

# Estudio de polvos y recubrimientos metaestables de NiTi obtenidos por proyección térmica de plasma(•)

I.G. Cano\*, N. Cinca\*, S. Dosta\* y J.M. Guillemany

## Resumen

El compuesto intermetálico de NiTi es conocido por su capacidad de memoria de forma así como por su pseudoelasticidad. Debido, además, a su alta resistencia a corrosión (biocompatibilidad), la gran mayoría de estudios se centran en su uso para aplicaciones médicas. Dentro del conjunto de las tecnologías de superficie, las investigaciones actuales utilizan la técnica de Proyección Térmica de Plasma al Vacío para producir recubrimientos de NiTi con contenidos mínimos de porosidad y de óxidos. El Centro de Proyección Térmica se planteó como objetivo la obtención de polvos y recubrimientos metaestables de NiTi a través de la técnica de Proyección de Plasma acoplado a un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido. Se estudiaron dos polvos con diferentes características, pero de la misma composición nominal (Ni-45 % peso Ti). Uno de ellos, es el resultado de una mezcla directa de partículas de níquel y de titanio, mientras que el otro consiste en una aleación obtenida a través de un proceso de atomización por gas. Ambos polvos fueron proyectados, obteniéndose mejores resultados para el polvo atomizado, ya que ha permitido la obtención de recubrimientos en los que la fase de NiTi es la mayoritaria con un mínimo contenido en óxido. Para lograrlo, se ensayaron diferentes parámetros de proyección. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido con un sistema de microanálisis acoplado. Además, los estudios de difracción de rayos X permiten concluir que el ensanchamiento de los picos puede demostrar la existencia de metaestabilidad en los recubrimientos obtenidos.

## Palabras clave

Metaestabilidad. Nanotecnología. Solidificación rápida. Proyección térmica.

## Study of metastable NiTi powders and coatings obtained by plasma spraying

## Abstract

NiTi intermetallic is widely known for its shape memory effect and pseudoelasticity. Due to its high corrosion resistance (biocompatibility), most of the studies carried out deal with its use for medical applications. With regard to surface technologies, many reported investigations focus on Vacuum Thermal Spray to provide NiTi coatings with minimal oxide content. The Thermal Spray Center has attempted to obtain metastable NiTi powders and coatings by means of Atmospheric Plasma Spraying with a liquid nitrogen cooling system. Starting from two different Ni-45wt%Ti feedstock powders. One powder is a blend of Ti and Ni particles, whereas the other has been alloyed by gas atomization. Both powders were sprayed obtaining better results starting from the gas atomized powder resulting in a final deposit where NiTi was the main phase with minimal oxidation. Different spraying parameters were tested and microstructural characterization was performed by SEM-EDS. XRD patterns showed some peak broadening; that seems to be produced by structural metastability of the coatings.

## Keywords

Metastability. Nanotechnology. Rapid solidification. Thermal spray.

## 1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas ha tenido lugar un incipiente interés por el mundo de la nanotecnología; este auge enfocado al estudio de las escalas comprendidas entre 10 y 100 nm se debe a la mejora de pro-

iedades que presentan los materiales. Un procedimiento para obtener materiales nanocristalinos es a partir de fases metaestables, es decir, estructuras de no-equilibrio. La obtención de dichas fases a través de procesos de alta temperatura y su posterior evolución hacia materiales con tamaño de grano comprendido

(•) Trabajo recibido el día 18 de septiembre de 2006 y aceptado en su forma final el día 10 de marzo de 2008.

\* Centro de Proyección Térmica (CPT). Dpt. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués, 1. 08028 Barcelona. España. Tlf y fax: 00 34 934021297. www.cptub.com / cpt-cmem@ub.edu

entre 20 y 50 nm, es el objetivo del proyecto europeo Processing of Nanostructured Materials through Metastable Transformations (NAMAMET)<sup>[1]</sup>. Otros autores, también han destacado el proceso de aleación mecánica para la obtención de estructuras nanométricas<sup>[2]</sup>.

El Centro de Proyección Térmica de la Universidad de Barcelona ha aplicado tecnologías de Proyección Térmica (plasma y enfriamiento rápido), las cuales involucran altas temperaturas y rápidas velocidades de enfriamiento, lo que permite la obtención de estructuras metaestables, como ya se ha comprobado en diferentes sistemas<sup>[3]</sup>. La solidificación rápida de metales y aleaciones constituye un método destacable para la formación de fases metaestables, lo cual se encuentra asociado, generalmente, con la rápida cinética de enfriamiento generada desde el estado fundido. La evolución microestructural durante este proceso depende de la velocidad de enfriamiento y de solidificación.

Dentro de esta línea de investigación se han desarrollado otros procesos de solidificación rápida para la obtención de fases metaestables en sistemas cerámicos<sup>[4-6]</sup>.

Mediante Proyección por Plasma (APS), el material de partida en forma de polvo de tamaño micrométrico llega a la fase líquida donde, fases inicialmente inmiscibles se homogeneizan y solubilizan en estado líquido durante el pequeño intervalo de tiempo que permanecen en el haz de proyección, formándose así las fases metaestables tras un enfriamiento rápido<sup>[2]</sup>.

Uno de los sistemas metálicos encuadrado en este marco, interesante en cuanto a sus aplicaciones como materiales funcionales y en el campo de la biomedicina, es la aleación NiTi (nitinol). Estas aleaciones, con composiciones cercanas a la equiatómica, presentan dos propiedades básicas por las cuales son conocidas: el efecto de memoria de forma, conocido como la capacidad que tiene un material para deformarse mediante un esfuerzo aplicado y recuperar posteriormente su forma original mediante un simple calentamiento, y la superelasticidad, por la cuál es posible inducir una transformación martensítica por esfuerzo cuando el material presenta fase austenítica (fase de alta temperatura).

Esta aleación ofrece una amplia gama de posibilidades: en cuanto a aplicaciones para ortopedia (placas de osteosíntesis, clavos de fijación intramedular para fractura de huesos, grapas para unir huesos y espaciadores para cirugía de columna vertebral, *stents*), para cirugía cardiovascular (filtros para vena Cava, *stents*, músculos artificiales, grapas para aneurismas craneales, instrumentos clínicos) y en recubrimientos protectores y resistentes a la erosión. Otras aplicaciones a destacar son las siguientes: controladores

de temperatura, equipos de seguridad en aparatos domésticos y, en radiadores, entre muchos otros<sup>[7]</sup>.

El presente estudio explora la posibilidad de obtención de polvos con estructuras fuera del equilibrio en el sistema Ni-Ti a través de Proyección por Plasma en una atmósfera de baja temperatura. Hasta el momento, se han obtenido resultados con éxito para otros sistemas, especialmente cerámicos<sup>[8]</sup>, en donde, realizando tratamientos térmicos posteriores, se obtienen las estructuras predichas por el diagrama de fases pero con estructuras de tamaño de grano fino. Asimismo, se realizó un análisis microestructural de los recubrimientos obtenidos con el fin de evaluar, en posteriores estudios, el comportamiento a desgaste de dichos recubrimientos y comparar los resultados obtenidos con otras técnicas de obtención de recubrimientos<sup>[9]</sup>.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio, se partió de dos polvos de composición Ni-45 % peso Ti. El primero consiste en una mezcla directa de polvos de níquel y de titanio, mientras que el otro consiste en partículas de la aleación ya formada por fusión y atomización en atmósfera de argón, por lo cual se parte del intermetálico equiatómico presentado en el diagrama de fases de la figura 1. Como ya se desarrolla en la presentación y discusión de resultados, para mejorar la fluidez del polvo de mezcla, se activó mecánicamente, molturando durante 2h a 300 rev/min y utilizando bolas de zircona.

Se utilizó un equipo F4 de Sulzer Metco con mezclas de argón e hidrógeno como gases para la proyección por plasma atmosférico (APS y enfriamiento rápido), obteniéndose polvos y recubrimientos de Ni-Ti. En ambos casos, el polvo se proyectó sobre un sustrato de cobre (*splat quenching*) enfriado con N<sub>2</sub> líquido (Fig. 2), consiguiendo velocidades de enfriamiento del orden de ~10<sup>6</sup> K/s; con estos coeficientes de enfriamiento se pueden conseguir estructuras de no equilibrio que posteriormente evolucionan a nanoestructuras.

Ambos polvos han sido caracterizados estructuralmente mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), acoplado a un sistema de microanálisis de rayos X (EDS) y por Difracción de Rayos X (XRD). Asimismo, el análisis morfométrico de éstos se realizó por difracción láser con el equipo BECKMAN COULTER LS, que utiliza un láser de 5 mW con una longitud de onda de 750 nm, que permite analizar partículas desde los 200 nm hasta los 2 mm. Los resultados se obtienen a partir de una ponderación en volumen. Es importante la elección del

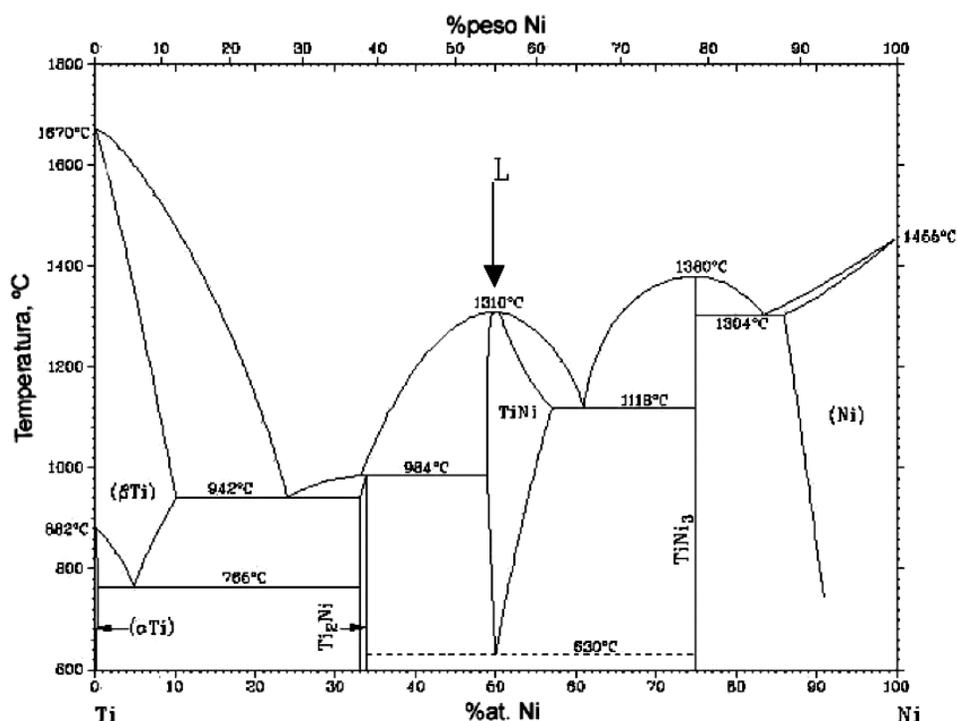


Figura 1. Diagrama de fases del sistema Ni-Ti.

Figure 1. Phase diagram of Ni-Ti system.

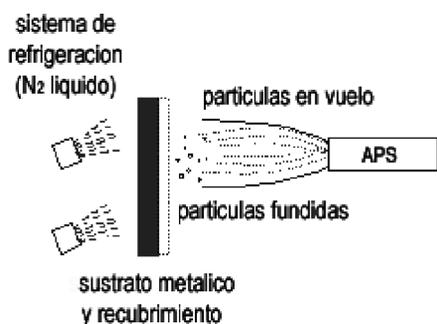


Figura 2. Esquema del sistema de proyección.

Figure 2. Scheme of the spraying process.

disolvente para producir la correcta dispersión de las partículas de polvo, puesto que su aglomeración en un disolvente no adecuado falsearía los resultados. Para el presente caso, se estableció como disolvente idóneo el aceite.

Se realizaron ensayos de fluidez bajo norma ASTM B-213-30 que permiten conocer la capacidad de fluir de un polvo bajo la única acción de la gravedad. Para determinar la fluidez se determina el tiempo necesario para que 50 g del polvo fluyan a través de un embudo tipo Hall.

La caracterización estructural de los recubrimientos incluye el estudio de la sección transversal mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y el uso de Microanálisis de Rayos X por Separación de Energías (EDS) para analizar la composición de las distintas fases observadas.

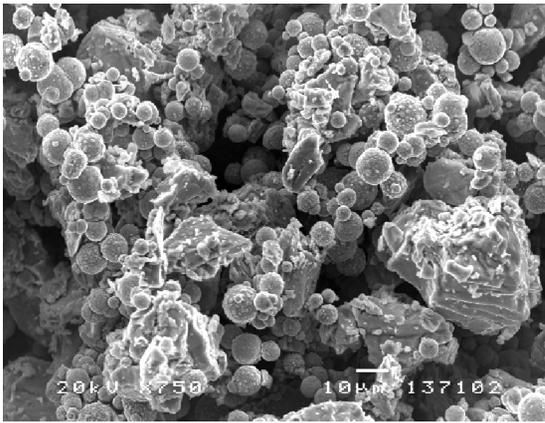
Finalmente, el espesor de los recubrimientos obtenidos se calculó mediante análisis de imagen de la sección transversal con el software MATROX INSPECTOR Image Analysis.

La determinación de la microdureza se realizó siguiendo la norma UNE 7-423/2. Se utilizó un microdurómetro MATSUZAWA MXT-a, con cargas de 100 g para la sección transversal de los recubrimientos y un tiempo de indentación de 15 s. Se realizaron 20 medidas aleatorias en todo el recubrimiento.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización del polvo inicial

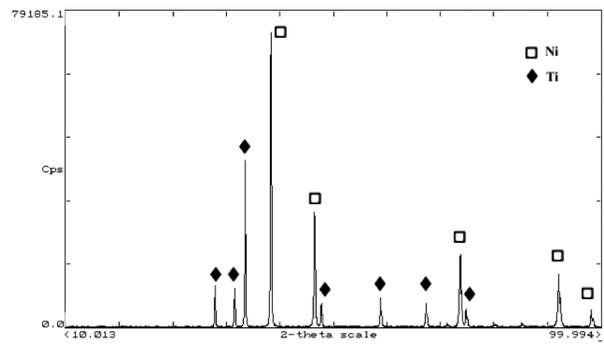
La figura 3 muestra una imagen de la morfología en superficie libre que presenta el polvo de mezcla. Puede apreciarse la presencia de partículas esféricas, así como partículas angulosas. El difractograma presentado



**Figura 3.** Superficie libre del polvo de mezcla inicial.

*Figure 3. Morphology of the initial blended powder.*

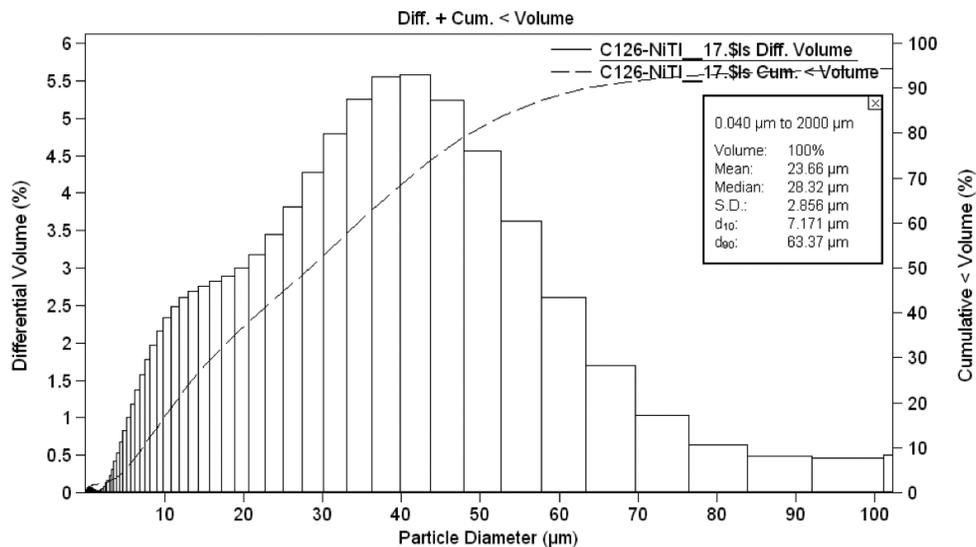
en la figura 4 confirma la existencia de níquel y titanio, separadamente, y el estudio detallado mediante EDS revela que las partículas esféricas están compuestas de níquel mientras que las segundas corresponden a las de titanio. Estas diferencias en la morfología de las partículas hacen que el polvo presente una mala fluidez en el embudo Hall. Asimismo, entre otras razones, también cabe destacar la distribución de tamaños. La figura 5 muestra la distribución granulométrica del polvo inicial; éste, presenta dos distribuciones: una centrada en, aproximadamente 15 µm, mientras que la otra se encuentra alrededor de los 40 µm. En este caso, el 90 % de las partículas



**Figura 4.** Difractograma del polvo de mezcla Ni-Ti.

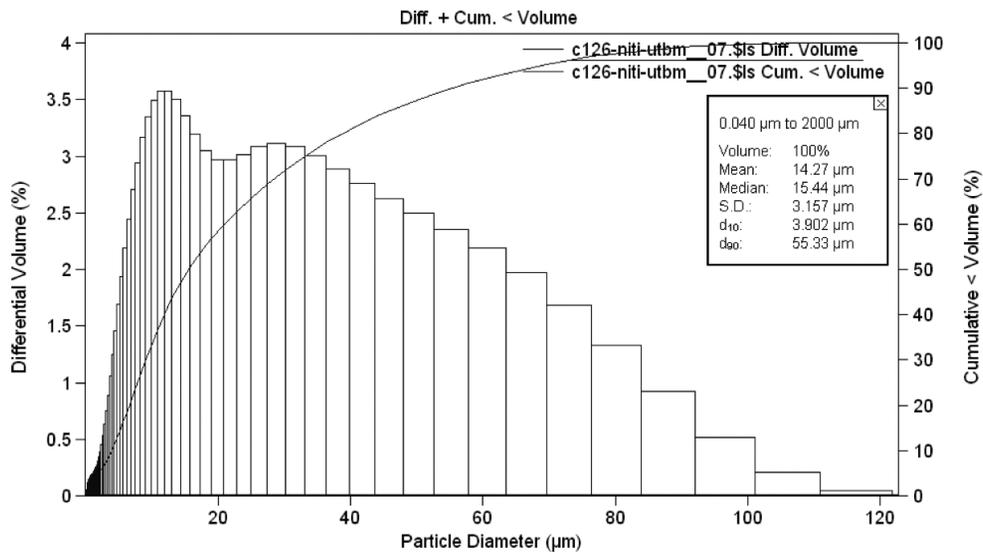
*Figure 4. XRD pattern of Ni-Ti blended.*

están por debajo de los 65 µm. La presencia, aunque mínima, de partículas excesivamente grandes por encima, incluso, los 100 µm, juntamente con la posible formación de aglomerados de partículas pequeñas, es un factor limitante de la fluidez. Se intentó mejorar, entonces, la fluidez del polvo en vistas al proceso de proyección, para lo que se procedió a una activación mecánica de dicho polvo mediante molidura. La distribución observada después de dicho proceso es la que se muestra en la figura 6, donde el 90 % se encuentra por debajo de los 55 µm. Se puede observar una distribución igualmente de doble pico aunque con menos cantidad de partículas grandes y consiguiendo, a su vez, reducir los dos máximos esta vez centrados en 10 y 30 µm. En todo caso, el pico que aparece a menor tamaño corresponde



**Figura 5.** Distribución granulométrica del polvo de mezcla Ni-Ti.

*Figure 5. Particle size distribution of NiTi blended.*

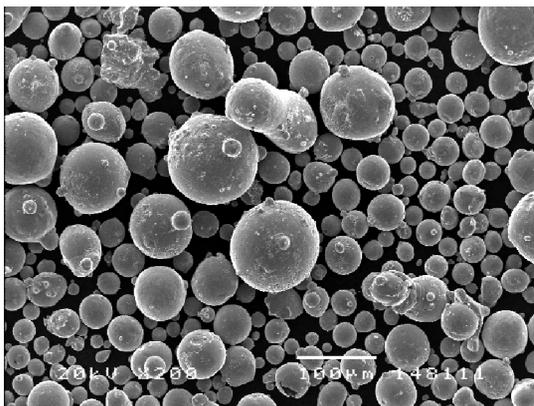


**Figura 6.** Distribución granulométrica del polvo de mezcla Ni-Ti después de moltar.

*Figure 6. Particle size distribution of NiTi blended after milling.*

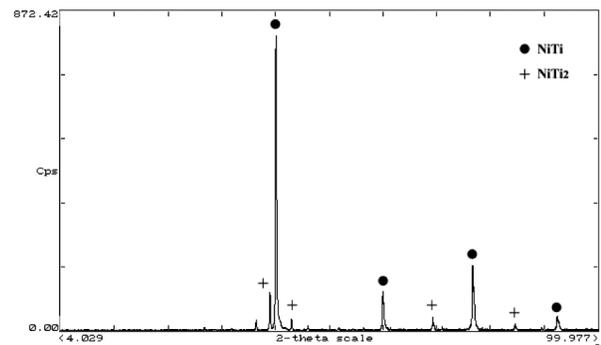
a las partículas esféricas de níquel, mientras que el otro se asocia a las partículas de titanio. Habiendo reducido el tamaño de las partículas, se ha conseguido una mayor homogeneidad del polvo y es más probable que el rendimiento durante la proyección sea mayor, ya que con el polvo inicial lo más probable es que las partículas grandes de titanio no hubieran llegado a fundir saliendo así rebotadas.

El segundo polvo presenta una morfología esférica tal y como se muestra en la figura 7; ésta, es típica de los procesos de obtención por atomización por gas, lo cuál favorece la fluidez del polvo. La figura 8 muestra el difractograma del polvo con presencia de las fases NiTi y NiTi<sub>2</sub>. La distribución granulométrica



**Figura 7.** Superficie libre del polvo aleado.

*Figure 7. Morphology of the initial atomised powder.*



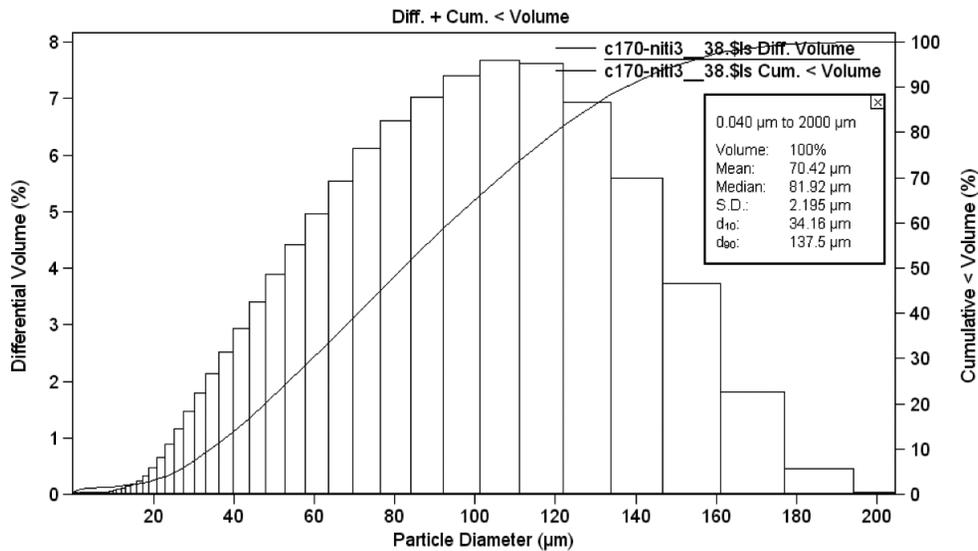
**Figura 8.** Difractograma del polvo aleado Ni-Ti.

*Figure 8. XRD pattern of Ni-Ti atomised .*

indica una curva tipo gaussiana, adecuada para el proceso de proyección, con un tamaño medio centrado en 81,92 µm (Fig. 9). Este polvo, a diferencia del anterior, presenta una fluidez aceptable y no hubo problemas durante su proyección.

### 3.2. Obtención de estructuras metaestables

El objetivo del proceso de proyección era llegar a un estado líquido donde las fases de equilibrio que se encontraban en el polvo inicial (NiTi y NiTi<sub>2</sub>) se solubilizaran. De este modo, durante el proceso de enfriamiento rápido, podría esperarse una evolución a



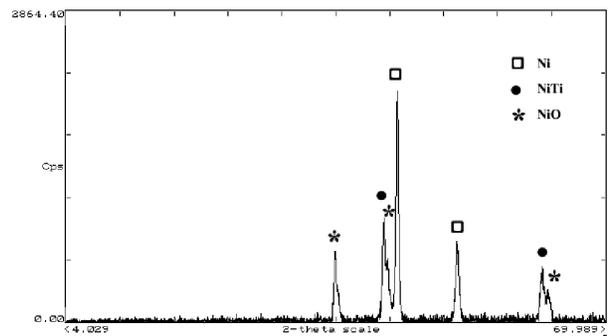
**Figura 9.** Distribución granulométrica del polvo aleado Ni-Ti.

*Figure 9. Particle size distribution of NiTi atomised.*

una única fase fuera del equilibrio (metaestabilidad), como ya se ha comprobado en otros sistemas, especialmente cerámicos<sup>[10]</sup>. Esta fase, dado el rango de composiciones del polvo inicial, debería ser la de NiTi. En el presente estudio, lo que se observa es la desaparición de la fase NiTi<sub>2</sub> por la fusión mayoritaria del polvo, indicando que el enfriamiento ha sido suficientemente rápido para no dar lugar a las fases de equilibrio. Por el contrario, se aprecia un ensanchamiento en los picos del espectro de difracción y un desplazamiento a ángulos mayores; teniendo en cuenta que el parámetro de red teórico para las fases cúbicas NiTi y NiTi<sub>2</sub> es de 2.998 y 11.310, respectivamente, a partir de los difractogramas experimentales se ha encontrado que estos valores corresponden a 3.009 y 11.318 para el polvo inicial, mientras que en cuanto al recubrimiento, a= 2.992 para la fase estequiométrica. Por lo tanto, todo esto llevaría a la conclusión de que la metaestabilidad asociada al presente sistema se traduce a una deformación de la red con respecto al polvo inicial. Es conocido que, otros sistemas intermetálicos que también presentan una estructura ordenada tipo B2 (LRO-long range order), como la fase austenítica del NiTi, presentan temperaturas de ordenación próximas a su punto de fusión; por tanto, sería necesario comprobar si el NiTi, después de fundir durante la proyección, conserva un cierto grado de orden (SRO-short range order) de manera que al enfriar rápido se obtenga NiTi con una estructura ligeramente diferente. Para poder asegurar la existencia de estos cambios se están realizando estudios de microscopía electrónica de transmisión, TEM.

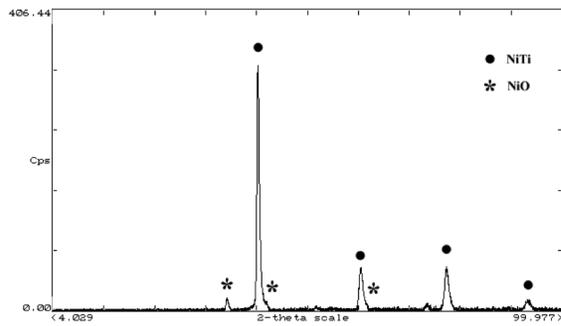
Por otro lado, se observó la presencia de óxidos siendo, ésta, menor en el caso de la utilización de polvo aleado (Figs. 10 y 11); aún y favoreciendo una atmósfera baja en oxígeno por la presencia del nitrógeno, es inevitable una mínima oxidación de las partículas, inherente al proceso de APS.

Los recubrimientos obtenidos se molturaron con molino de bolas, obteniéndose un polvo cuyas características se muestran en las figuras 12 y 13. La figura 12 muestra la morfología de dicho polvo; su distribución granulométrica muestra que el 90 % de las partículas se encuentran por debajo de los 65 µm . Este polvo se pretende estudiar como material inicial en procesos de densificación. En la actualidad, se esta



**Figura 10.** Difractograma del polvo de mezcla proyectado Ni-Ti.

*Figure 10. XRD pattern of the splat quenched Ni-Ti blended powder.*

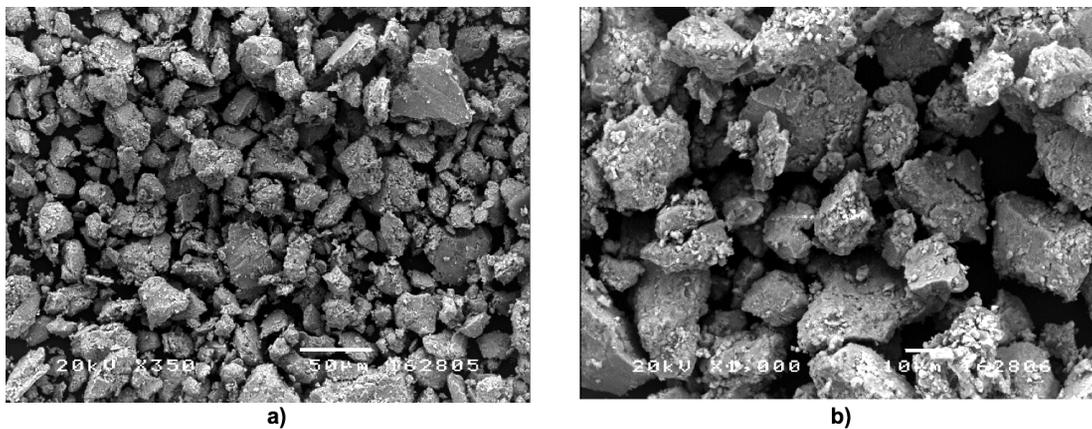


**Figura 11.** Difractograma del polvo aleado una vez proyectado Ni-Ti.

*Figure 11. XRD pattern of the splat quenched Ni-Ti atomised powder.*

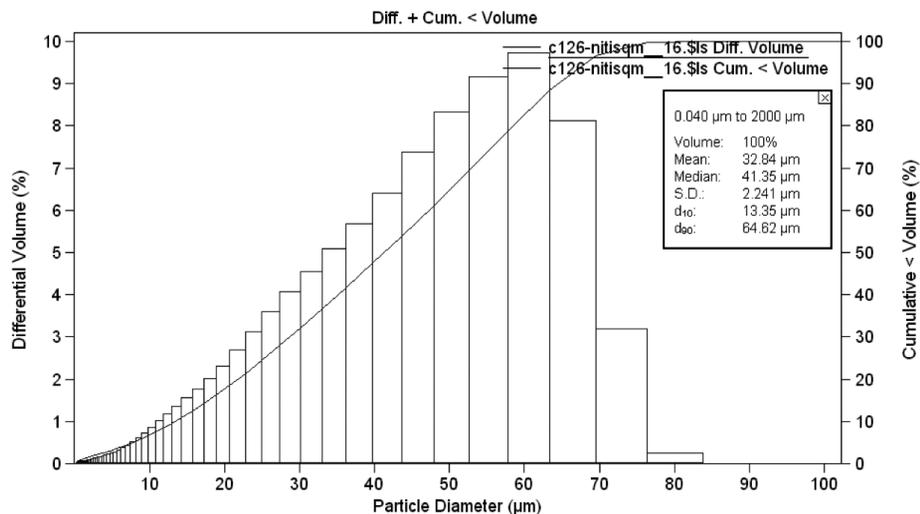
analizando la viabilidad de procesos como HT\_HP, SPS, *dynamic compactation*, etc. Se están llevando a cabo estudios sobre el efecto que esta fase metaestable causa a la estructura final del material denso.

Con el fin de observar la microestructura del recubrimiento proyectado, se partió de un sustrato previamente granallado donde la rugosidad superficial inducida por el choque de un haz de partículas de corindón a alta presión, permite el anclaje mecánico de las partículas de NiTi fundidas. La figura 14 presenta una sección transversal del mismo, mostrándose cierto grado de oxidación y porosidad. Los microanálisis (EDS) indican que las zonas de contraste oscuro, señaladas como EDS 2, en la figura 14, revelan un mayor porcentaje en peso de oxígeno



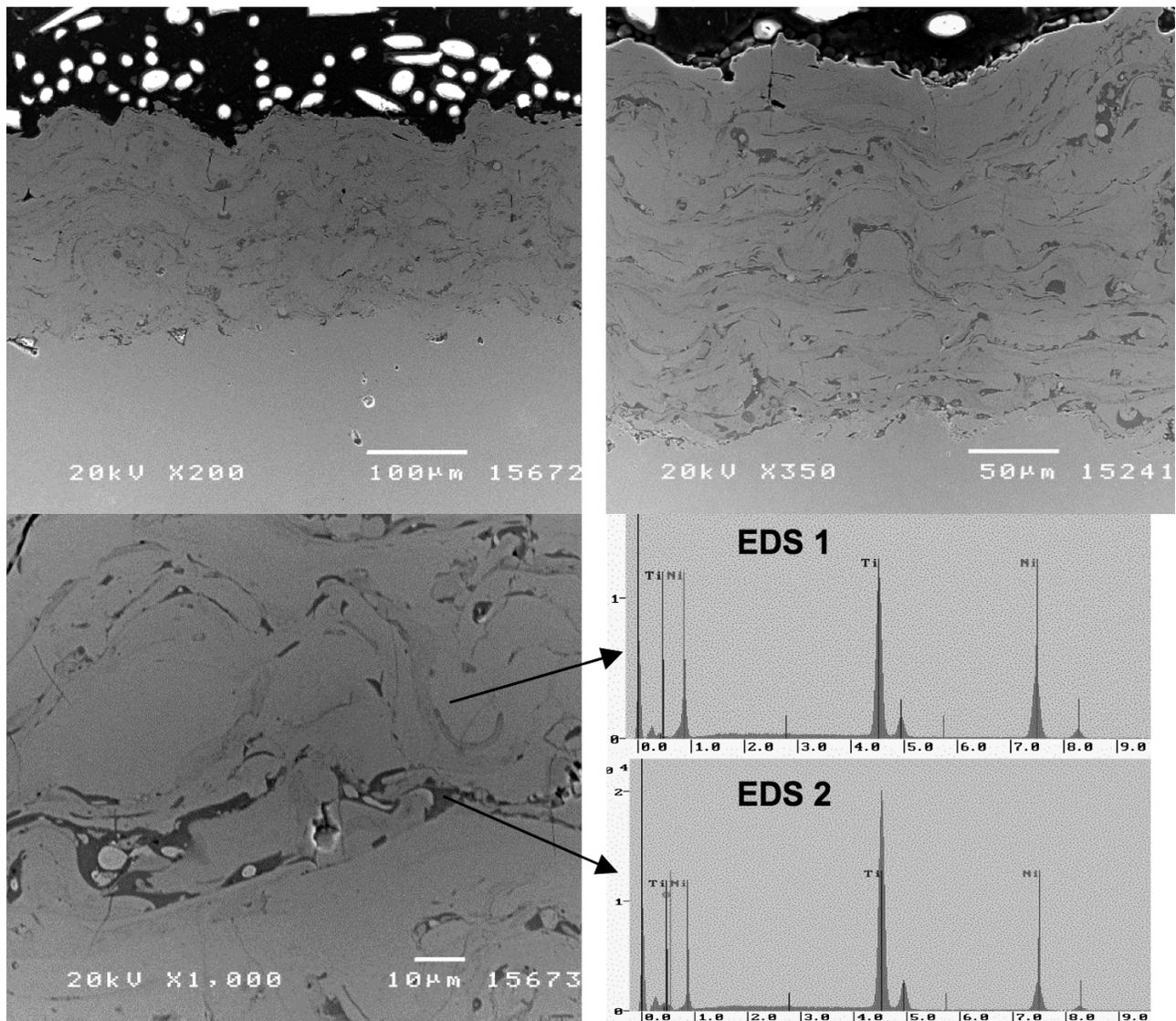
**Figura 12.** Morfología del polvo resultante de la etapa de molturación del recubrimiento obtenido.

*Figure 12. SEM images of the ball-milled splat-quenched powder.*



**Figura 13.** Distribución granulométrica del polvo obtenido de la molturación del recubrimiento.

*Figure 13. Particle size distribution of the ball-milled coating.*



**Figura 14.** Imágenes de la superficie transversal obtenida por microscopía electrónica de barrido del recubrimiento de NiTi refrigerado con N<sub>2</sub>.

*Figure 14. Cross-sectional SEM images of NiTi coating cooled with the N<sub>2</sub> feeders.*

(62,31 % Ti, 24,78 % Ni, 12,90 % O), así como un mayor contenido en titanio, mientras que las zonas de contraste claro marcadas como EDS1 presentan una menor diferencia entre los porcentajes de níquel y titanio y el contenido en oxígeno es inapreciable (46,48 % Ti, 53,52 % Ni wt %).

Respecto a ensayos preliminares de dureza Vickers realizados en dichos recubrimientos, los resultados obtenidos presentan unos valores HVN<sub>100</sub> de 549 ± 43 que, comparados con materiales densos, presentan un aumento aproximado del 45 % (296 y 349 Vickers<sup>[11 y 12]</sup>). Este aumento puede deberse al efecto reforzante por parte del óxido de níquel. De todas maneras, a través de los estudios de microscopía de transmisión, también se pretende profundizar en este tema.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se ha logrado la formación de fase intermetálica NiTi en la proyección del polvo a través del proceso APS + enfriamiento rápido. En el caso del uso del polvo aleado, los resultados muestran mayores contenidos de NiTi y menor grado de oxidación, formándose solamente, en ambos casos, la fase NiO.
- El ensanchamiento y desplazamiento de los picos, mostrado en el difractograma del polvo aleado una vez proyectado, denota un cambio en la estructura de la aleación de NiTi.
- La oxidación, tanto en el polvo como en el

recubrimiento, se ha conseguido minimizar con el uso del sistema de enfriamiento con nitrógeno.

- El recubrimiento del polvo aleado, obtenido bajo las condiciones de proyección adecuadas, presenta una buena homogeneidad con baja porosidad.

## Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Unión Europea por el Proyecto NAMAMET STRP-001470, a la Generalitat de Catalunya por el proyecto 2005-SGR 00310, al proyecto nacional MAT2007-65179 y, por último, al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca concedida a N. Cinca (AP-2004-2453). Asimismo, se agradece a Air Products por su soporte continuado.

## REFERENCIAS

- [1] <http://www2.polito.it/ricerca/namamet/>
- [2] J. CINTAS, F.G. CUEVAS, J.M. MONTES, J.A. RODRÍGUEZ, P. URBAN Y J.M. GALLARDO, *Rev. Metal. Madrid* 43 (2007) 196-208.
- [3] S. DOSTA, I. G. CANO, J. R. MIQUEL Y J. M. GUILMANY, *Proc. 2<sup>nd</sup> Rencontre Internationale de la Projection Thermique*, Lille, Francia, 2005, pp. 302-307.
- [4] B.H. KEAR, J. COLAIZZI, W.E. MAYO Y S.C. LIAO, *Scr. Mater.* 44 (2001) 2.065-2.068.
- [5] J. COLAIZZI, B.H. KEAR, W.E. MAYO, R. SHROPSHIRE, R.W. RIGNEY Y S. BRUNHOUSE, *Proc. Int. Thermal Spray Conf. (ITSC)*, Montreal, Canada, 2.000, pp. 813-820.
- [6] X. ZHOU, V. SHUKLA, W.R. CANNON Y B.H. KEAR, *J. Am. Ceram. Soc.* 86(2003) 1.415-1.420.
- [7] EED-COMETT 87/2/C-2/0863, *The Science And Technology Of Shape Memory Alloys*, Barcelona, 1989, DL: PM-1287/89.
- [8] I. G. CANO, S. DOSTA, J. R. MIQUEL Y J. M. GUILMANY, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9.331-9.335.
- [9] C. KOLLIA, C. PATA, P. VASSILIOU Y V. KASSILOURI, *Rev. Metal. Madrid*, 41 (2005) 227-231.
- [10] I. G. CANO, S. DOSTA, J. R. MIQUEL Y J. M. GUILMANY, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 46 (2007) 123-126.
- [11] P. BROCKHURST Y E. HSU, *Aust. Endod. J.* 24 (1998) 115-119.
- [12] M.A. GARRIDO-MANEIRO, A.J. LÓPEZ-GALISTEO Y J. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 380-383.