de acero inoxidable que es alimentado por un baño termostataado cuya función es conservar la temperatura de la solución fisiológica en 37°C , la cual es controlada con una termocupla de precisión $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Dentro de éste recipiente se encuentra una celda de vidrio que contiene la solución fisiológica para evitar su contaminación debido al contacto directo con el serpentín (figura 3.9b). El sistema de flujo se ubicó en un recipiente de poliestireno expandido para disminuir las pérdidas de calor y ayudar a conservar la temperatura.



FIGURA 3.9. Montaje de un sistema de circulación de solución fisiológica para la exposición de microtubos de Ni-Ti: (a); interior del recipiente cerámico que contiene una celda de vidrio para almacenar la solución fisiológica y un serpentín para su calentamiento (b), y disposición de las muestras de nitinol en los tubos de cuarzo los cuales son aislados en un recipiente de poliestireno expandido (c). Fuente: Las autoras.

La solución fisiológica seleccionada fue la solución de Hanks cuya composición química se describe en la tabla 3.1. Esta solución fue aireada hasta obtenerse una concentración de 3 ml de oxígeno por litro de solución fisiológica (aprox. 3.3 ppm) y presentó un pH de 6.65.

TABLA 3.1. Composición química de la solución Hanks [33, 34]

Reactivo	Peso (gramos)	Volumen (litros)
KH_2PO_4	0.6	-
NaCl	8	-
KCl	0.4	-
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.06	-
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.185	-
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	-
Na_2HPO_4	0.0479	-
NaHCO_3	0.35	-
Glucosa	1	-
Agua deionizada	-	1

Para simular los fluidos sanguíneos se emplean comúnmente las soluciones fisiológicas Hanks y Ringer. Ésta última se compone básicamente de sales en las siguientes proporciones: NaCl 8.6 g/l, KCl 0.3 g/l y $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.33 g/l, mientras que la solución Hanks incluye otro tipo de iones como Mg^{+2} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- que hacen parte de la composición de la sangre.

Observación de la superficie de probetas expuestas durante cuatro meses a cada una de estas soluciones, estáticas y a temperatura ambiente, mostró que la solución Ringer es un medio bastante agresivo para el nitinol ya que condujo a un fuerte picado debido a la alta concentración de cloruros, mientras que en solución Hanks no se evidenció este fenómeno. Debido a que la morfología superficial de los microtubos manifestó diferencias significativas del material al contacto con los fluidos simulados, se optó por llevar a cabo la exposición de los microtubos Ni-Ti en solución artificial Hanks ya que este es el sistema que mejor reproduce las condiciones del entorno con el cual interactúan los dispositivos médicos e implantes en servicio.

Las primeras muestras de nitinol se retiraron a los 46 días, y las restantes permanecieron en el fluido por 46 días más. Posteriormente se llevaron a cabo los

ensayos mecánicos respectivos a 37°C y se realizaron pruebas de absorción atómica a muestras de solución fisiológica tomadas en cada tiempo con el fin de conocer la cantidad de níquel disuelto.

3.5.1 Equipos empleados

- Baño Termostatado marca MLW, opera a 220 voltios AC y trabaja en un rango de temperatura de 0 – 100°C.
- Registrador digital de temperatura por termocuplas marca Digesense y precisión $\pm 0.1^\circ\text{C}$. La medición de la temperatura se realizó empleando una termocupla tipo K.
- Bomba centrífuga marca MARCH modelo serie MDX, opera a 115 voltios y 1630 rpm.
- Medidor de oxígeno disuelto marca YSI modelo 58, precisión $\pm 0.1 \text{ mg/l}$ (figura 3.10).



FIGURA 3.10. Equipo utilizado para medir la concentración de oxígeno disuelto en la solución fisiológica, marca YSI modelo 58.

3.5.2 Absorción Atómica

Para determinar la cantidad de níquel liberado desde los microtubos de nitinol expuestos a solución fisiológica se utilizó un Espectrómetro de Absorción Atómica

PERKIN-ELMER modelo 2380 del Grupo de investigaciones en minerales, biohidrometalurgia y ambiente (GIMBA)-UIS. Para la calibración del ensayo se utilizaron tres soluciones patrón de níquel en concentraciones de 0.5, 1.0 y 2.0 ppm. En la figura 3.11 se exponen las curvas de calibración indicando la concentración de níquel obtenida en las muestras de solución Hanks.

La lectura tomada a los 46 días se hizo sobre un volumen de 25 ml del total (1185ml). Para la segunda lectura se requirió la dilución de 3ml de la solución (1324ml) hasta 25 ml.

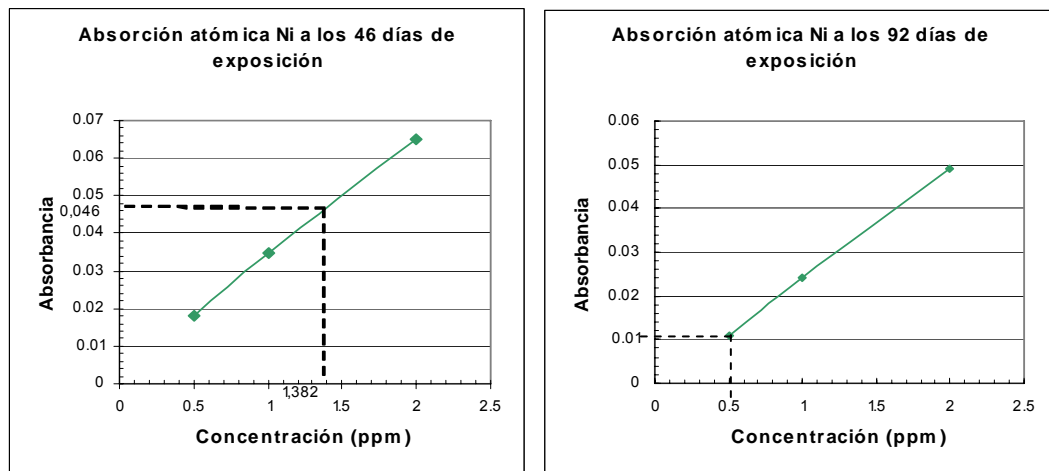


FIGURA 3.11. Curvas de calibración para las lecturas de concentración de níquel por Espectrometría de Absorción Atómica realizada sobre muestras de solución fisiológica después de exponer los microtubos por 46 y 92 días.

3.6. ENSAYOS MECÁNICOS

Las propiedades mecánicas de los microtubos NiTi se evaluaron bajo diferentes modos de carga: compresión, tensión y flexión. Estos ensayos se realizaron a tres temperaturas comúnmente utilizadas en el ámbito quirúrgico tales como: temperatura ambiente, 37°C y 100°C de acuerdo a lo establecido por las normas ASTM. Para garantizar la repetibilidad de los resultados se efectuaron para cada condición ensayos en muestra y contramuestra. Los ensayos se realizaron en la Máquina de Ensayos Universales AUTOGRAPH AG-1 SHIMADZU ubicada en el

Laboratorio de Resistencia de Materiales de la Universidad Santo Tomás de Aquino, equipada con una celda de carga de 100 kN, para lo cual se hizo necesario el diseño de mordazas y accesorios acordes a las dimensiones de las microprobetas utilizadas. También se efectuó el ensayo de microdureza a temperatura ambiente empleando los equipos y las condiciones especificadas más adelante. La calibración de la celda de carga empleada fue llevada a cabo previo a cada ensayo, mediante el software *Trapezium*. La precisión de los valores de carga y deformación fue ± 0.0001 (N ó mm, respectivamente).

3.6.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se realizó para determinar las propiedades en tensión de la aleación NiTi, tales como esfuerzo en las mesetas, resistencia última a la tracción, deformación residual, entre otros. Los ensayos se realizaron según las normas ASTM E 8-04 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials y ASTM F2516-05 Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials de acuerdo el siguiente procedimiento:

- Preparación de las muestras

En esta etapa se realizó el corte y la limpieza de las probetas. El corte de las muestras se realizó en una cortadora de precisión ISOMET Buehler de baja velocidad empleando un disco de diamante. La limpieza se realizó con enjuagues sucesivos de acetona y agua, en un limpiador ultrasónico, y finalmente se secaron con aire.

- Dimensiones de las probetas a ensayar

La longitud total de las probetas fue de 84.72 mm y se consideró una longitud efectiva de 40.72 mm. Debido a que las muestras a ensayar son microtubos de pared delgada, la norma ASTM E 8-04 recomienda el uso de pines para evitar aplastamiento de la probeta en el ajuste con las mordazas. Un esquema de las probetas y pines con sus respectivas dimensiones se observa en la figura 3.12.

Es importante asegurar un radio de curvatura en la punta del pin para evitar que el microtubo falle en estas zonas debido a una concentración de esfuerzos. La precisión de todas las medidas efectuadas fue de $\pm 0.01\text{mm}$.

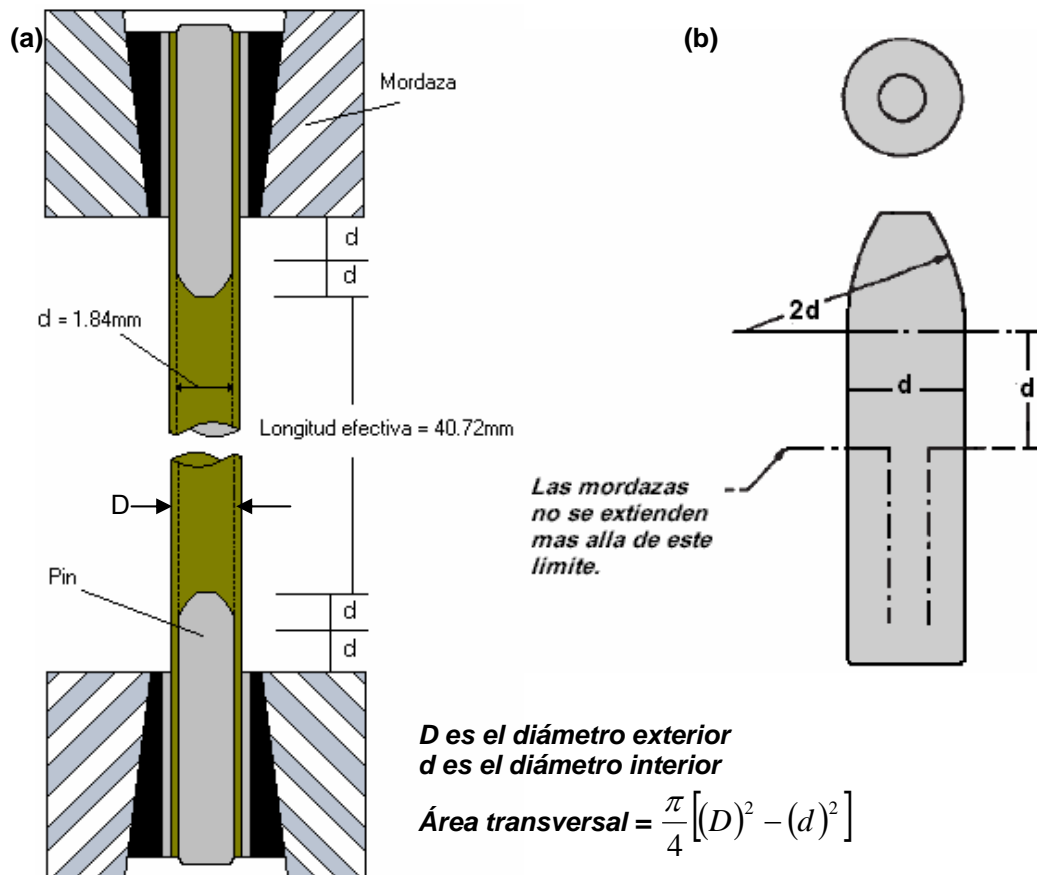


FIGURA 3.12. Esquema de la probeta para ensayos de tracción especificando sus dimensiones y la apropiada ubicación de los pines en la probeta (a), y esquema de los pines con sus dimensiones (b). [29].

- Ubicación de la probeta en la máquina de ensayos

Dadas las dimensiones de los microtubos a ensayar se requirió el diseño de mordazas más pequeñas puesto que las de la máquina al ser grandes y pesadas, podían ocasionar pandeo de la probeta o ligeras inclinaciones que impedían la aplicación de un esfuerzo tensil axial. El montaje de la probeta en la máquina y las mordazas empleadas se observan en la figura 3.13b. Además, para lograr la

completa alineación de la probeta se utilizó un sistema de alineamiento, cuyo funcionamiento se puede observar en la figura 3.13a.

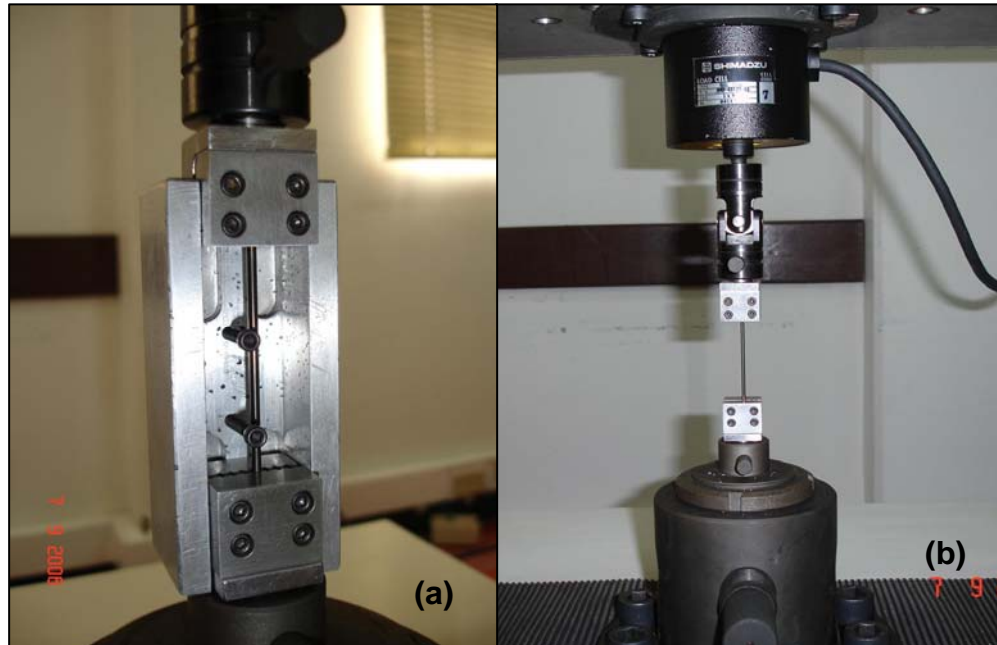


FIGURA 3.13 Montaje del sistema de alineamiento, probeta y mordazas en la máquina de ensayos universales Shimadzu (a), y probeta alineada para el inicio del ensayo de tensión (b).

- Velocidad de ensayo:

La velocidad de ensayo se definió en términos de la velocidad de los cabezales de la máquina de ensayos según la norma ASTM F2516-05. Esta norma establece un valor máximo de dicha velocidad el cual se selecciona de acuerdo a un parámetro que depende de los diámetros de la probeta. De esta forma, la velocidad máxima aplicable a probetas de 40.72 mm de longitud libre entre mordazas es de 1.63mm/min.

Sin embargo, se debe seleccionar una velocidad de ensayo adecuada que garantice condiciones isotérmicas, ya que la transformación martensítica es un proceso exotérmico que puede producir autocalentamiento del material lo que trae como consecuencia la alteración de los esfuerzos de transformación y desarrollo de una meseta menos estable.

El efecto de la velocidad de ensayo sobre los resultados de tensión de microtubos fue estudiado por Ng y Sun [8] quienes encontraron que velocidades superiores a 0.5mm/min producían autocalentamiento y por lo tanto, la transformación martensítica no sucedía a un esfuerzo aproximadamente constante. Mientras que este efecto se minimizó cuando los ensayos de tensión se efectuaron a una velocidad de deformación del orden de 10^{-5} s^{-1} [8].

Tomando en cuenta esta velocidad de deformación del material, se tiene que es posible utilizar velocidades de desplazamiento del cabezal de la máquina comprendidas entre 0.02 mm/min y 0.2 mm/min. Para los microtubos objeto de este estudio se seleccionó una velocidad de **0.09 mm/min**.

- Ensayos a temperaturas superiores a temperatura ambiente

Para estos ensayos se diseñó una celda en acrílico, la cual se ajustó a los cabezales de la máquina de manera que permitiera el desplazamiento de estos durante el ensayo (Figura 3.14). Como medios de calentamiento se emplearon agua y aceite mineral para los ensayos a 37 y 100°C respectivamente, los cuales fueron calentados con una resistencia eléctrica sumergible controlada con un variador de voltaje para fijar la temperatura de ensayo.

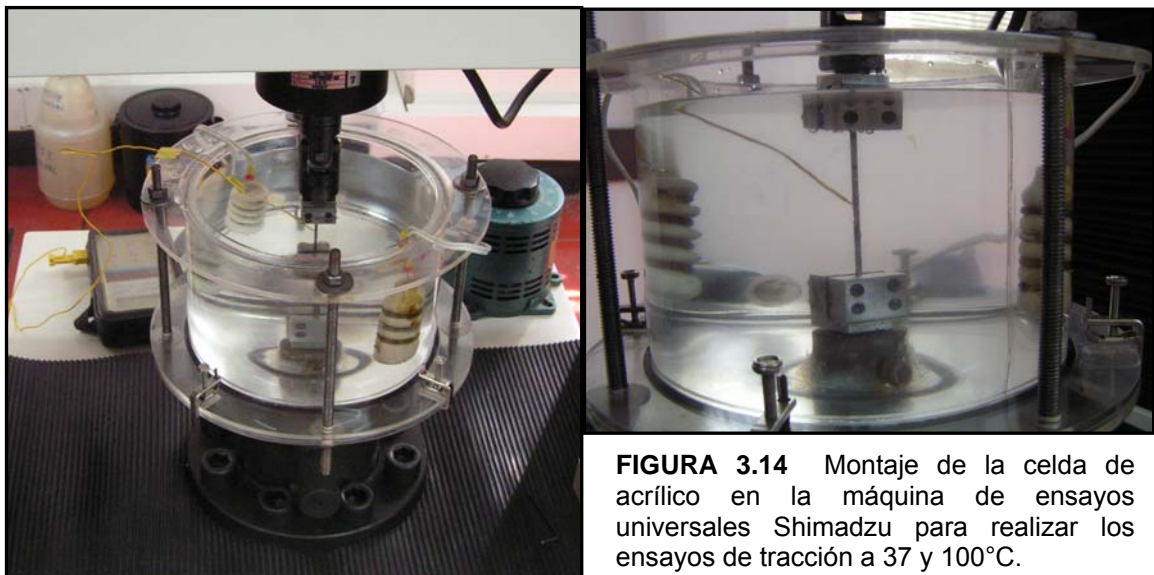


FIGURA 3.14 Montaje de la celda de acrílico en la máquina de ensayos universales Shimadzu para realizar los ensayos de tracción a 37 y 100°C.

Antes de iniciar el ensayo mecánico la temperatura en la superficie de la probeta debe ser de 37°C (ó 100°C) medida con una termocupla a una precisión de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

3.6.2 Ensayo de compresión

El ensayo de compresión se realizó para determinar propiedades tales como esfuerzo en las zonas planas, resistencia a la compresión, deformación residual, entre otras, tomando en consideración la norma ASTM E9-89 Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Preparación de las muestras

En esta etapa se realizó el corte y la limpieza de las probetas. El corte de las muestras se realizó en una cortadora de precisión ISOMET Buehler de baja velocidad empleando un disco de diamante con el fin de minimizar deformación en el material. En algunas ocasiones fue necesario un desbaste adicional con el fin de asegurar superficies planas y paralelas en los extremos de la probeta para obtener un buen contacto con los platos de compresión.

La limpieza se realizó con enjuagues sucesivos de acetona y agua, en un limpiador ultrasónico, y finalmente se secaron con aire.

- Dimensiones de las probetas a ensayar

Aunque la norma ASTM E9-89a contempla solo dimensiones para probetas sólidas cilíndricas y no hace referencia a tubos de pared delgada, se seleccionó una relación $L/D = 2$ para determinar su tamaño tomándose como D el diámetro exterior (Figura 3.15).

La precisión de todas las medidas efectuadas fue de $\pm 0.01\text{mm}$.

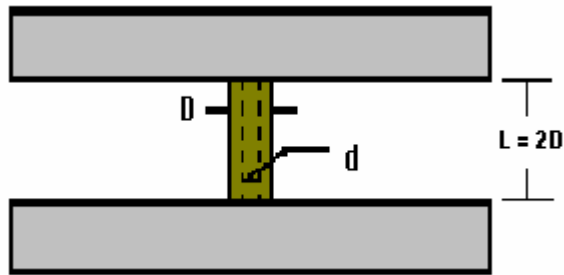


FIGURA 3.15. Esquema de la probeta para ensayos de compresión con sus dimensiones. Fuente: Las autoras.

- Ubicación de la probeta en la máquina de ensayos:

Para efectuar el ensayo de compresión se utilizaron unos platos de acero entre los cuales se colocó la probeta. Estos platos se limpiaron previamente con acetona para remover residuos de grasa. Durante la ubicación de la probeta se debe tener cuidado de alinearla adecuadamente de tal forma que la carga aplicada sea axial y concéntrica. Además, la probeta debe estar totalmente vertical para lo cual se requiere que las superficies en contacto con los platos sean paralelas.

- Velocidad de ensayo

La velocidad de ensayo especificada en la norma ASTM E 9-89a Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature en términos de la velocidad de deformación del material es 0.005 min^{-1} , que equivale a una velocidad de desplazamiento del cabezal de la máquina de 0.023 mm/min , el cual corresponde a un valor menor a la velocidad mínima (0.05 mm/min) de ensayo permisible en la máquina.

Dado que no es posible aplicar velocidades de la máquina equivalentes a velocidades de deformación del orden de 10^{-5} s^{-1} se seleccionó la misma velocidad empleada en el ensayo de tensión (0.09 mm/min).

- Ensayos a temperaturas superiores a temperatura ambiente

Para estos ensayos se utilizó la misma celda empleada en los ensayos de tracción para lo cual se requirió solamente intercambiar la tapa de la celda para adaptarla al plato inferior de compresión y prevenir filtración del agua o aceite (Figura 3.16).

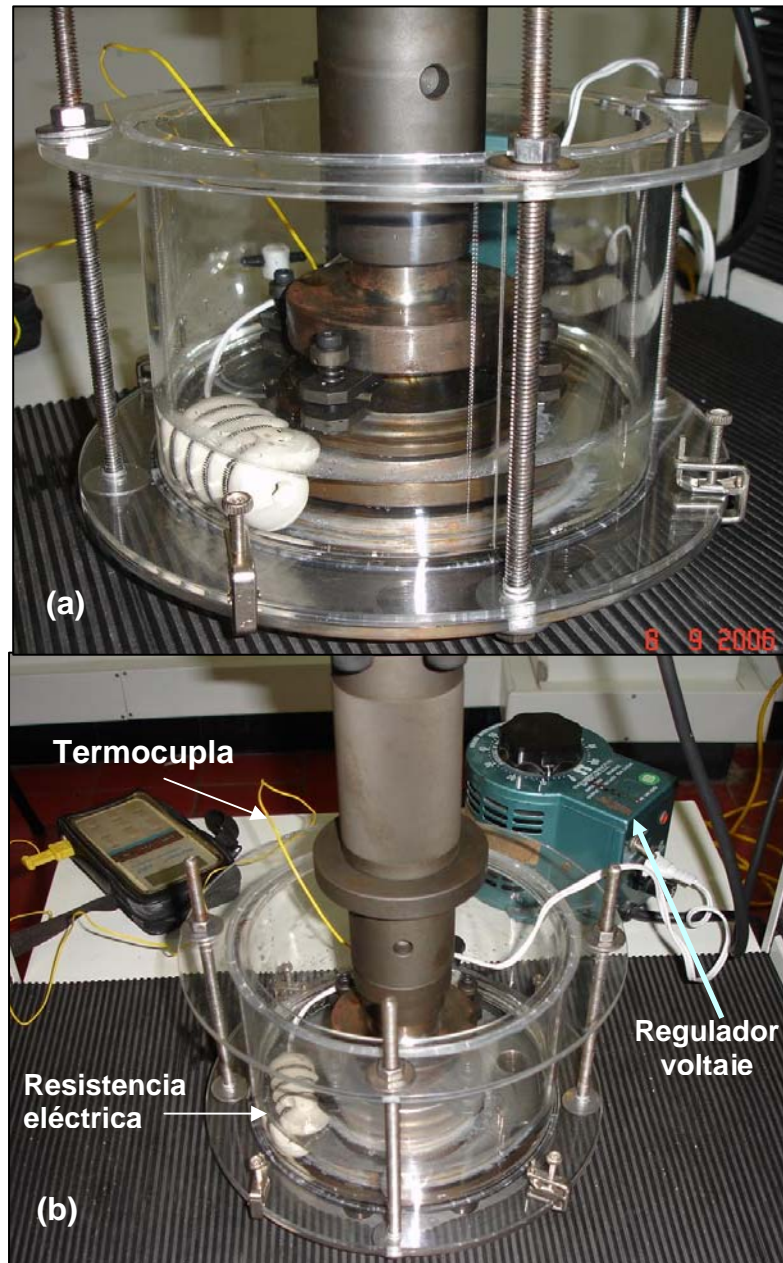


FIGURA 3.16 Montaje de la celda de acrílico en la máquina de ensayos universales Shimadzu para realizar los ensayos de compresión a 37°C(a). Vista general instrumentos utilizados para el calentamiento del medio (agua y/o aceite mineral) (b).

3.6.3 Ensayo de flexión

Con este ensayo también se determinan los esfuerzos en las mesetas, deformación residual, entre otras. En la realización del ensayo se tuvo en cuenta la norma ASTM E290-97a Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility en lo que respecta a la definición del tamaño de la probeta para flexión en tres puntos. Se contemplaron los siguientes aspectos:

- Preparación de las muestras

En esta etapa se realizó el corte y la limpieza de las probetas. El corte de las muestras se realizó en una cortadora de precisión ISOMET Buehler de baja velocidad empleando un disco de diamante. La limpieza se realizó con enjuagues sucesivos de acetona y agua, en un limpiador ultrasónico, y finalmente se secaron con aire.

- Dimensiones de las probetas a ensayar

La norma ASTM E290-97a establece el tamaño de la probeta con base en la siguiente relación:

$$C = (2r + 3D) \pm D/2$$

donde C es la distancia mínima entre soportes, r es el radio del punzón y D el diámetro de la muestra. Un esquema de los accesorios (punzón, base y soportes) diseñados y fabricados para realizar el ensayo de flexión de microprobetas se observa en la figura 3.17, en donde se especifica que el radio del punzón es de 1.64 mm. Como los microtubos tienen un diámetro externo de 0.09" (2.28mm), entonces, la distancia mínima será de 10.12 ± 1.14 mm.

Sin embargo, se realizaron ensayos preliminares de flexión variando la distancia entre soportes con el fin de seleccionar un tamaño adecuado de las probetas. Las curvas obtenidas son presentadas en el *anexo A* y en estas se puede observar que la distancia entre apoyos influye en la definición de la meseta correspondiente a la transformación martensítica. A distancias pequeñas la meseta no es muy

apreciable y la zona elástica no es lineal, a medida que se aumenta esta distancia se atenúa la linealidad y la meseta se hace más perceptible. Por otro lado, a la mayor distancia ensayada el esfuerzo durante la transformación martensítica es irregular. Por lo cual, se seleccionó una distancia de **29mm** que se encuentra entre los dos mejores comportamientos obtenidos.

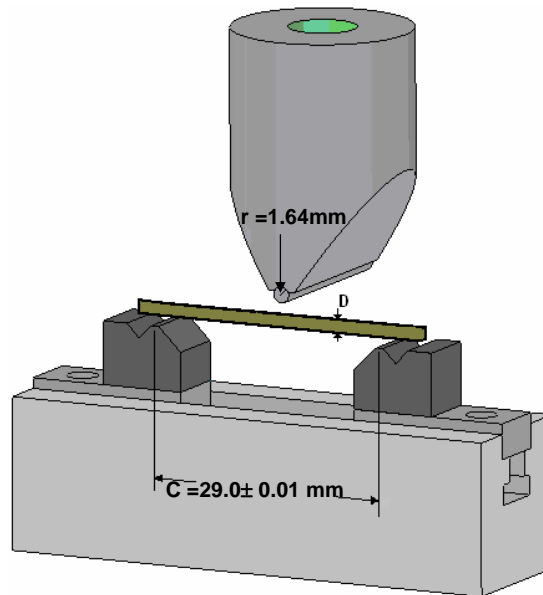


FIGURA 3.17 Esquema de accesorios diseñados para ensayo de flexión

El montaje del sistema de flexión y la probeta en la máquina de ensayos se puede apreciar en la figura 3.18.

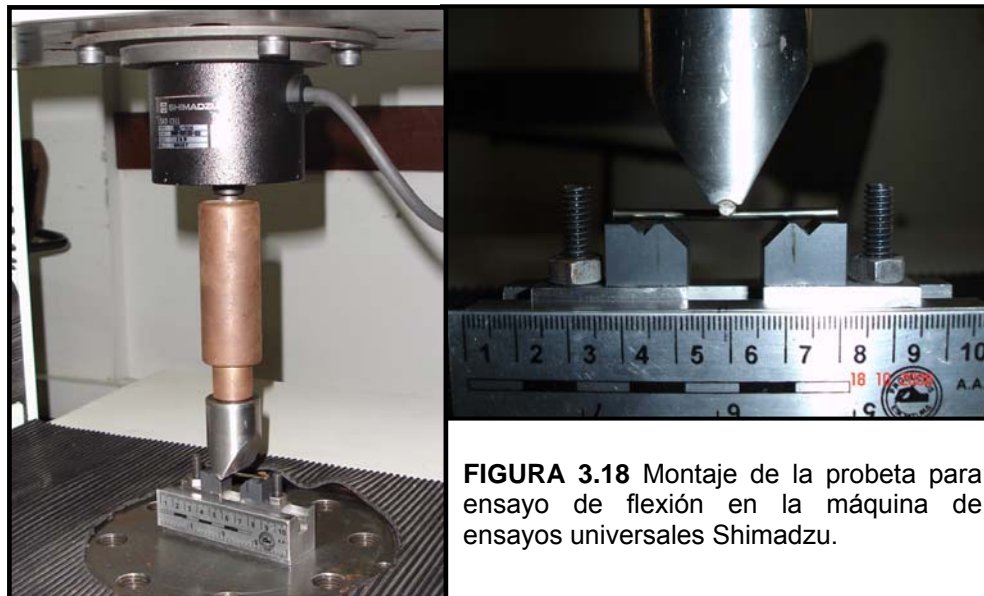


FIGURA 3.18 Montaje de la probeta para ensayo de flexión en la máquina de ensayos universales Shimadzu.

- Velocidad de ensayo

Se empleó la misma velocidad (0.09mm/min) del ensayo de tensión y compresión.

- Ensayos a temperaturas superiores a temperatura ambiente

El calentamiento se realizó de igual forma que en los ensayos de tensión y compresión pero utilizando otro tipo de celda que se adaptara a la configuración del sistema de flexión (Figura 3.19).



FIGURA 3.19 Montaje de la celda en la máquina de ensayos universales Shimadzu para realizar los ensayos de flexión a 37 y 100°C.

3.6.4 Ensayo de microdureza

La determinación de la dureza del material se efectuó en un microdurómetro SHIMADZU HMV propiedad del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, siguiendo las indicaciones de la norma ASTM E384-99 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Muestra a ensayar

El número de muestras a ensayar fueron tres (figura 3.20), las cuales se montaron en resina epóxica EPOXICURE de tal manera que las indentaciones se realizaron

sobre el área transversal. Una probeta corresponde al material en condición de recibido y las otras dos son muestras de los microtubos expuestas a la solución fisiológica durante 46 y 92 días.

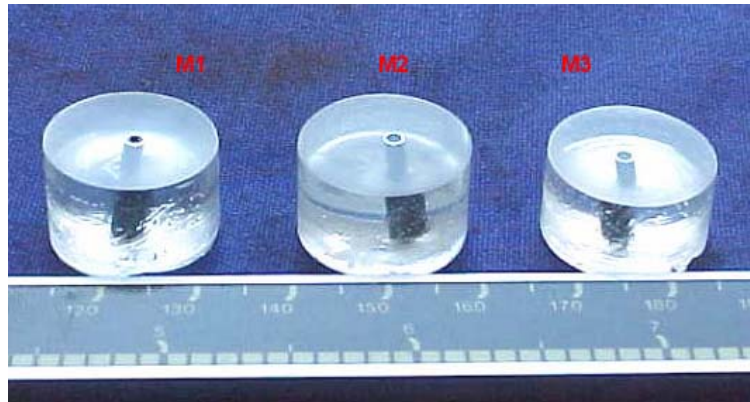


FIGURA 3.20 Probetas para ensayos de microdureza (M1: Sin exposición, M2: 46 días, M3: 92 días).

La superficie sobre la cual se hizo la indentación se preparó mediante desbaste en lijas de carburo de silicio números 240, 320, 400, 600 y 1200 y un pulido mecánico final utilizando como abrasivo una suspensión silico-coloidal con un tamaño de partícula de $0.06 \mu\text{m}$ en un paño MICROCLOTH[®] de Buehler.

- Medición de la dureza

Escala de dureza: los ensayos de microindentación se realizaron con indentador Vickers empleando una fuerza de 200gf. Para determinar el número de dureza Vickers no fue necesario utilizar la fórmula reportada en la norma ASTM E384-99 ya que el software incorporado al microdurómetro calcula automáticamente este número.

Número de ensayos: se realizaron 6 indentaciones por cada muestra, se calculó el número de dureza para cada indentación y finalmente se promedió para reportar un solo dato. Con el fin de evitar interferencia entre ensayos adyacentes se adoptó el espaciamiento mínimo entre huella recomendado por la norma ASTM E384-99.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los microtubos fueron fabricados en una aleación Ni-Ti cuya composición química se expone en la tabla 4.1. En el anexo B se reportan el espectro, resultados cuantitativos y datos estadísticos que amplían la información sobre el análisis químico. Esta aleación además de sus constituyentes principales presenta otro elemento como el hierro cuyo porcentaje indica que ha sido adicionado intencionalmente para afectar las características de la aleación.

TABLA 4.1. Composición Química de la aleación Ni-Ti

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO	PORCENTAJE ATÓMICO
Níquel	55.780	50.713
Titanio	44.096	49.168
Hierro	0.124	0.119

De acuerdo a la relación Ni/Ti la aleación es casi equiatómica, sin embargo, se ha encontrado que cuando se adiciona hierro, éste se ubica preferencialmente en los sitios de níquel, con lo cual se espera un comportamiento semejante al de una aleación enriquecida en níquel. Esto explica la influencia del hierro en las temperaturas de transformación, especialmente la temperatura M_s , la cual disminuye con el incremento en el porcentaje de hierro. Adicionalmente, el hierro también altera la trayectoria de la transformación al promover la formación de la fase intermedia R [10].

4.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El termograma obtenido mediante el ensayo DSC para los microtubos de nitinol cuya composición se especificó anteriormente se puede observar en la figura 4.1.

Esta curva permite conocer dos datos importantes como son la trayectoria de la transformación martensítica y las temperaturas de dicha transformación.

En primer lugar, la presencia de dos picos durante el enfriamiento es evidencia de que la transformación martensítica se da en dos etapas, es decir, que la austenita no se transforma directamente a martensita sino que primero se transforma en una fase intermedia denominada R (primer pico) y a temperaturas más bajas la fase R se transforma en martensita (segundo pico). Por otro lado, durante el calentamiento la curva exhibe un solo pico que indica la transformación directa de la martensita a la austenita.

De esta manera, la transformación martensítica exhibida por los microtubos Ni-Ti es del tipo B2 (Austenita) \rightarrow R \rightarrow B19' (Martensita) caracterizada por las siguientes temperaturas de transformación:

R_s	4.91°C	M_s	-47.24°C	A_s	-5.21°C
R_f	-6.30°C	M_f	-62.25°C	A_f	15.94°C

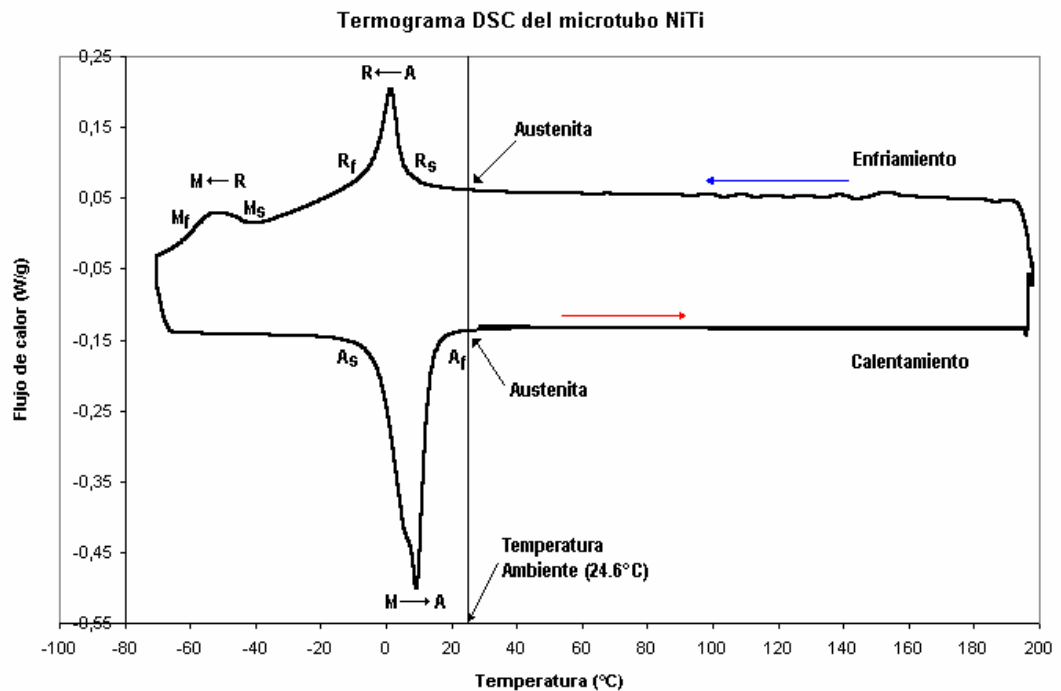


FIGURA 4.1. Termograma DSC de los microtubos de nitinol.

De acuerdo al termograma la austenita es la fase estable a temperatura ambiente, 37°C y 100°C independientemente del ciclo térmico aplicado a las probetas previo a los ensayos mecánicos. El ciclo térmico hace referencia a que la probeta puede ser llevada hasta una alta temperatura y posteriormente enfriada a la temperatura del ensayo mecánico o por el contrario, se enfría y después se calienta hasta la temperatura de ensayo. Además, todas las temperaturas de los ensayos mecánicos son superiores a la temperatura A_f lo que indica una alta probabilidad de observar un comportamiento superelástico a la temperatura corporal.

Por otro lado, el efecto de memoria de forma se consigue deformando el material a temperaturas inferiores a -5.21°C (A_s) con lo cual se garantiza que la fase estable en ausencia de esfuerzo a estas temperaturas sea la martensita. Después el material puede recuperar su forma inicial llevándolo a una temperatura mayor a 15.94°C (A_f). Cabe resaltar que la información suministrada por el termograma permite predecir en que rango de temperatura el material posiblemente exhiba los fenómenos de memoria de forma y superelasticidad, pero no se puede establecer la magnitud del comportamiento asociado con cada fenómeno.

4.3. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

La aleación exhibe una estructura constituida por fase TiNi y una distribución uniforme de partículas muy pequeñas (figura 4.2). De acuerdo al termograma DSC, se estableció que la fase presente en la aleación a temperatura ambiente es la austenita. Sin embargo como se puede observar existen zonas de martensita (oscuras) y de austenita (claras) tanto en la muestra longitudinal como en la transversal. La presencia de la martensita puede ser atribuida a dos factores: la deformación inducida por la preparación metalográfica [38], y/o su estabilización durante el proceso de fabricación de los microtubos [39].



FIGURA 4.2 Microestructura de microtubos Ni-Ti sección longitudinal 100 aumentos por microscopía óptica.

La microestructura obtenida por microscopía electrónica de barrido (figura 4.3) permite identificar dos tipos de partículas. Algunas grandes e irregulares y otras, pequeñas y redondeadas. Con un tamaño promedio de 2.32 a 2.62 μm y 0.50 a 0.80 μm , respectivamente.

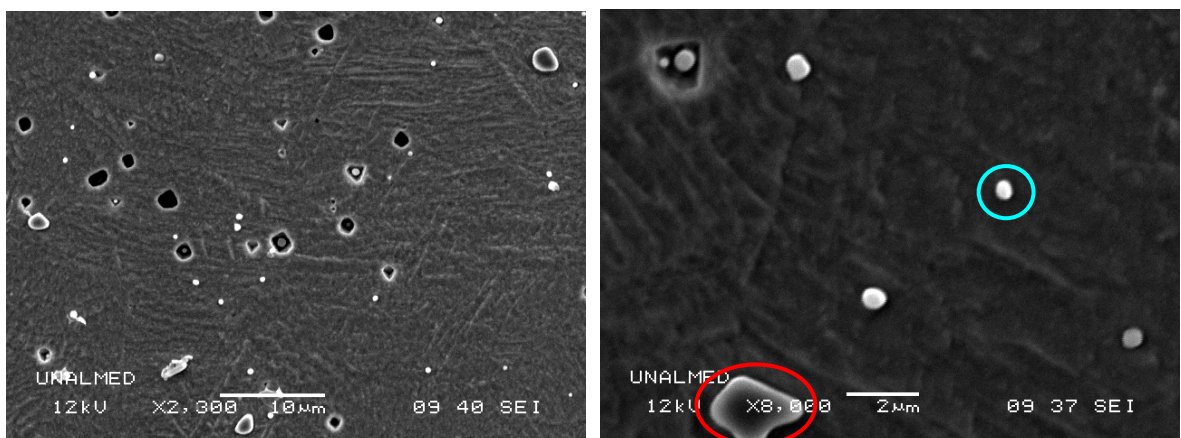


FIGURA 4.3 Microestructura de la sección transversal de microtubos Ni-Ti obtenida por microscopía electrónica de barrido

La composición química de las partículas fue determinada por microanálisis mediante espectrómetro EDS en microscopio electrónico de barrido. Al realizar el análisis composicional se debe tener en cuenta que existe un volumen de interacción con la muestra que puede llegar a ser lo suficientemente grande como para alcanzar a cubrir parte de la matriz y no solo la región de interés. Este volumen de interacción depende directamente del voltaje de trabajo y del número atómico promedio de la muestra. Por lo tanto solo fue posible determinar la composición de las partículas de mayor tamaño, la cual se muestra en la tabla 4.2 (Ver anexo C).

TABLA 4.2. Composición Química de las partículas con tamaño promedio de 2.32 a 2.62 μm .

Elemento	% Peso	% Atómico
C	8.64	28.04
Ti	75.63	61.53
Ni	15.73	10.43
Total	100.00	100.00

Considerando el porcentaje de carbono obtenido en el microanálisis se puede deducir que estas partículas corresponden posiblemente a inclusiones no metálicas tales como carburos de titanio TiC [25]. Ya que este elemento no pudo ser identificado por XFR, el microanálisis permite establecer que el carbono dentro de la matriz es una impureza producto del proceso de fabricación de la aleación por el método de fusión por inducción al vacío (VIM) [40].

Debido a que no fue posible establecer la composición química de las partículas de menor tamaño por microanálisis se puede predecir su origen teniendo en cuenta la composición química de la aleación y los resultados obtenidos por DSC. Como la aleación es enriquecida en níquel se ubica en una zona en la que coexiste la fase TiNi y TiNi₃ del diagrama de fases, sin embargo, el termograma indica la presencia de la fase R que es inducida por precipitados del tipo Ti₃Ni₄ obtenidos mediante tratamiento de envejecido. Por lo tanto se considera que la

distribución fina de partículas observadas en la microestructura de la aleación corresponde a precipitados Ti_3Ni_4 .

La microestructura observada por microscopia de barrido también permite ver de forma más definida la orientación de los granos en la dirección de la deformación ocasionada por el proceso de manufactura de los microtubos (figura 4.4).

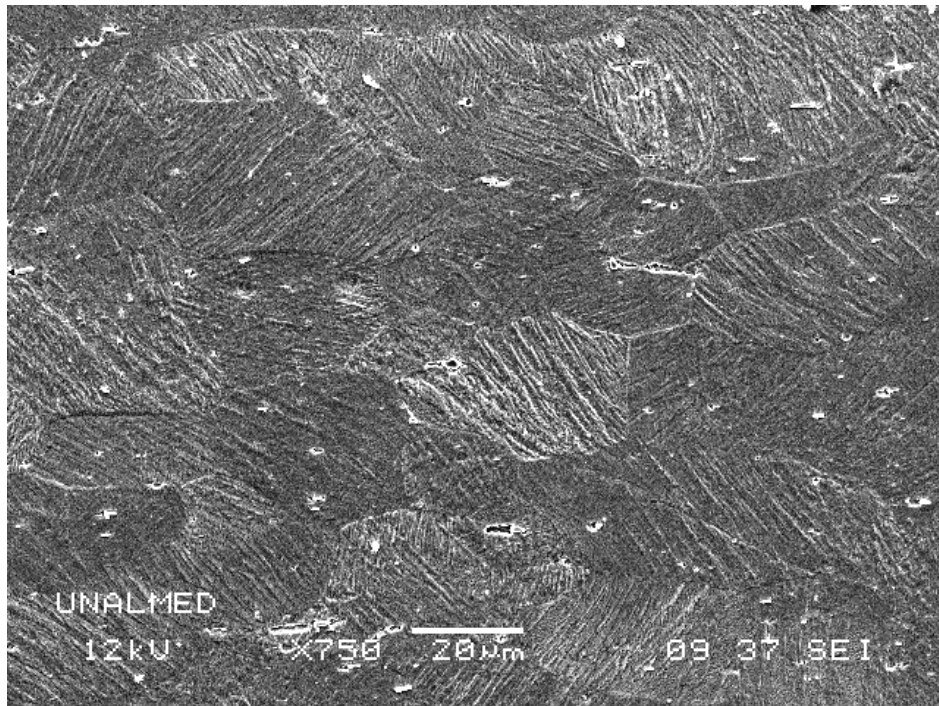


FIGURA 4.4 Microestructura de la sección longitudinal de microtubos Ni-Ti obtenida por microscopia electrónica de barrido.

4.4. ENSAYOS MECÁNICOS

Las pruebas individuales antes y después de exposición en solución Hanks bajo diferentes estados de carga y temperaturas se reportan en los anexos D y E.

4.4.1 Ensayo de tracción

Al analizar las curvas de esfuerzo vs % deformación de carga-descarga obtenidas a diferentes temperaturas en tensión uniaxial se puede observar que la aleación

exhibe histéresis a temperatura ambiente y a 37°C (figura 4.5), lo cual es indicativo de un comportamiento superelástico corroborado al descargar por la mínima deformación residual.

También es posible notar que la meseta correspondiente a la transformación martensítica comienza aproximadamente a un 1% de deformación independientemente de la temperatura de ensayo. Posteriormente, la transformación martensítica durante la carga y la transformación inversa en la descarga avanzan a un esfuerzo aproximadamente constante, los cuales aumentan al aumentar la temperatura de ensayo.

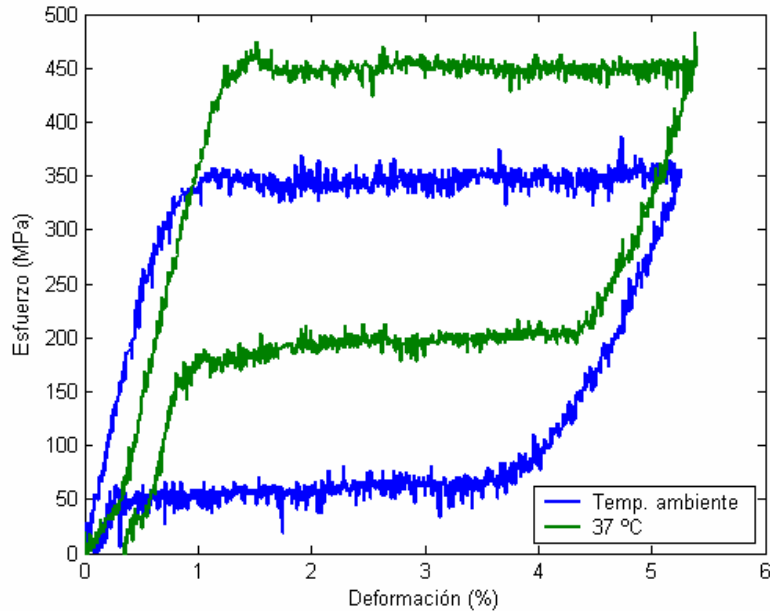


FIGURA 4.5 Comparación de los ciclos de carga y descarga en tensión realizado en microtubos NiTi a diferentes temperaturas

A una temperatura de 100°C (figura 4.6) los microtubos no se comportan superelásticamente y por lo tanto después de la descarga el material exhibe una deformación apreciable que no es recuperable con calentamiento. Sin embargo, el porcentaje recuperado durante la descarga es mayor que la deformación elástica de la austenita lo cual indica que a esta temperatura la transformación

martensítica se da de forma parcial, porque entra en competencia con los mecanismos de deformación plástica.

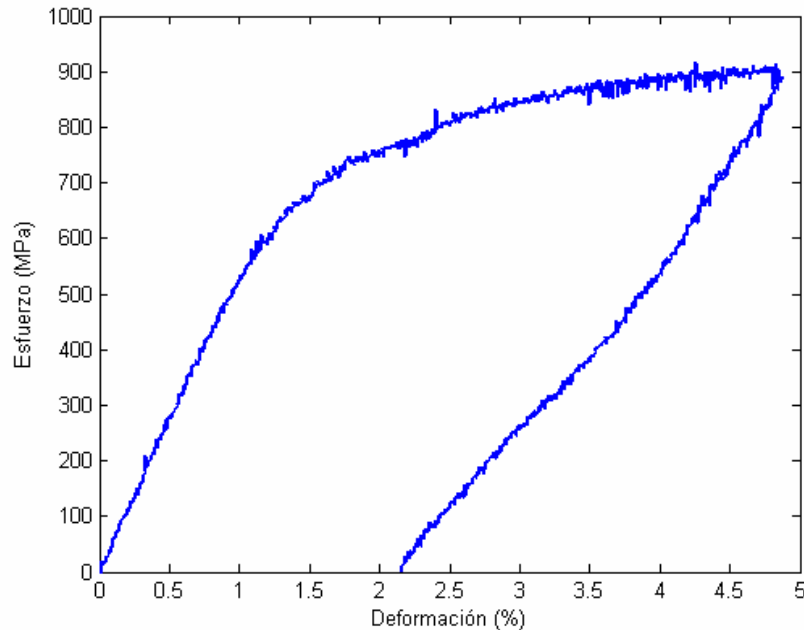


FIGURA 4.6 Ciclo de carga y descarga en tensión realizado en microtubos NiTi a 100°C

En la figura 4.7 se presentan las curvas esfuerzo vs % deformación de probetas deformadas hasta la fractura a diferentes temperaturas que permiten adicionalmente determinar que la formación completa de la martensita finaliza hasta aproximadamente 8% de deformación, la cual es recuperable en la descarga. A partir de este punto, el esfuerzo se incrementa de forma lineal lo cual se atribuye a la deformación elástica de la martensita hasta que ésta alcanza su límite de fluencia [41, 42]. Posteriormente, el material se deforma plásticamente en un gran porcentaje lo que permite afirmar que la aleación presenta un comportamiento dúctil lo cual se corrobora a través de la observación de la superficie de fractura (figura 4.8) característica de cono y copa desarrollada después de una estricción mínima debido a la geometría de la probeta (espesor 0.22mm).

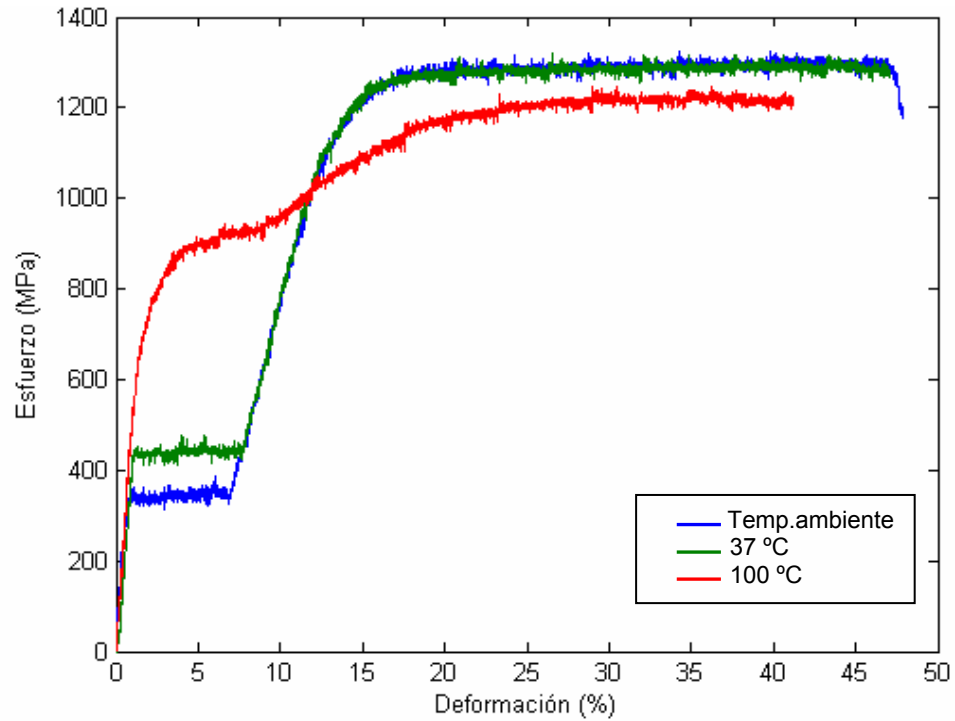


FIGURA 4.7 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en tensión realizadas en microtubos NiTi a diferentes temperaturas

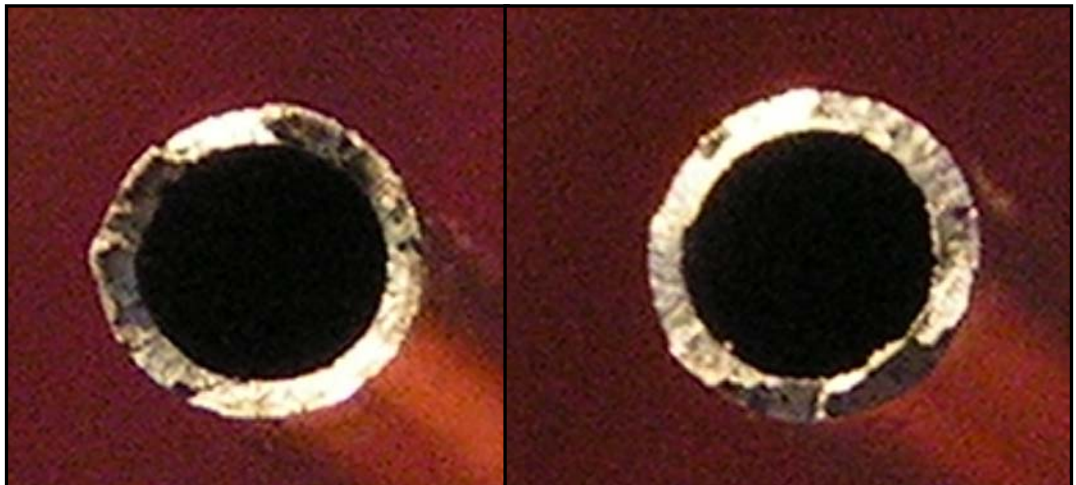


FIGURA 4.8 Superficie de fractura de probeta tensionada hasta la rotura.

La curva esfuerzo vs % deformación obtenida a 100°C revela solo parcialmente la meseta característica de la transformación martensítica, lo cual demuestra que la aleación a esta temperatura se aproxima al comportamiento de un material convencional, que una vez alcanzado su límite de fluencia es deformado plásticamente en un porcentaje menor con respecto al comportamiento observado a 24.6 y 37°C, pues a esta temperatura en la aleación predomina la fase austenita.

El esfuerzo crítico para deslizamiento, la resistencia máxima y la deformación total no muestran una variación significativa entre 24.6 y 37°C a diferencia del esfuerzo requerido para la transformación martensítica. Sin embargo, en la tabla 4.3 donde se resumen los resultados de las propiedades mecánicas en tensión, se puede apreciar que efectivamente existe una reducción de la resistencia y el porcentaje de deformación al aumentar la temperatura desde 24.6 a 37°C. La disminución de estas propiedades es más notoria cuando el material es deformado a 100°C. Es importante considerar que el incremento de la temperatura provoca un aumento de la movilidad de las dislocaciones, activación de nuevos mecanismos de deformación como el trepado e introducción de nuevos sistemas de deslizamiento, lo cual facilita la deformación del material viéndose reflejado en una disminución de la resistencia mecánica.

En cuanto a los esfuerzos críticos para transformación, estos aumentaron en 25.62% de 24.6 a 37°C, lo cual muestra que son más susceptibles a cambiar con la temperatura en comparación con la resistencia mecánica. La solicitud de un mayor esfuerzo para la transformación se debe a que a medida que aumenta la temperatura de ensayo, la fase austenita es más estable puesto que ésta temperatura se encuentra más retirada de la temperatura a la cual la martensita comienza a formarse (M_s). Por lo tanto, para poder inducir la martensita a temperaturas a las cuales es inestable, es necesario asistir esta demanda de energía aplicando esfuerzos cada vez más altos en la medida que incrementa la temperatura de ensayo.

Otra característica observada a partir de los resultados es que la deformación residual aumenta con la temperatura, la cual es producto de una acomodación local de la martensita durante la transformación. Esta reorientación es el resultado de un movimiento interfacial de las variantes martensíticas que puede ser acelerado por el incremento de la temperatura ocasionando una mayor proporción de martensita reorientada que se refleja en un aumento de la deformación residual.

TABLA 4.3 Propiedades mecánicas en tensión de microtubos NiTi

MUESTRA	RESISTENCIA MESETA SUPERIOR (MPa)*	RESISTENCIA MESETA INFERIOR (MPa)**	ELONGACIÓN RESIDUAL (%)***	ELONGACIÓN UNIFORME EN FRACTURA (%)	RESISTENCIA TENSIL (MPa)
Temp. Ambiente	351,18	57,07	0.132	47.88	1325.71
37°C	441,17	197,54	0,358	47.08	1321.32
100°C	---	---	---	41.22	1246.69

* Determinada a 3% de deformación sobre la meseta superior según norma ASTM F2516-05

** Determinada a 2.5% de deformación sobre la meseta inferior según norma ASTM F2516-05

*** Determinada a un esfuerzo de 7MPa sobre la curva de descarga según norma ASTM F2516-05

Con el fin de predecir el rango de temperatura ($A_f - M_d$) a la cual esta aleación es superelástica, la temperatura M_d puede determinarse graficando los esfuerzos críticos para transformación y deslizamiento contra la temperatura de ensayo (Figura 4.9). Esto produce dos líneas que se intersectan en un punto que corresponde a M_d lo que indica que a temperaturas más altas los esfuerzos para deslizamiento se alcanzan antes de que se pueda dar la transformación [10]. Es decir, M_d es el límite para la superelasticidad y tiene un valor de 97.62°C. De esta manera, los microtubos se comportarán superelásticamente entre $A_f = 15.94^\circ\text{C}$ y 97.62°C.

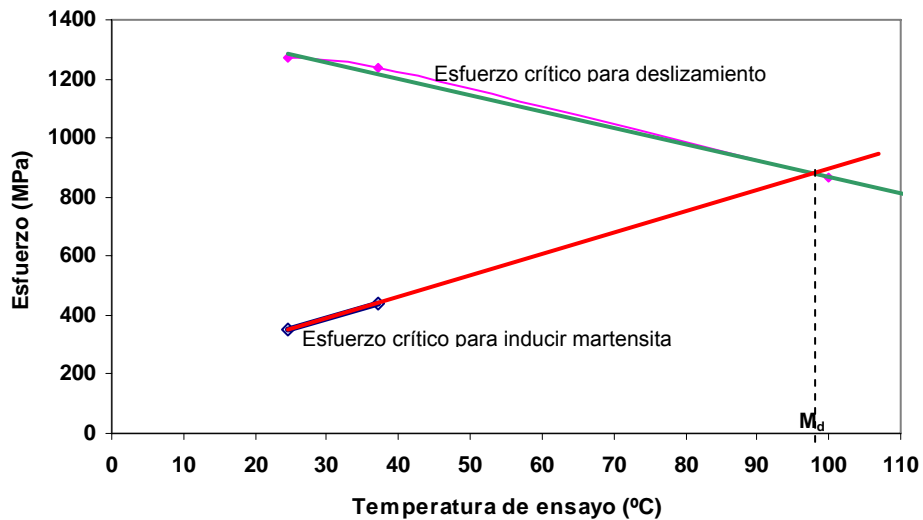


FIGURA 4.9. Gráfica para determinación de la temperatura M_d .

4.4.2 Ensayo de compresión

La superelasticidad a temperatura ambiente y a 37°C también se presentó para cargas en compresión como se observa en la figura 4.10. Al igual que en tensión, el material pierde su comportamiento superelástico a 100°C.

Bajo este estado de esfuerzos la austenita sufre deformación elástica de aproximadamente 2% previo al inicio de la transformación martensítica. Este resultado puede variar teniendo en cuenta que en la preparación de las probetas es difícil lograr que las caras sean completamente paralelas de ahí que el comportamiento elástico no presente una tendencia completamente lineal. La transformación no prosigue a un esfuerzo relativamente constante sino que muestra un continuo endurecimiento atribuido por varios investigadores a la activación e interacción de más de una variante martensítica y posible deformación por movimiento de una baja densidad de dislocaciones [1,4, 42].

Al aumentar la temperatura se observa un incremento en los esfuerzos requeridos para la transformación de la fase así como una meseta con mayor pendiente formando una histéresis menos definida con tendencia a desaparecer. Esto último

es atribuido a la activación de un número mayor de variantes martensíticas que interactúan ocasionando un mayor endurecimiento.

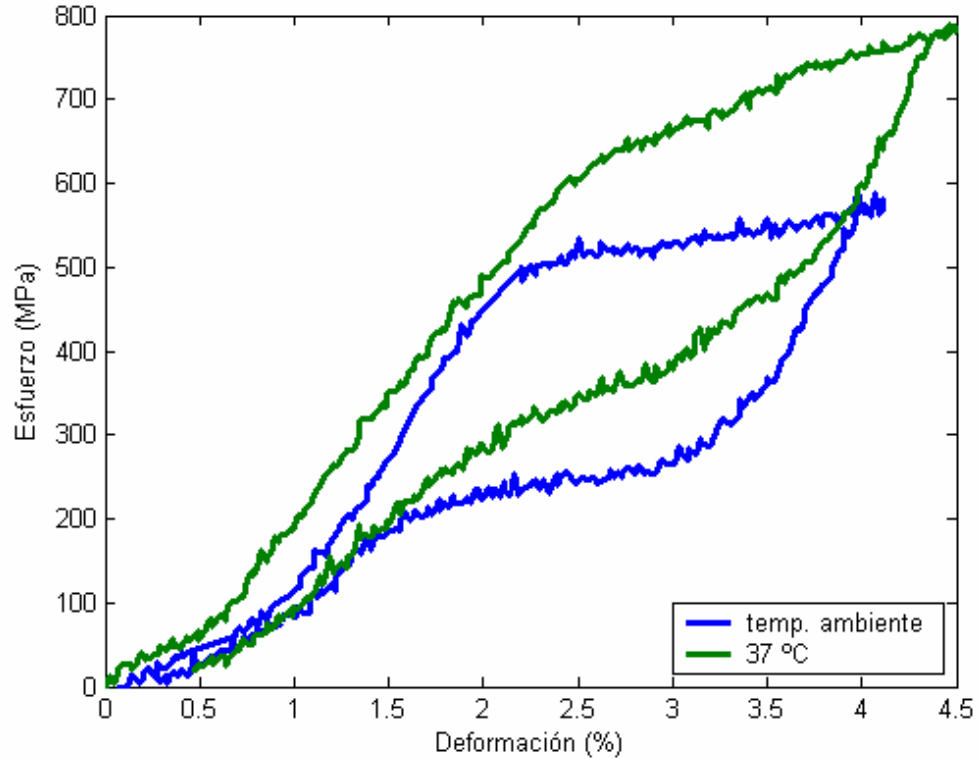


FIGURA 4.10 Comparación de los ciclos de carga y descarga en compresión realizados en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.

En la figura 4.11 se presentan las curvas esfuerzo vs % deformación a diferentes temperaturas de probetas comprimidas hasta que la resistencia disminuye considerablemente lo que se refleja en una deformación plástica visible en forma de plegamiento (figura 4.12). Estas permiten determinar que la transformación martensítica avanza hasta aproximadamente 4.5-5.0% de deformación, la cual es recuperable después de la descarga.

Después de la transformación martensítica, el esfuerzo se incrementa de forma lineal lo cual se atribuye a la deformación elástica de la martensita hasta que ésta alcanza su límite de fluencia [41,42]. A partir de este punto el material se deforma

plásticamente sin fracturarse, lo que permite afirmar que la aleación presenta un comportamiento dúctil bajo este estado de carga.

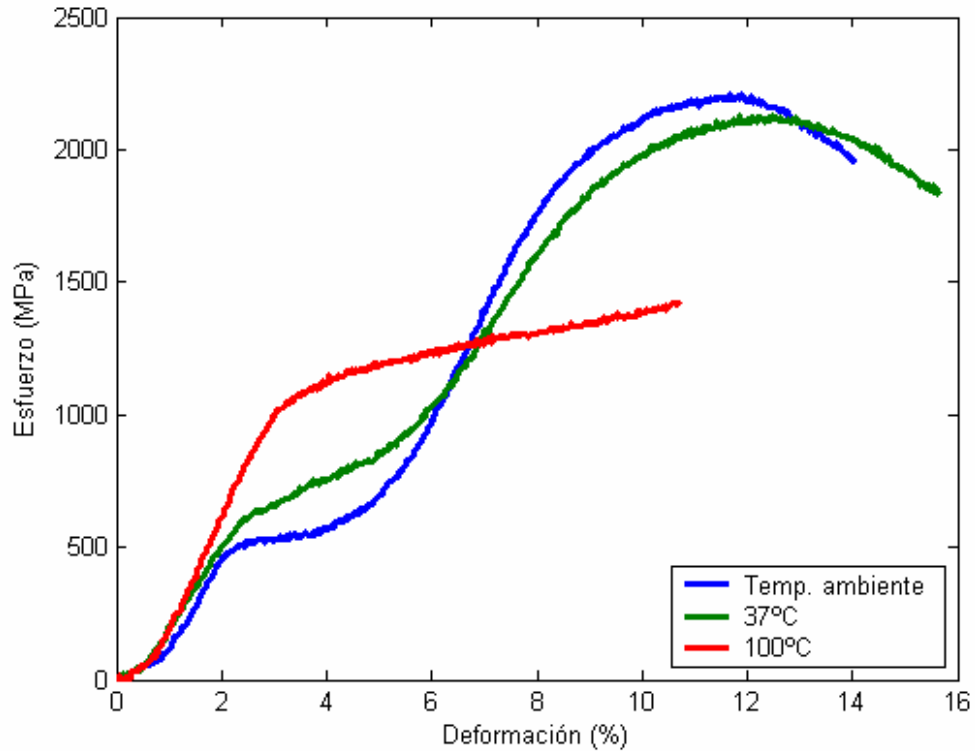


FIGURA 4.11 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en compresión realizadas en microtubos NiTi a diferentes temperaturas



FIGURA 4.12 Morfología de las probetas ensayadas en compresión

A diferencia del ensayo de tensión, en compresión, el esfuerzo crítico para deslizamiento, esfuerzo requerido para la transformación martensítica y la resistencia mecánica muestran una variación apreciable entre 24.6 y 37°C. En la tabla 4.4 se resumen los resultados de las propiedades mecánicas en compresión. Estas resistencias disminuyen a temperaturas de 100°C de manera más notoria. Los efectos del incremento de la temperatura sobre las propiedades mecánicas son generados por los mismos mecanismos señalados para el comportamiento del material en tensión.

Debido a que el ensayo de compresión para materiales superelásticos no se encuentra normalizado, y como la transformación no se da a un esfuerzo relativamente constante, en la tabla 4.4 se reporta un intervalo de esfuerzos en el cual esta ocurre. Sin embargo se asume el mismo criterio establecido por la norma ASTM F2516-05 para determinar la elongación residual.

TABLA 4.4 Propiedades mecánicas en compresión de microtubos NiTi

MUESTRA	RESISTENCIA MESETA SUPERIOR (MPa)	RESISTENCIA MESETA INFERIOR (MPa)	ELONGACIÓN RESIDUAL (%)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (MPa)*
Temp. Ambiente	500.42 – 570.66	266.77 – 219.48	0.276	2159.71
37°C	605.77 – 787.94	498.23 - 280.94	0.473	2041.19
100°C	---	---	---	1415.67

*Resistencia a la compresión determinada a un porcentaje de deformación de 10.7%

4.4.3 Ensayo de flexión

Las probetas de nitinol ensayadas en flexión se comportaron superelásticamente a temperatura ambiente y a 37°C según lo demuestra la formación de la histéresis en los ciclos de carga y descarga (figura 4.13) y se corrobora la ausencia de esta propiedad a 100°C (figura 4.14).

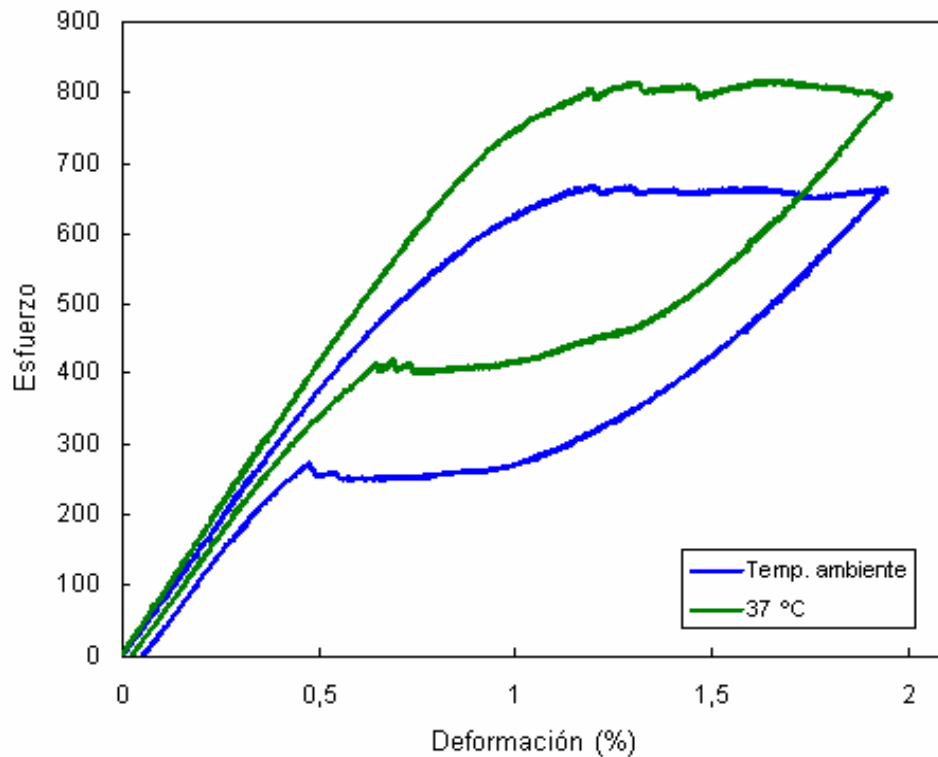


FIGURA 4.13 Comparación de los ciclos de carga y descarga en flexión realizados en microtubos NiTi a diferentes temperaturas.

La meseta correspondiente a la transformación martensítica se forma a un esfuerzo aproximadamente constante (figura 4.14) iniciando en 1.13% y finalizando a 2%. Después, ocurre un continuo aumento del esfuerzo hasta alcanzar un valor máximo aparente y entonces este disminuye. A medida que la deflexión aumenta la deformación se concentra más en el punto de aplicación de la carga ocasionando un endurecimiento por deformación que puede ser aliviado por el aumento de la temperatura permitiendo una deformación más uniforme.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que el ensayo no se puede completar ya que a una deflexión aproximada de 6,5 mm a temperaturas de ensayo de 24.6 y 37°C y 4.75mm a 100°C, se produce un aplastamiento en la región de pared del microtubo en contacto con el punzón, lo cual se refleja en una caída del esfuerzo. Es por esto que a través de este ensayo no se puede observar el mismo efecto de la temperatura en la resistencia mecánica del material exhibido bajo estado de

carga de tensión y compresión, puesto que no es posible obtener la región de la curvas correspondiente al valor máximo de deflexión

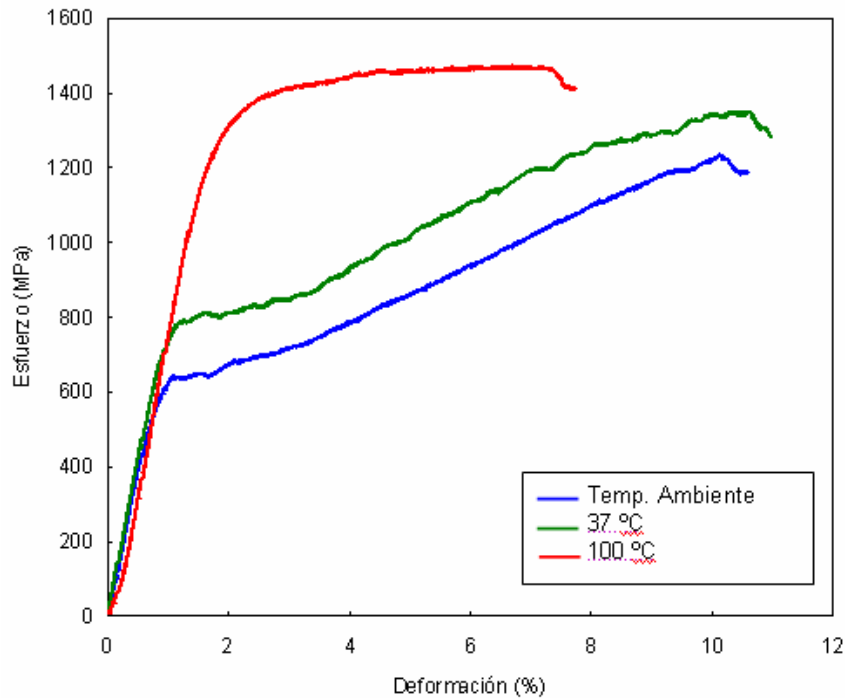


FIGURA 4.14 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en flexión realizadas en microtubos NiTi a diferentes temperaturas

Una inspección detallada de las probetas deformadas en flexión contribuye a corroborar el efecto de la temperatura sobre la deformación localizada (figura 4.15). A medida que aumenta la temperatura la región de concentración de la deformación muestra mayor área de influencia.

Las propiedades mecánicas de los microtubos NiTi obtenidas en flexión se resumen en la tabla 4.5. No fue posible obtener los valores de esfuerzo máximo y de rotura.

TABLA 4.5 Propiedades mecánicas en flexión de microtubos NiTi

MUESTRA	RESISTENCIA MESETA SUPERIOR (MPa)	RESISTENCIA MESETA INFERIOR (MPa)	ELONGACIÓN RESIDUAL DETERMINADA A 7 MPa (%)
Temp. Ambiente	662.99 – 663.94	274.22-254.95	0.063
37°C	793.25 – 794.26	465.27-390.20	0.034
100°C	---	---	---

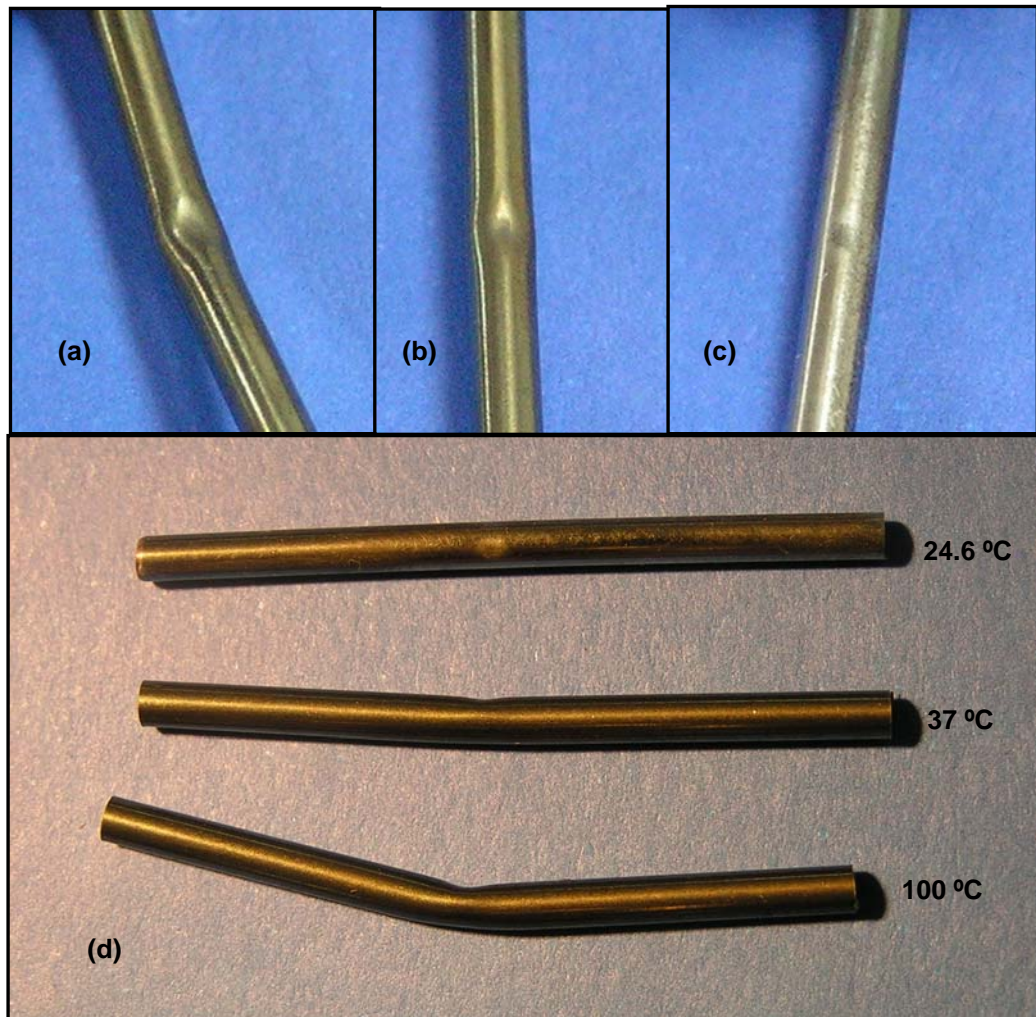


FIGURA 4.15 Probetas ensayadas en flexión (a) 100 °C, (b) 37 °C, (c) 24.6 °C, (d) comparación de la deflexión.

A diferencia de los resultados obtenidos en tensión y en compresión, la elongación residual disminuyó con el aumento de la temperatura debido a que a temperatura ambiente existe una mayor probabilidad de generar cierto grado de deformación plástica muy localizada.

4.4.4 Comparación comportamiento mecánico en tensión, compresión y flexión

El comportamiento de la transformación martensítica es afectado por el tipo de carga aplicado como se puede apreciar en la figura 4.16. Bajo carga tensil es más fácil inducir la transformación de fase puesto que se necesita un menor esfuerzo en comparación con compresión y flexión. El esfuerzo más alto se obtiene en flexión mientras que en compresión se encuentra en valores intermedios entre estos dos tipos de carga. En cuanto al porcentaje de la deformación por transformación se presenta en mayor magnitud en tensión siendo aproximadamente del 7%, esta disminuye en compresión a un valor de 2.5% y en flexión 1%. Este comportamiento refleja la fuerte dependencia de la transformación martensítica con la dirección de la carga aplicada.

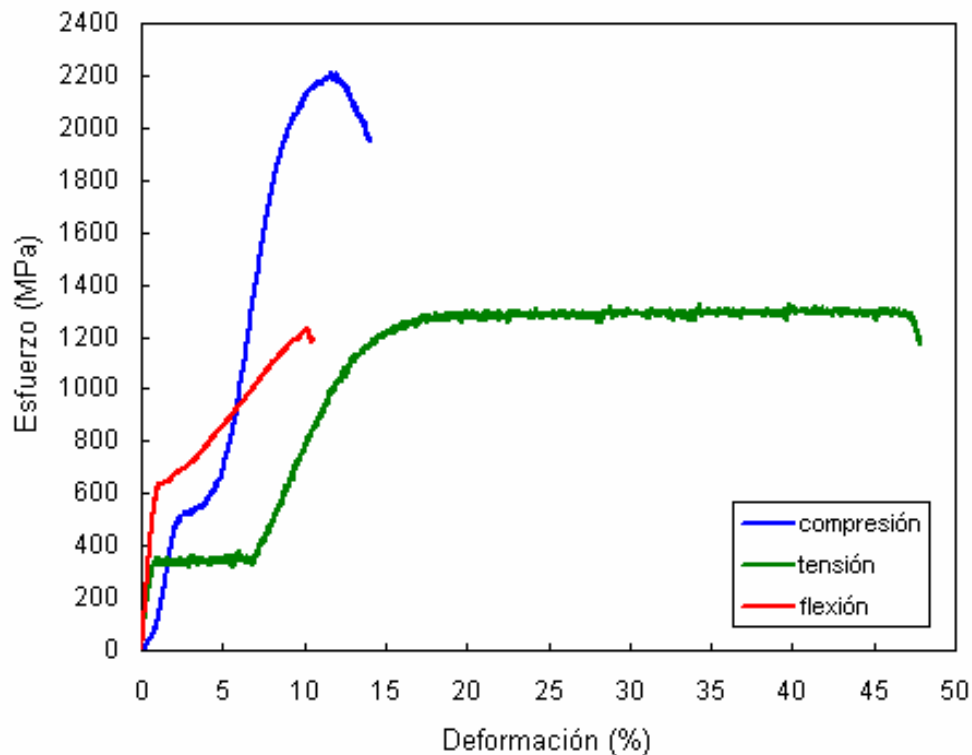


FIGURA 4.16 Comparación de las curvas esfuerzo vs % deformación en compresión, tensión y flexión realizadas en microtubos NiTi a temperatura ambiente

4.4.5 Influencia de la exposición en solución fisiológica de Hanks

Los efectos generados por la exposición de los microtubos de NiTi a un fluido fisiológico circulante sobre las propiedades mecánicas son evaluados a continuación mediante ensayos mecánicos a 37°C, ensayos de microdureza y determinación de níquel disuelto.

4.4.5.1 Biocompatibilidad de la aleación níquel-titanio

La toxicidad de los metales individuales que componen la aleación es uno de los factores determinantes de la biocompatibilidad y está estrechamente relacionada a la concentración de los iones liberados desde la aleación. Debido a que el nitinol tiene un alto contenido de níquel (50% at. Aprox.) existe el riesgo a que este pueda liberarse en cantidades excesivas causando efectos adversos como reacciones alérgicas, tóxicas o carcinogénicas.

Por lo tanto, en la estimación de la biocompatibilidad de la aleación Ni-Ti se debe prestar atención a la liberación de níquel especialmente cuando los dispositivos son implantados por largo tiempo. Para evitar respuestas tóxicas, el níquel disuelto debe estar dentro de límites aceptables. Por ejemplo, para el caso de los dispositivos cardiovasculares el nivel normal de níquel en la sangre oscila entre 1 a 100 µg/l [35].

La exposición de los microtubos de nitinol a la solución Hanks a 37°C provocó la disolución de cierta cantidad de níquel de la aleación, la cual fue cuantificada por la técnica de espectrometría de absorción atómica (EAA) mediante lecturas realizadas a muestras de la solución fisiológica para dos tiempos de exposición.

Para el análisis de la cantidad de níquel liberado se tuvo en cuenta el área de los microtubos expuestos con el fin de aproximar los resultados al tamaño real de los implantes (stents), los cuales se reportan en la tabla 4.6.

TABLA 4.6 Resultados disolución de Níquel.

Tiempo de exposición (días)	Área de los microtubos (cm ²)	Cantidad total de Níquel (μg)	Cantidad de Níquel por área (μg/cm ²)
46	77.53	818.84	10.56
92	77.53	1480.84	19.12

Teniendo en cuenta que el volumen total aproximado de la sangre en el cuerpo es de 5 litros y asumiendo que se encuentra distribuida en todo el torrente sanguíneo, la cantidad máxima tolerable sería de 500 μg. Para un stent de 5 mm de longitud y 2 mm de diámetro la cantidad de níquel disuelta en un año es 23.82 μg la cual esta por debajo del límite señalado.

Para el caso de la aplicación de catéteres los tiempos de exposición son más cortos puesto que se utilizan para el diagnóstico de enfermedades durante 15 minutos y en intervenciones quirúrgicas (angioplastia) en un tiempo aproximado de una hora. Además se debe considerar que estos dispositivos tienen un área de exposición mayor (longitudes que pueden alcanzar hasta un metro) sin embargo las cantidades de níquel disuelto no son representativas.

De los datos obtenidos en la tabla 4.6 también es posible estimar un valor promedio para la velocidad de liberación de níquel desde la aleación Ni-Ti siendo ésta de 2.66E-06 μg/cm²s y 2.4E-06 μg/cm²s para los 46 y 92 días respectivamente. De acuerdo a otros estudios experimentales [36, 37] se ha encontrado que la velocidad disminuye con el incremento en el tiempo de inmersión hasta valores indetectables después de 10 días de inmersión. Esta reducción en la velocidad de liberación de níquel ha sido atribuida a la formación natural de una capa fosfato-cálcica sobre la superficie de la aleación expuesta a solución Hanks. Además, para los primeros días de exposición la velocidad alcanza valores del orden de 10⁻⁶ μg/cm²s que son comparables a los obtenidos

en el presente estudio para un tiempo de exposición mayor cuando se supone que debería ser despreciable.

Un aspecto importante que se debe considerar es la velocidad de flujo, puesto que en este trabajo el fluido fisiológico se mantuvo en circulación durante todo el tiempo de exposición mientras que en los estudios referenciados la solución permaneció estática. Esto explica que la velocidad de liberación de níquel sea apreciable aún después de 92 días de exposición puesto que un fluido en movimiento puede interrumpir la formación y crecimiento de la capa fosfato-cálcica y acelerar la disolución de níquel.

Aunque la verificación de la formación de la capa fosfato-cálcica no se realiza en este trabajo su presencia puede ser soportada por una ligera disminución en la velocidad de disolución de níquel desde $2.66E-06 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ a $2.4E-06 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ durante el tiempo de exposición.

4.4.5.2 Comportamiento mecánico

En las figuras 4.17 a 4.19 se comparan las curvas esfuerzo vs % deformación en tensión, compresión y flexión, realizadas sobre microtubos de NiTi antes y después de la exposición a la solución Hanks. Los resultados de las propiedades mecánicas más importantes se resumen en las tablas 4.7 a 4.9.

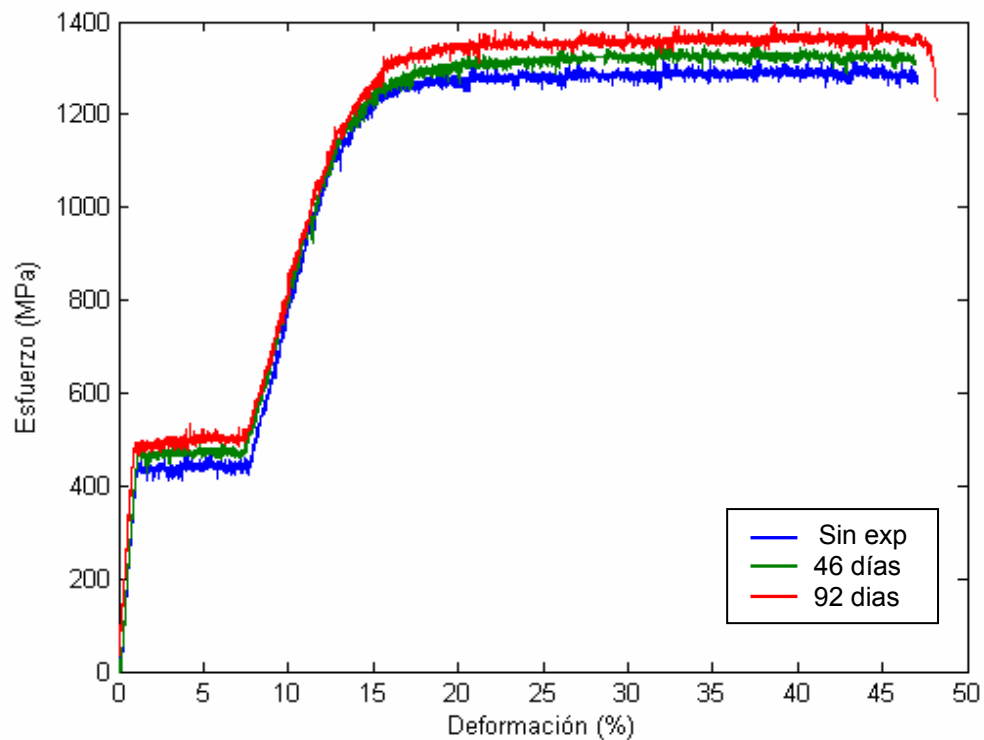


FIGURA 4.17 Comparación de curvas esfuerzo vs % deformación en tracción realizadas en microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks.

TABLA 4.7 Propiedades mecánicas en tensión de microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks.

MUESTRA	RESISTENCIA MESETA SUPERIOR (MPa)*	RESISTENCIA MESETA INFERIOR (MPa)**	ELONGACIÓN RESIDUAL (%)***	ELONGACIÓN UNIFORME EN FRACTURA (%)	RESISTENCIA TENSIL (MPa)
Sin exposición	441,17	197,54	0,358	47.08	1321.32
46 días	463,12	215,09	0.217	46.95	1371.80
92 días	487,26	230.46	0.236	48.16	1400.33

* Determinada a 3% de deformación sobre la meseta superior según norma ASTM F2516-05

** Determinada a 2.5% de deformación sobre la meseta inferior según norma ASTM F2516-05

*** Determinada a un esfuerzo de 7MPa sobre la curva de descarga según norma ASTM F2516-05

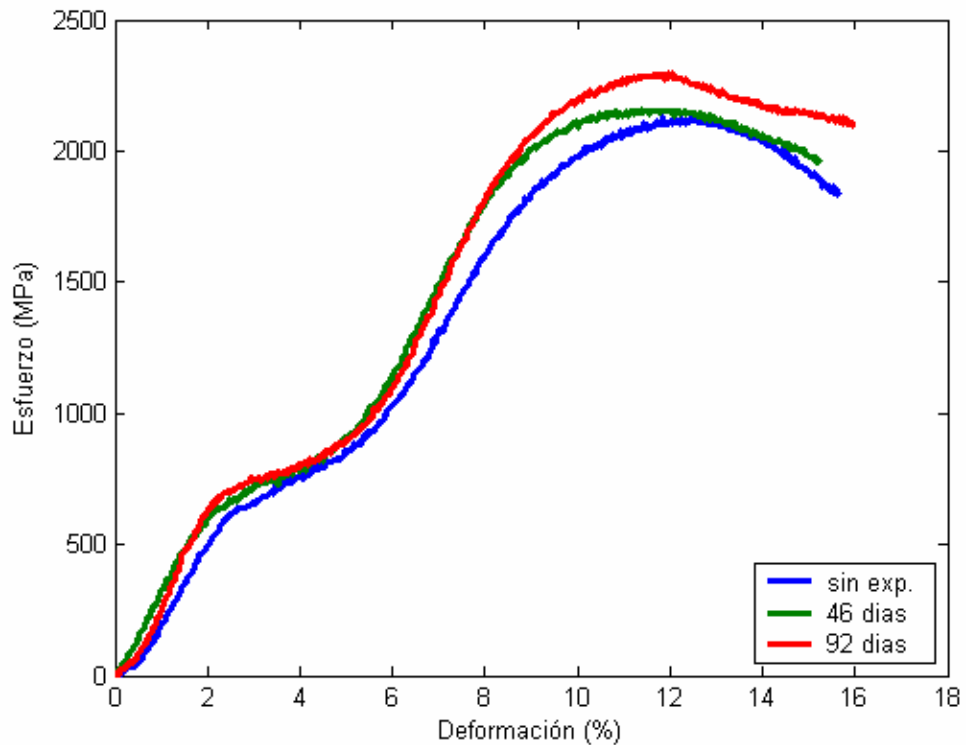


FIGURA 4.18 Comparación de curvas esfuerzo vs % deformación en compresión realizadas en microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks.

TABLA 4.8 Propiedades mecánicas en compresión de microtubos NiTi antes y después de exposición en solución Hanks.

MUESTRA	RESISTENCIA MESETA SUPERIOR (MPa)	RESISTENCIA MESETA INFERIOR (MPa)	ELONGACIÓN RESIDUAL (%)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (MPa)*
Sin exp	605.77-787.94	498.23 -280.94	0.47	2041.19
46 días	603.64-893.29	489.44-322.65	0.48	2131.18
92 días	601.38-869.15	509.20-355.56	0.63	2256.29

*Resistencia a la compresión determinada a un porcentaje de deformación de 10.7%

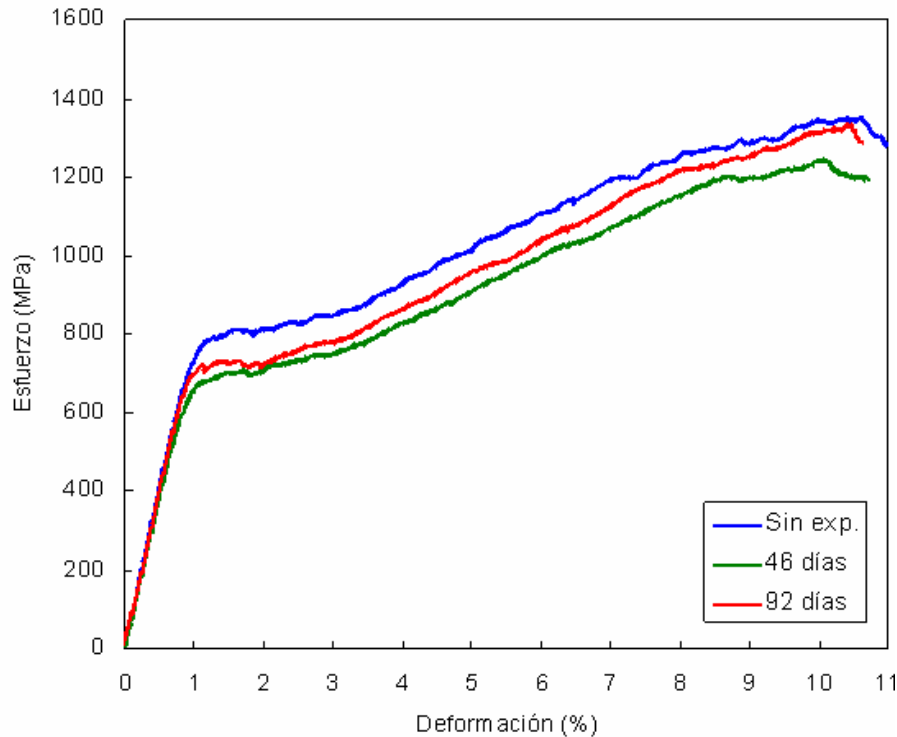


FIGURA 4.19 Comparación de curvas esfuerzo vs % deformación en flexión realizadas en microtubos NiTi antes y después de exposición a solución Hanks

TABLA 4.9 Propiedades mecánicas en flexión de microtubos NiTi antes y después de exposición en solución Hanks.

MUESTRA	RESISTENCIA MESETA SUPERIOR (MPa)	RESISTENCIA MESETA INFERIOR (MPa)	ELONGACIÓN RESIDUAL DETERMINADA A 7 MPa (%)
Sin exp	662.99 – 663.94	265.77 – 219.48	0.063
46 días	721.23 – 722.21	378.02 – 337.79	0.057
92 días	708.72 - 709.39	331.03 - 293.45	0.045

Considerando que la cantidad de níquel disuelta desde los microtubos es mínima con respecto a la cantidad de níquel presente en la aleación es posible que el níquel en solución corresponda a una parte del níquel elemental contenido en la capa de óxido formada como consecuencia del tratamiento térmico [36,43,44]. Por lo tanto, las pequeñas diferencias observadas en los ensayos se atribuyen a varios factores tales como un tratamiento térmico no homogéneo lo cual se refleja

en ligeros cambios en la coloración de la capa de óxido superficial, además, durante la realización de los ensayos de tracción se detectaron ligeros cambios en el diámetro interno de las muestras los cuales no pudieron establecerse por limitación en la precisión del equipo de medición. Dado que el área transversal de los microtubos es muy reducida, ligeros cambios en ésta afectan los valores de esfuerzo.

Los resultados muestran que no existen diferencias apreciables en el comportamiento mecánico por efecto de la exposición al fluido fisiológico. Las variaciones se encuentran dentro de lo que se considera desviación normal de una prueba mecánica.

4.4.5.3. Microdureza

En la tabla 4.10 se reportan las medidas correspondientes a la muestra en condición de recibido, la muestra expuesta durante 46 días y durante 92 días, denominadas respectivamente M1, M2 y M3.

Los valores de microdureza Vickers permite catalogar el material como blando, puesto que en la escala Rocwell C estos valores están en un rango aproximado de 28-29 HRC. La baja dureza de éste material se puede comprobar por el alto porcentaje de deformación recuperable. Sin embargo, la dureza es mayor que la del acero inoxidable AISI SAE 316L [45,46], el cual también es empleado para la fabricación de dispositivos cardiovasculares.

TABLA 4.10 Resultados del ensayo de microdureza.

MICRODUREZA VICKERS (HMV _{200g})							
Muestra	Medición						Promedio
	1	2	3	4	5	6	
M1	286	295	299	289	291	287	291.2±5.0
M2	299	297	299	294	296	293	296.3±2.5
M3	296	291	298	299	298	288	295.0±4.5

A su vez estos resultados permiten confirmar que la disolución de níquel durante los periodos de exposición no tiene un efecto significativo sobre el comportamiento mecánico del material bajo los diferentes estados de carga evaluados puesto que hay repetibilidad en las mediciones tomadas entre probetas. Además se debe tener en cuenta que la aleación presenta una microestructura no homogénea que afecta la medida dependiendo del sitio donde se efectúe la indentación puesto que algunas pueden ser influenciadas por la presencia de los carburos de titanio.

5. CONCLUSIONES

- La aleación Ni-Ti estudiada mostró una microestructura austenítica con una fina dispersión de precipitados Ti_3Ni_4 como resultado de un tratamiento térmico de envejecido, combinada con carburos de titanio responsables estos de la alta resistencia mecánica exhibida por este material.
- Esta aleación posee una transformación a fase R durante la martensítica, la cual se explica por la presencia de hierro como elemento aleante y de los precipitados ricos en níquel.
- Los resultados permitieron predecir que el comportamiento superelástico es exhibido en un rango de temperatura comprendido entre 15.94 y 97.62°C lo cual hace factible su utilización en el campo biomédico donde la temperatura corporal forma parte de este rango.
- A 100°C el material exhibe deformación no recuperable consecuencia de una contribución tanto de la transformación martensítica como de los mecanismos plásticos. Por lo tanto, la manipulación de los dispositivos en los procedimientos de esterilización debe hacerse teniendo en cuenta que se presenta un comportamiento elástico menor que a temperatura corporal, por lo que durante éste se pueden causar deformaciones plásticas que afecten su funcionamiento en servicio.
- Los comportamientos de tracción, compresión y flexión, evidencian que la transformación martensítica es afectada por la dirección de aplicación del

esfuerzo, siendo favorecida bajo carga tensil, donde se obtienen los mayores porcentajes de deformación recuperable, a esfuerzos relativamente constantes.

- Los microtubos ensayados exhibieron un excelente balance de propiedades mecánicas en tracción principalmente, correspondiente a una alta resistencia mecánica y gran ductilidad, superando el comportamiento mecánico del acero inoxidable 316L disponible comercialmente, lo cual disminuye el riesgo de falla del material durante las intervenciones quirúrgicas.
- La gran flexibilidad mostrada por los microtubos, superior a las de los materiales convencionales, les permite atravesar trayectorias con curvas muy estrechas durante su introducción y movimiento en el sistema vascular, sin que se presenten deformaciones plásticas. Esta es característica indispensable de catéteres y dispositivos endovasculares empleados en cirugía no invasiva, facilitando su manipulación por parte del personal especializado.
- Este estudio permitió establecer que el nitinol es biocompatible pues la cantidad de níquel disuelta fue inferior al nivel crítico de este metal en el plasma sanguíneo, sin embargo, se demostró que la velocidad de disolución fue acelerada por acción del flujo de la solución fisiológica Hanks, esto último no contemplado en estudios anteriores.
- La disolución de níquel alcanzada durante el periodo de exposición de los microtubos en solución Hanks no modificó su microestructura y composición química (relación Ni/Ti) por lo cual las propiedades mecánicas en tensión compresión, flexión y dureza se vieron inalteradas. Haciendo posible su reutilización, siendo esta una gran alternativa en la reducción de costos en las intervenciones y exámenes cardiovasculares.

- La aleación objeto de este estudio cumplió con los requisitos principales para ser considerada biomaterial, pues además de tener excelentes propiedades mecánicas y ser superelástica, es tolerada por el ambiente sanguíneo debido a su baja toxicidad.
- La estimación de propiedades especiales mediante determinación de las temperaturas de transformación, comportamiento mecánico en tensión, compresión, flexión y biodegradación en el tiempo de los microtubos analizados, se constituyen en un estudio pionero en el ámbito nacional. Ampliando el conocimiento de este tipo de dispositivos para fabricar stents y catéteres de uso cardiovascular. A su vez se proporcionan herramientas para el control de calidad de éstos.

6. RECOMENDACIONES

- Comprobar mediante espectrometría de fotones de rayos X (XPS), si la capa de óxido superficial formada como consecuencia del tratamiento térmico cambia en su composición por la exposición al ambiente fisiológico circulante.
- Realizar variaciones en los tratamientos térmicos con el fin de evaluar si es posible modificar las propiedades mecánicas de la aleación para alcanzar mejor desempeño en servicio, y por otro lado hacer viable la fabricación de stents a partir de los microtubos.
- Complementar la caracterización mecánica de la aleación estudiada, a temperaturas en las cuales la fase estable es la martensita, para determinar el efecto de memoria de forma como otra alternativa para la introducción de dispositivos en el sistema vascular.
- Establecer el efecto citotóxico de la cantidad de níquel disuelta en el plasma sanguíneo, mediante evaluaciones *in vitro* para tener un concepto más completo de la biocompatibilidad del nitinol.
- Llevar a cabo estudios de contaminación biológica y caracterización superficial que permitan establecer si es viable la reutilización de los microtubos en intervenciones cardiovasculares.
- Estudiar los posibles cambios producidos en el material por las técnicas de esterilización, para verificar si se ocasionan alteraciones que afecten el grado

de biocompatibilidad, las propiedades mecánicas, la superelasticidad e impidan su reutilización.

- Evaluar la influencia de los métodos utilizados para la deposición de recubrimientos radio opacos en el comportamiento mecánico del material y el efecto de las capas depositadas sobre la degradación de los microtubos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] LIU Y., y HUMBEECK J. Asymmetry of stress-strain curves under tension and compression for NiTi shape Memory alloys. Department MTM, Katholieke Universiteit Leuven, Bélgica, 1998.
- [2] HORNBOGEN E., y MERTINGER V. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys. Department of Physical Metallurgy, Institute of Material Science, Hungría. Scripta Materialia, 2001.
- [3] PELTON A.R. y MIYAZAKI S. Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Japón. 2001.
- [4] LOPEZ H.F., SALINAS A. Y CALDERÓN H. Plastic Straining Effects on the Microstructure of a Ti-Rich NiTi Shape Memory Alloys. Metallurgical and Materials Transactions, 2001.
- [5] SUN Q.P. y LI Z.Q. The initiation and growth of macroscopic martensite band in nano-grained NiTi microtube under tension. International Journal of Plasticity, 2002.
- [6] SUN Q.P. y LI Z.Q. Phase transformation in superelastic NiTi polycrystalline micro-tubes under tension and torsion—from localization to homogeneous deformation. Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, China, 2002.

- [7] MCNANEY J. M. e IMBENI V. An experimental study of the superelastic effect in a shape-memory Nitinol alloy under biaxial loading. Department of Materials Science and Engineering, University of California, USA, Mechanics of Materials, 2002.
- [8] Ng K.L., y SUN Q.P. Stress-induced phase transformation and detwinning in NiTi polycrystalline shape memory alloy tubes. Mechanics of Materials, 2006.
- [9] DE LA FLOR, Silvia. Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. Universidad Politécnica de Cataluña, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. Terragona, 2005.
- [10] OTSUKA, K. y REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. Progress in Materials Science, 2005.
- [11] LÓPEZ C., Enrique. Una introducción a las aleaciones con memoria de forma, Parte I. Revista Ingenierías Vol. 5, 2002.
- [12] RYHANEN, Jorma. Biocompatibility evaluation of Nickel-Titanium Shape Memory metal alloy. University of Oulu, Faculty of Medicine, 1999.
- [13] SANTAMARTA M., Rubén. Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida. (Melt-Spinning). Universitat de les Illes Balears, Departamento de Física. Palma, 2001.
- [14] PELTON, A.R., DICELLO, J., y MIYAZAKI, S. Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. Cordis Corporation, 2000.
- [15] RUSSELL, S. Nitinol melting and fabrication. Cordis Corporation, 2001.

[16] STOCKEL D. Nitinol medical devices and implants. Cordis Corporation, 2001.

[17] PONCET P. Applications of superelastic nitinol tubing. Memry Corporation.

[18] GUYTON A. Tratado de Fisiología Médica. Ed 8^a. Mc Graww Hill: México, 1992.

[19] KAMACHI U. y SRIDHAR T.M. Corrosion of bio implants. Sadhana Vol. 28, 2003.

[20] BUSTAMANTE J. y VALBUENA J. Biomecánica cardiocirculatoria: análisis y modelado cardiovascular. Revista Colombiana de Cardiología. Marzo/Abril 2003.

[21] TABER L. Nonlinear theory of elasticity: applications in biomechanics. World Scientific: 2004.

[22] DUERIG T., TOLOMEO D. y WHOLEY M. An overview of superelastic stent design. Cordis Corporation, 2001.

[23] SHABALOVSKAYA S. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. Bio-Medical Materials and Engineering, 1996.

[24] BRUNETTE D.M. Y TENGVALL P. Titanium in Medicine. Alemania: Springer, 2001.

[25] POHL M., HEßING C. y FRENZEL J. Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys. Materials Science and Engineering A, Volumen 378, 2004.

[26] ASTM F2004-03 Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis, USA, 2003.

[27] ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, USA, 2001.

[28] ASTM E1558 – 99 Standard Guide for electrolytic polishing of metallographic specimens, USA, 1999.

[29] ASTM E 8-04 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, USA, 2004.

[30] ASTM F2516-05 Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials, USA, 2005.

[31] ASTM E9-89 Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature, USA, 1989.

[32] ASTM E384-99 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, USA, 1999.

[33] SHUKLA A.K., BALASUBRAMANIAM R.,y BHARGAVA S. Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti–6Al–4V in simulated body fluid conditions. . Journal of alloys and compounds, 2005.

- [34] CHOUBEY A., BALASUBRAMANIAM R. y BASU B. Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment. Journal of alloys and compounds, 2004.
- [35] SVETLANA A. SHABALOVSKAYA. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material. Bio-Medical Materials and Engineering, 2002.
- [36] WEVER D.J, VELDHUIZEN A.G, y BUSSCHER H.J. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. Biomaterials, 1998.
- [37] CUI Z.D, MAN H.C, y YANG X.J. The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hanks solution . Surface & Coatings Technology, 2005.
- [38] CÓRDOBA ROMÁN L.C. Caracterización microestructural y resistencia a la corrosión de una aleación Ni-Ti para aplicaciones biomédicas. Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Facultad de Minas, Medellín 2006.
- [39] FRICK C. P y ORTEGA A. M, Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys. Materials Science and engineering, 2005.
- [40] ZHANG Z. Y FRENZEL J. On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys. Acta Materialia, 2005.
- [41] LIU Y. y XIANG H. Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi. Journal of Alloys and Compounds, 1998.

[42] SEHITOGLU H. y KAMARAN I. Compressive response of NiTi single crystals. Acta Materialia, 2000.

[43] CARROLL W.M. y KELLY M.J. Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments. Journal of biomedical materials, 2003.

[44] SHABALOVSKAYA S.A., LAAB F. y RONDELLI G. Surface conditions of nitinol wires, tubing and as-cast alloys. The effect of chemical etching, aging in boiling water and heat treatment. Journal of biomedical materials, 2003.

[45] CHIU K.Y., CHENG F.T. Y MAN H.C. Laser cladding of austenitic stainless steel using NiTi strips for resisting cavitation erosion. Materials Science and Engineering, 2005.

[46] YUN E. y LEE S. Improvement of hardness and wear resistance in stainless-steel-based surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation. Surface and coatings technology, 2006.

Páginas web:

www.cordis.com/active/crdus/en_US/html/cordis/downloads/TrapEaseSpanish.pdf

www.nitinol.com

www.jmmedical.com

www.tuotromedico.com/temas/cateterismo_cardiaco_coronariografia.

www.shands.org/health/spanish/esp_imagepages/1080.htm

www.tmc.edu/thi/angioplasty_sp.html

www.tuotromedico.com/temas/sistema_circulatorio.htm

www.iqb.es/cardio/trombosis/paciente/circulacion.htm

www.ursa.kcom.edu/Department/LectureNotes/Summer/O2CO2Transport.doc

pslc.ws/spanish/dsc.htm

www.answers.com/topic/differential-scanning-calorimetry

www.plastunivers.com/Tecnica/Hemeroteca/ArticuloCompleto.asp?ID=6257

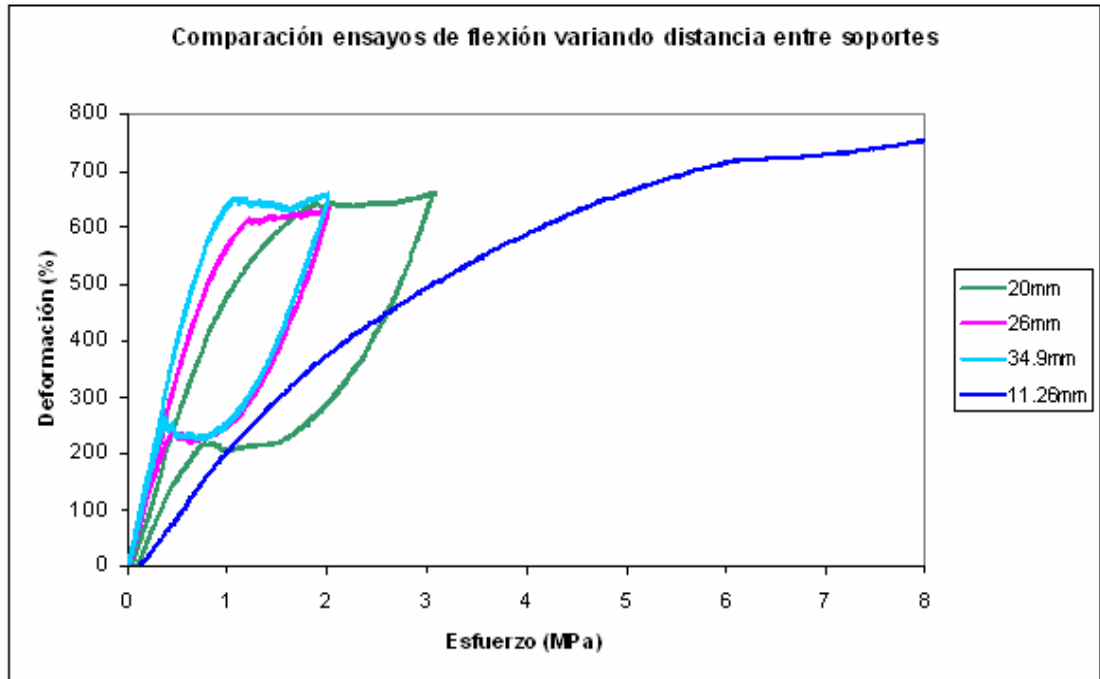
www.friedli.com/research/PhD/DSC/chap3.html

www.catlab.com.ar/imprimir_art.php?idm=137&accion=imprimir

www.sac.org.ar/rac/2004/v2/72-2-11.pdf

www.engin.umich.edu/class/bme456/bloodves/bloodves.htm

ANEXO A



ANEXO B

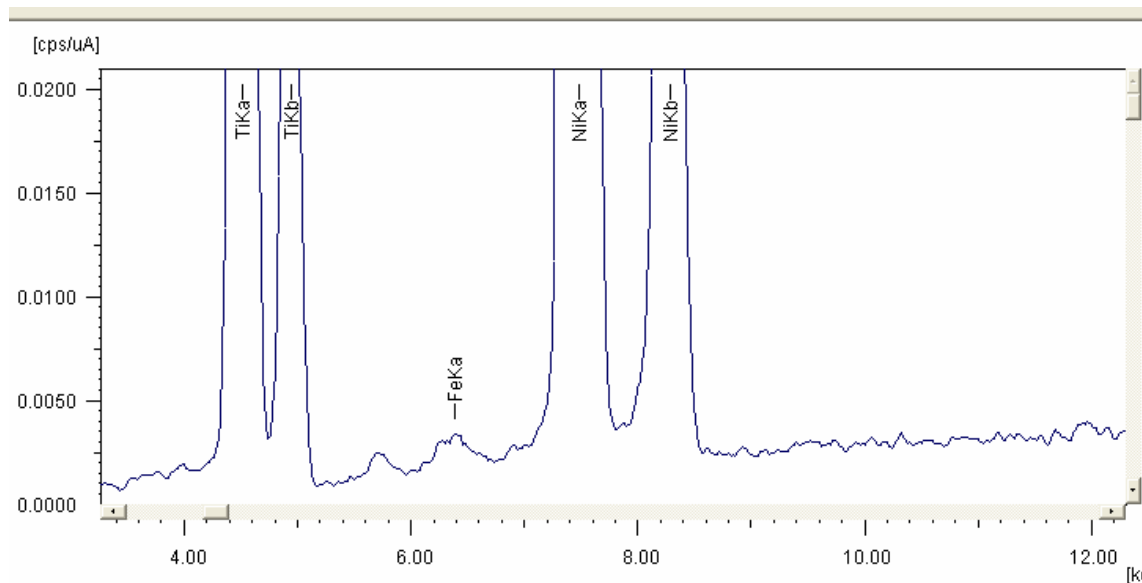
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ALEACIÓN Ni-Ti DETERMINADA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Sample : MICROTUBO DE NITINOL
 Comment : Solid sample (with cell) / vacio
 Group : MICROTUBOS MYLAR

Measurement Condition

Instrument : 800HS2 Atmosphere : Air Collimator : 1(mm) Spin : No

Analyte	TG	kV	uA	Fl Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	DT(%)
Na-U	Rh	50	506-Auto	Out 0 - 40	0.0 - 40.0	Real - 99	25



Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line	Intensity(cps/uA)
Ni	55.780 %	0.120	Quan-FP	NiKa	5.683
Ti	44.096 %	0.152	Quan-FP	TiKa	2.213
Fe	0.124 %	0.013	Quan-FP	FeKa	0.011

ANEXO C

ANALISIS COMPOSICIONAL REALIZADO EN MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM / EDS)

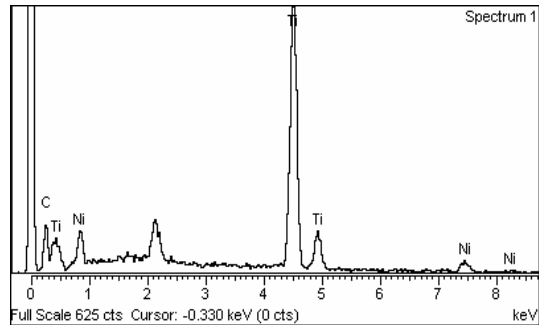
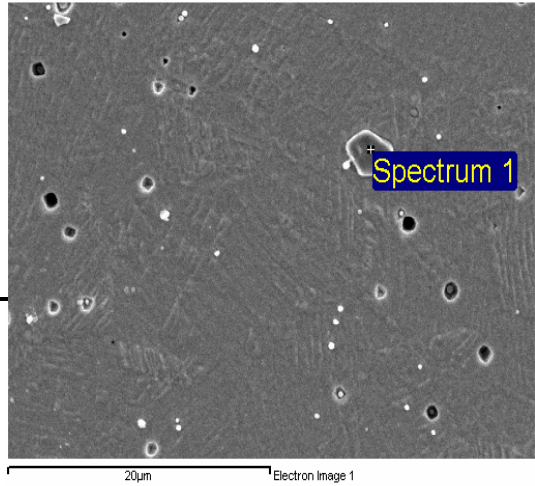
Project 1 09/10/2006 03:57:02 p.m.

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed
(Normalised)
Number of iterations = 2

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	7.28	24.48
Ti K	75.87	63.94
Ni K	16.84	11.58
Totals	100.00	



Comment:



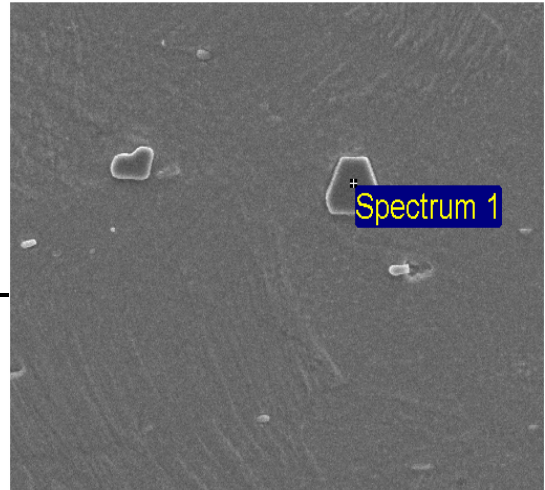
Project 1 09/10/2006 03:54:50 p.m.

Spectrum processing :
No peaks omitted

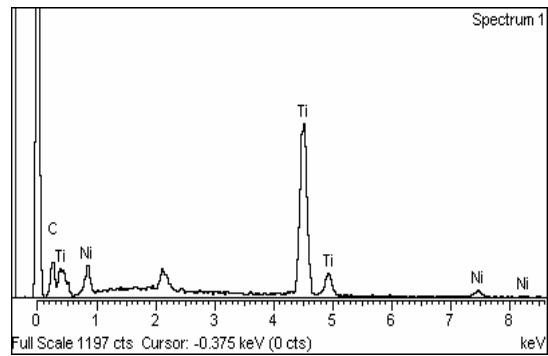
Processing option : All elements analyzed
(Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	8.64	28.04
Ti K	75.63	61.53
Ni K	15.73	10.44
Totals	100.00	



20µm



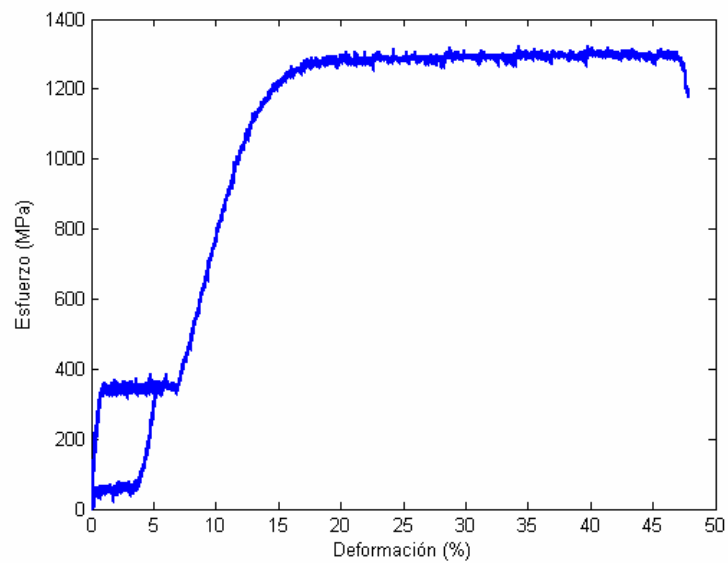
Comment:

ANEXO D

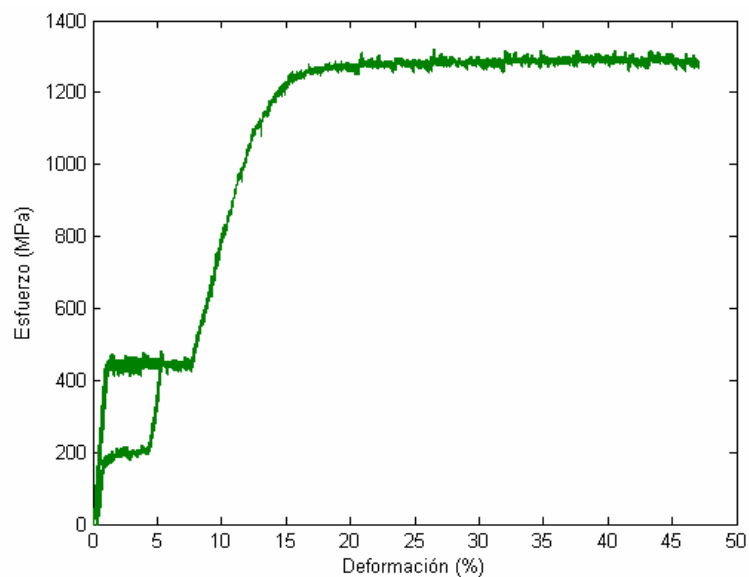
ENSAYOS MECÁNICOS DE MICROTUBOS NiTi ANTES DE EXPOSICIÓN A SOLUCIÓN HANK

ANEXO D.1 ENSAYOS DE TENSIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS

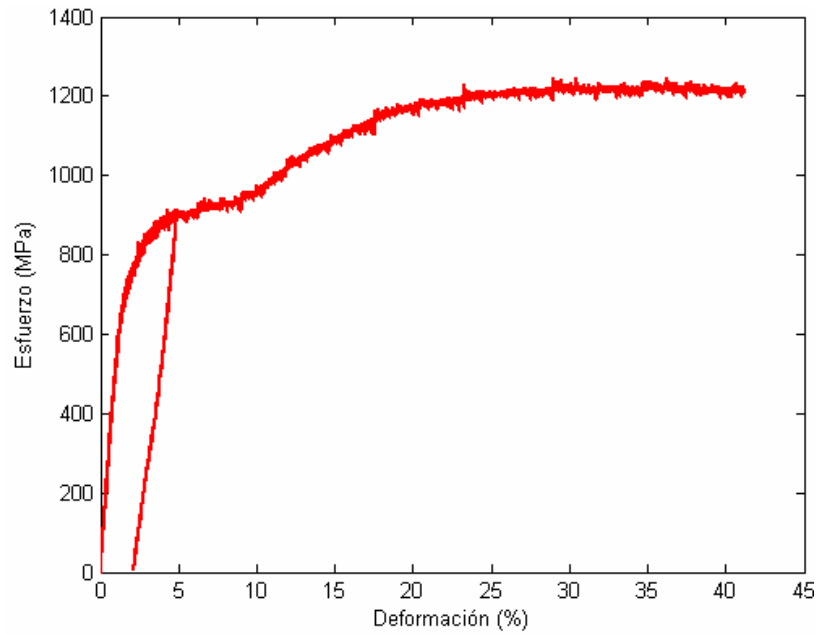
Carga-descarga, y deformación hasta rotura a temperatura ambiente.



Carga-descarga, y deformación hasta rotura a 37°C.

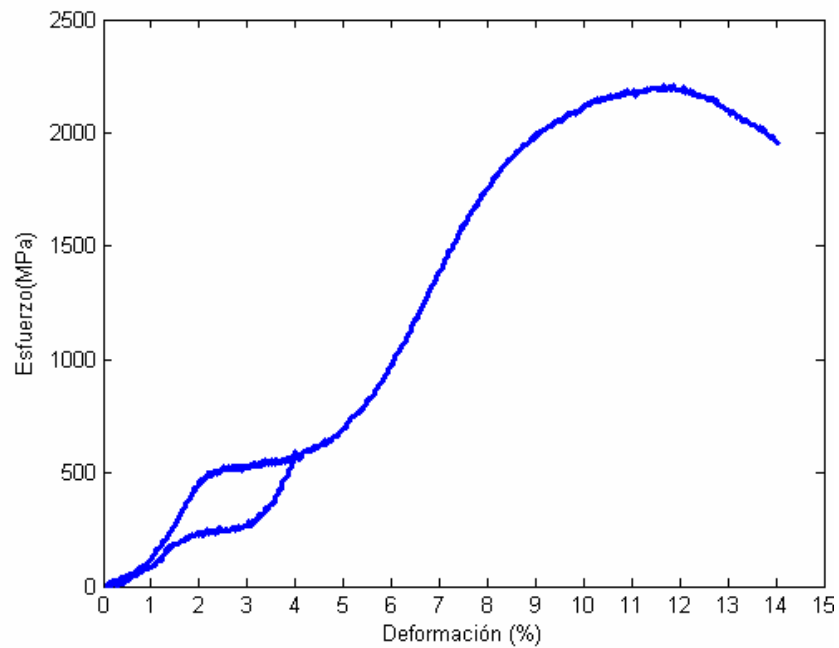


Carga-descarga, y deformación hasta rotura a 100°C.

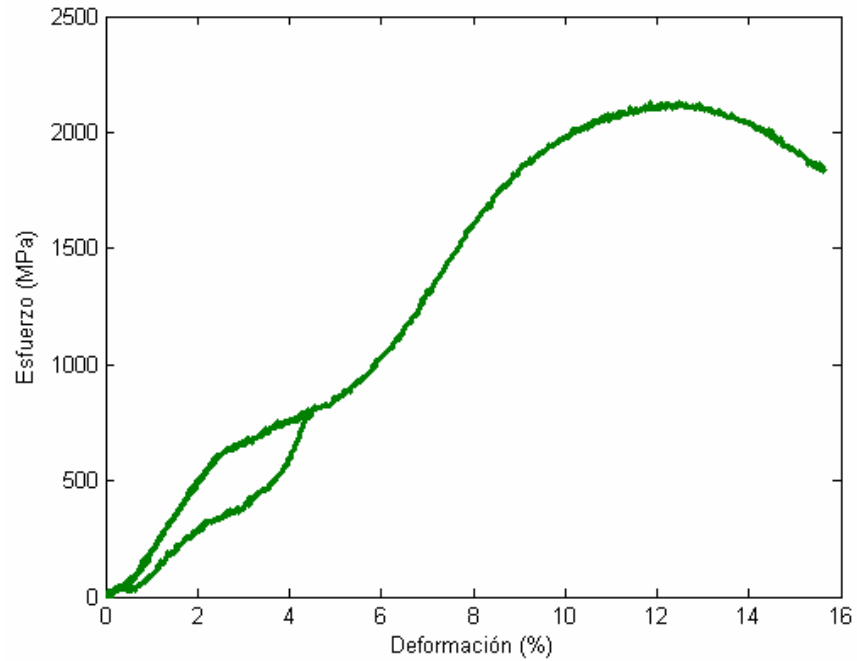


ANEXO D.2 ENSAYOS DE COMPRESIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS

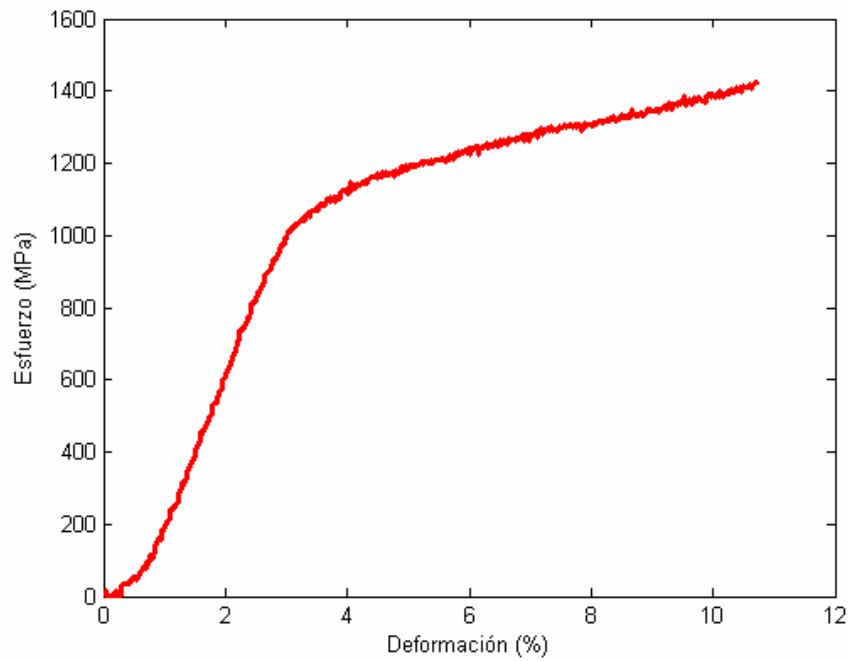
Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable a temperatura ambiente.



Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable a 37°C.

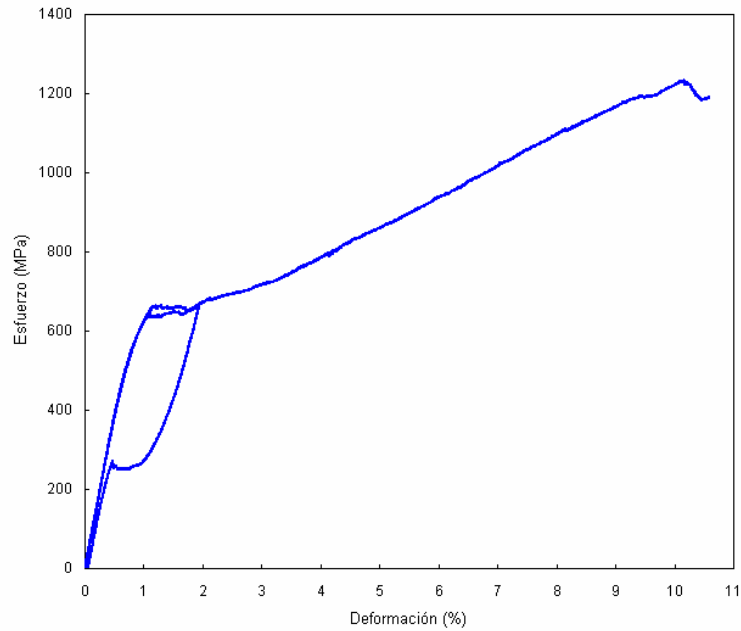


Deformación hasta un porcentaje apreciable a 100°C.

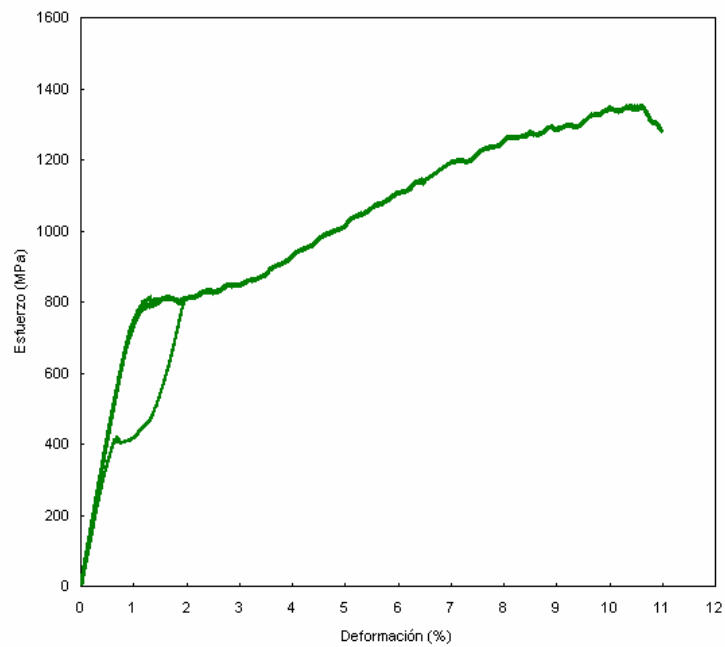


ANEXO D.3 ENSAYOS DE FLEXIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS

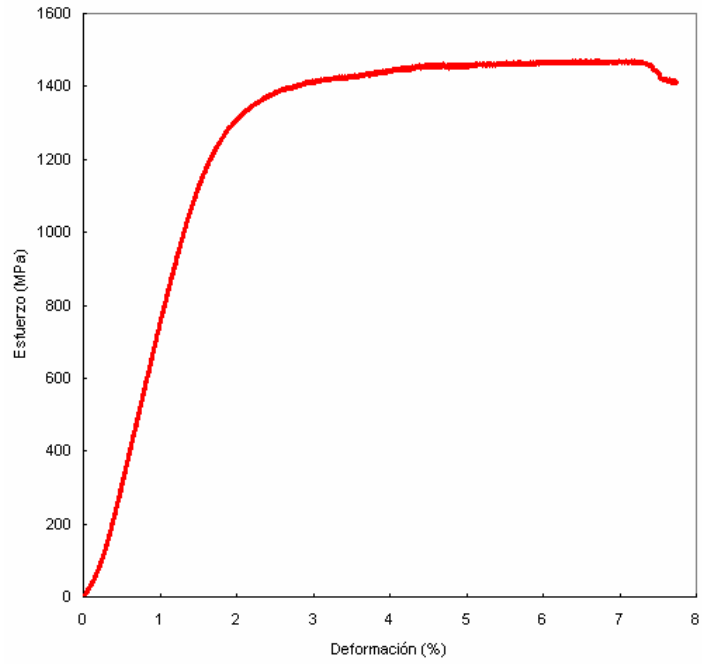
Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable a temperatura ambiente.



Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable a 37°C.



Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable a 100°C.

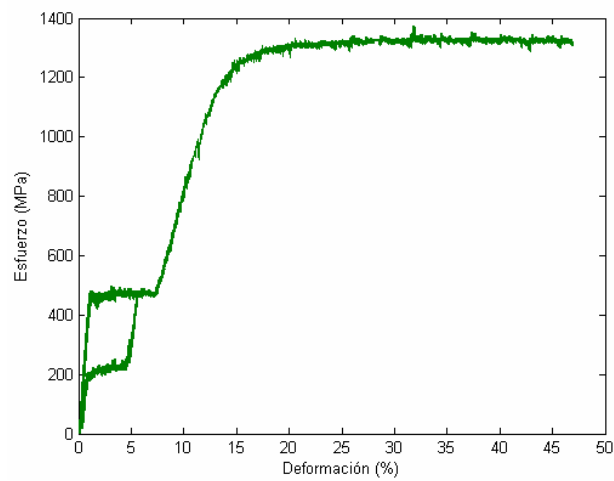


ANEXO E

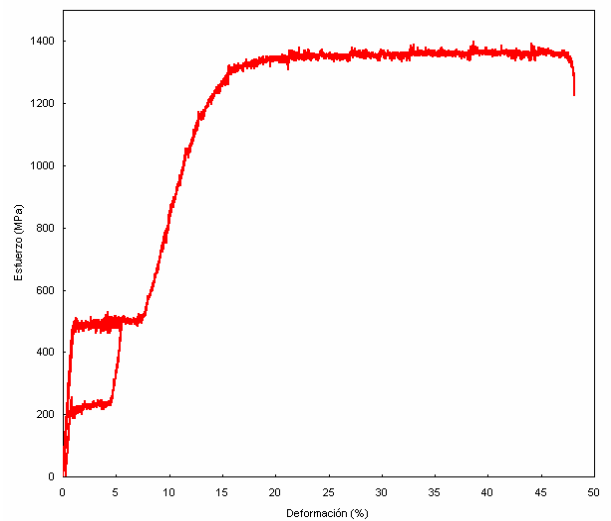
ENSAYOS MECÁNICOS DE MICROTUBOS NiTi DESPUÉS DE EXPOSICIÓN A SOLUCIÓN HANK

ANEXO E.1 ENSAYOS DE TENSIÓN A 37°C

Carga-descarga, y deformación hasta rotura de microtubos expuestos por 46 días

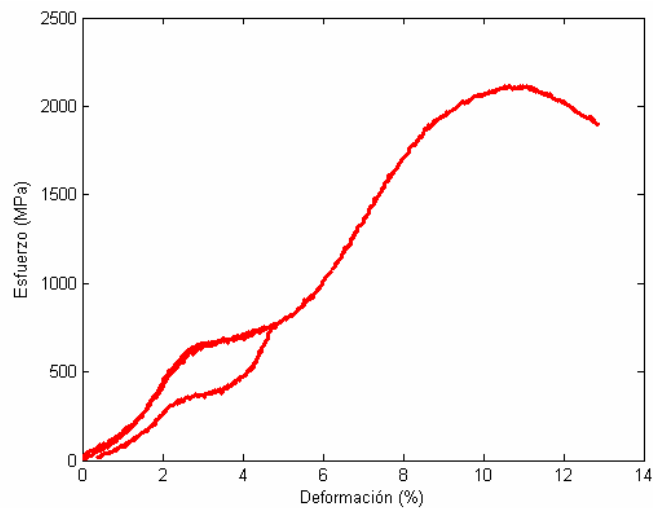


Carga-descarga, y deformación hasta rotura de microtubos expuestos por 92 días

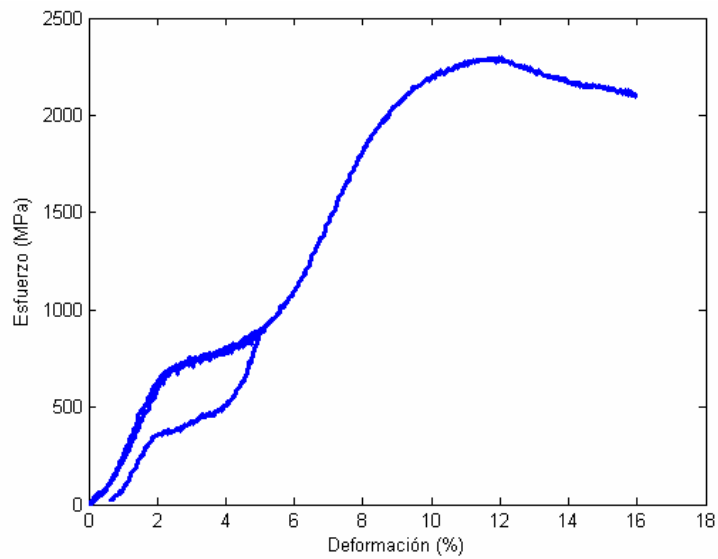


ANEXO E.2 ENSAYOS DE COMPRESIÓN A 37°C

Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable, de microtubos expuestos por 46 días

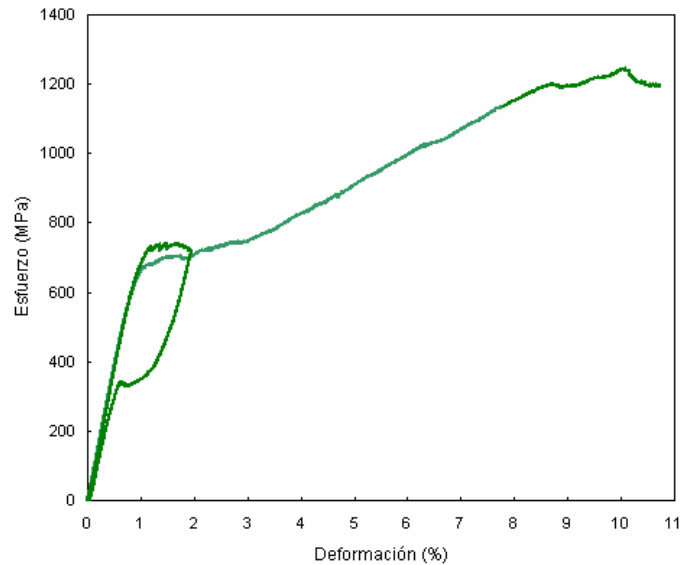


Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable, de microtubos expuestos por 92 días



ANEXO E.2 ENSAYOS DE FLEXIÓN A 37°C

Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable, de microtubos expuestos por 46 días



Carga-descarga, y deformación hasta un porcentaje apreciable, de microtubos expuestos por 92 días

