

## ANÁLISIS DEL DAÑO POR *FRETTING* EN ALAMBRES DE NITINOL

### ANALYSIS OF NITINOL DAMAGE IN WIRES BY FRETTING

C. E. CALLISAYA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Física, FCyT- Universidad Mayor de San Simón  
Av. Oquendo y Jordán, Cochabamba, Bolivia

S. SORIA<sup>2,3</sup> & H. SOUL<sup>2,3</sup>

<sup>2</sup>División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro  
CNEA - Av. E. Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Argentina &

<sup>3</sup>CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas)  
(Recibido 29 de septiembre de 2016; aceptado 26 de diciembre de 2016)

#### RESUMEN

En este trabajo caracterizamos el daño por *fretting* de los alambres de nitinol y discutimos de qué manera influye en dicho proceso la transformación martensítica característica de estas aleaciones que son ampliamente utilizadas en la industria biomédica por ser materiales super-elásticos. Como resultado de caracterizar esta propiedad se obtuvo el módulo de elasticidad 54 GPa y 30 GPa para las fases de austenita y martensita respectivamente. Para caracterizar el daño por *fretting* se realizó ensayos con carga normal variable y con carga normal constante (P). Para valores de P entre 16 N y 50 N se observó que la disminución de P provoca un incremento del coeficiente de fricción. Para diferentes condiciones de carga normal y un desplazamiento  $\delta = 50 \mu\text{m}$  se observaron los regímenes de MFR para los valores P = 50, 20 N; para estos dos valores de P se halló la formación de fisuras en el límite de la zona de adherencia y deslizamiento (*stick-slip*), con dirección en el sentido del deslizamiento. Al disminuir P aumentó la proporción del área de contacto con deslizamiento lo que llevó a un aumento del desgaste para P = 20 N. Los residuos producidos con ambos tipos de carga fueron de la misma naturaleza, con estructura de  $\text{TiO}_2$  y NiO. Finalmente se observó la influencia de la super-elasticidad del NiTi, que se manifestó en la gráfica de fuerza tangencial vs. desplazamiento, con la existencia de una pendiente adicional que corresponde a la rigidez de transformación martensítica del nitinol.

Código(s) PACS: 62.20.-x — 62.20.D- — 62.20.Qp

*Descriptores:* Propiedades mecánicas de sólidos — Elasticidad — Fricción, tribología y dureza.

#### ABSTRACT

We characterize the damage by fretting in nitinol wires and discuss how the martensitic transformation affects that process, being such transformation typical of these alloys which are widely used in biomedical industry given its super-elasticity. We have obtained an elasticity modulus with values 54 GPa and 30 GPa for the austenite and martensite phases respectively. For the characterization of the fretting damage we carried on tests with a variable normal load and with a normal constant load (P). For values of P between 16 N and 50 N we observed that for lower values of P there was an increment in the friction coefficient. For different load conditions and a displacement  $\delta = 50 \mu\text{m}$  we observed MFR regimes for the values P = 50, 20 N; for these two values of P we found crack formations in the limit of the adherence and displacement zones (*stick-slip*), oriented along the displacement direction. For lower values of P there was an increment in the displacement contact area which yielded an increment of wear for P = 20 N. The debris produced with both types of load had the same structure of  $\text{TiO}_2$  and NiO. We finally observed the influence of the NiTi super-elasticity in the force vs. displacement graph as an additional tilt which corresponds to the stiffness of the martensitic transformation of nitinol.

*Subject headings:* Mechanical properties of solids — Elasticity — Friction, tribology and hardness

\*cynthiaesther26@gmail.com

## 1. INTRODUCCIÓN

El nitinol es la aleación de Niquel y Titanio en proporciones casi equimolares, estas aleaciones son ampliamente utilizadas en la industria biomédica, por ejemplo en la ortodoncia en la fabricación de los *stents*, debido a su buena biocompatibilidad y el comportamiento super-elástico del material a temperaturas cercanas a la del cuerpo humano, lo que le confiere la propiedad de memoria de forma (Qian et al. 2005a). La super-elasticidad se debe a una transformación de fase inducida por tensión mecánica, donde partiendo de una fase denominada austenita se obtiene otra martensita, desarrollándose grandes deformaciones que se recuperan al eliminar la carga.

El fretting se produce cuando entre dos cuerpos en contacto se presenta un movimiento oscilatorio de pequeña amplitud (de 10 a 300  $\mu\text{m}$ ), generalmente asociado a vibraciones no deseadas, el cual puede conllevar al desgaste de los componentes, debido a la remoción de material, o una disminución de la vida a fatiga debido a la iniciación temprana de fisuras (Liu & Hill 2009). En las aplicaciones biomédicas, por la presencia de vibraciones o el efecto de carga cíclicas se presentan micro desplazamientos en los implantes (Kligman et al. 2007).

Si bien el uso de aleaciones de NiTi en la industria médica es extendido, existen aspectos del comportamiento al largo plazo que continúan siendo materia de investigación. En particular, la disminución de la vida a la fatiga [4, 5] y el deterioro en la biocompatibilidad (Racek et al. 2015) debido a la rotura en la capa superficial de óxidos de titanio asociados al daño por fretting. Debido a esto, un estudio sistemático del comportamiento al fretting en NiTi resulta relevante para sus aplicaciones tecnológicas en biomedicina.

En el presente trabajo se realizaron ensayos de fretting entre Nitinol-Nitinol (NiTi-NiTi), en aire a temperatura ambiente. Se caracterizaron las propiedades de super-elasticidad del material y se realizaron ensayos de fretting a carga constante y carga variable.

## 2. MÉTODOS Y MATERIALES

Se utiliza un alambre de nitinol con un diámetro de 1,2 mm. Este es un material super-elástico, con una composición de 50,8% Ni y 49,2% Ti, en porcentaje atómico y presenta una temperatura austenita final ( $A_f$ ) de 10 °C, y fue fabricado por la empresa Memory Metalle (actualmente Memry GmbH).

Los ensayos de ciclado uniaxial superelástico, se realizaron en la máquina de ensayos INSTRON 5567. Se realizó inicialmente el ensayo a una temperatura de 35° C, valor representativo a la temperatura del cuerpo humano. Durante los ensayos se adquirieron valores de desplazamiento del travesaño ( $\Delta x$ ), fuerza (F) tomada con una celda de carga INSTRON de  $\pm 5\text{kN}$ . Adicionalmente, se utilizó un extensómetro de contacto MTS de 25 mm de longitud calibrada, con el fin de medir localmente la deformación en el tramo central de la probeta.

Con la probeta preparada (ver Figura 1.a), se armó el montaje experimental. Luego, se calibró el extensómetro con un tornillo micrométrico. Se adhirió el extensómetro a la probeta en la zona central utilizando bandas elásticas. Se trabajó controlando el desplazamiento del travesaño con una velocidad constante de 0,5mm/min.

El ensayo se realizó en dos etapas; ciclado 1 y 2. En intermedio de ambos ciclados se realizó un tratamiento de térmico, un recocido del Nitinol a 80°C, para liberar tensiones acumuladas y eliminar porciones de martensita. Entonces el ciclado 2 se realiza posterior al tratamiento térmico (Post TT).

Se estudió el daño superficial en el alambre y se evaluó utilizando un microscopio óptico marca Leica Modelo DMRM y mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) con un equipo phillips 515. Se utilizó para determinar la profundidad de los scars un perfilómetro óptico Veeco modelo Wyco NT1100. Las partículas producidas por el desgaste se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy TEM) con Phillips CM200UT. La composición elemental de los *debris*<sup>1</sup> se caracterizó mediante espectroscopia de dispersión de energía (energy dispersive spectroscopy EDS). Para el TEM, los *debris* se disolvieron en hexano y se montaron sobre una grilla de Cu con Formvar/Carbon.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización de la super-elasticidad del Nitinol

En la Figura 2 se muestran las curvas medidas de tensión-deformación del NiTi correspondientes a diferentes ciclos super-elásticos obtenidos. Este exhibe el *plateau* de tensión superior, asociado al paso de austenita a martensita, y en sentido contrario el *plateau* inferior, asociado a la transformación de martensita a austenita. Este proceso de carga y descarga presenta una histéresis. También se puede observar que existe una remanencia en la deformación al final de cada ciclo y una disminución en los niveles de tensión correspondientes a los *plateaus* superior e inferior. Del primer ciclado resulta una deformación residual del 0,5%, acumulada tras los primeros 100 ciclos.

A partir de la curva se puede calcular las constantes elásticas en la fase austenita y martensita, y a partir del primer ciclado los valores son: elasticidad del nitinol en la fase austenita de 54 GPa y en la fase martensita 30 GPa.

### 3.2. Caracterización del daño por fretting de NiTi-NiTi

#### 3.2.1. Resultados carga normal variable

De la Figura 3, la relación entre el deslizamiento de contacto y el deslizamiento impuesto se halla en un rango mayor al 25% durante todo el ensayo, criterio de Zhou et al. (Qian et al. 2005b), entonces

<sup>1</sup> *Debris* del inglés detrito que es el resultado de la descomposición de una masa sólida en partículas

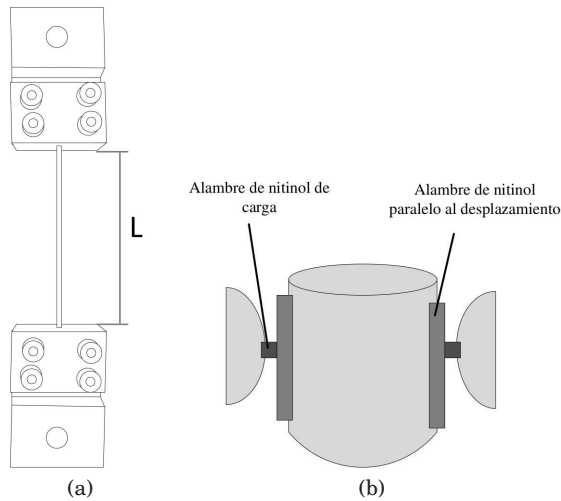


FIG. 1.— Esquema del Nitinol para los procesos experimentales. (a) Probeta para ciclado uniaxial. (b) Muestra para ensayo de fretting.

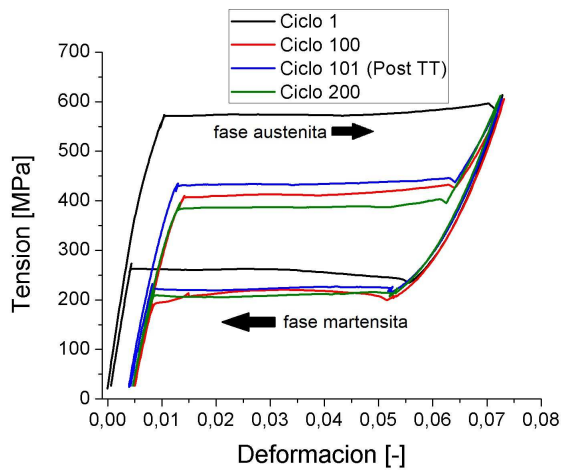


FIG. 2.— Curva de tensión-deformación en la fase austenita y martensita del NiTi

la curva para las condiciones dadas pertenece a un Régimen *Gross-Slip*.

La evolución de la curva a lo largo del ciclado indica que inicialmente hubo deslizamiento entre los alambres por contaminación (Qian et al. 2005a).

De la curva fuerza tangencial-amplitud de desplazamiento, se calculó la rigidez tangencial<sup>2</sup> para diferentes ciclos y como resultado se tiene los valores de la rigidez tangencial a lo largo del ciclado y por otro lado entre el ciclo 6000 y 10000, se observó una pendiente adicional como se ve en la Figura 4, éste pertenece a la rigidez durante la transformación martensítica en el nitinol.

En la Figura 5, se observa que a la caída de carga el coeficiente de fricción va aumentando, a lo largo del ciclado.

Por SEM se observó oxidación y volumen removido del material (ver Figura 6.a), se analizó para diferentes zonas de daño y los scars<sup>3</sup> mediante EDS (ver

<sup>2</sup> La rigidez es igual a la pendiente de la región lineal.

<sup>3</sup> Scars del inglés cicatriz que es la marca superficial del daño,

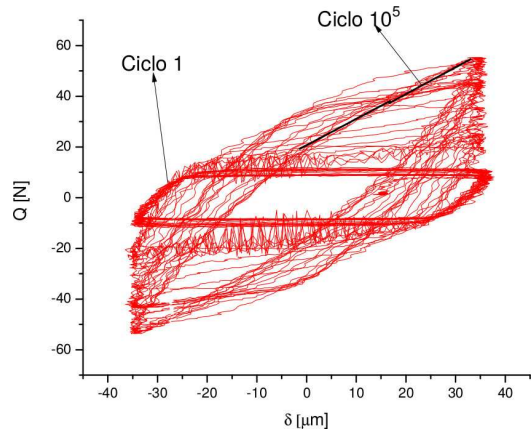


FIG. 3.— Curva de fuerza tangencial-amplitud de desplazamiento, para el Regimen *gross slip*

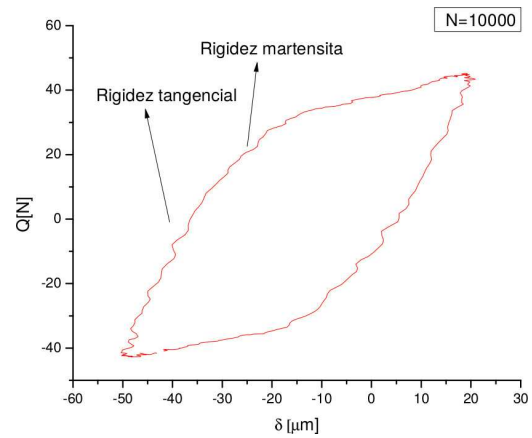


FIG. 4.— Curva de fuerza tangencial-amplitud de desplazamiento, en el ciclo número 10000

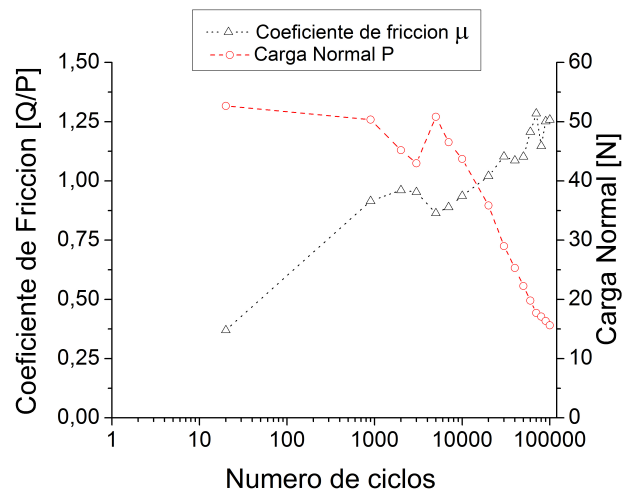


FIG. 5.— Evolución del coeficiente de fricción y la carga normal con el número de ciclos

capaz de generar fisuras en el área de contacto.

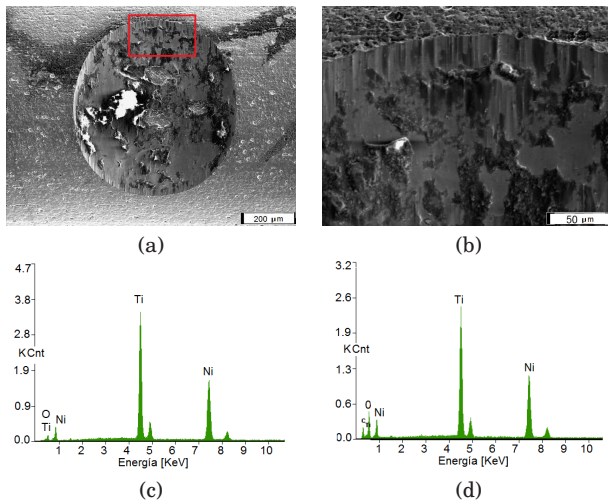


FIG. 6.— Morfología del material por SEM para carga normal variable. (a) Daño vista frontal. (b) Parte superior del daño. (c) EDS de la superficie sin *scar*. (d) EDS de una zona del *scar*.

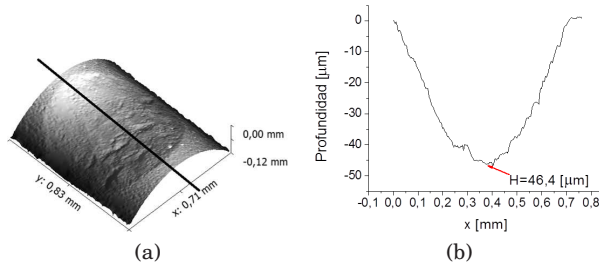


FIG. 7.— Topografía por perfilometría óptica.

Figura 6 c y d), en el cual se evidenció la existencia de oxígeno en las zonas más oscuras y claras, que se corresponderían con capas de óxidos. Se puede apreciar que los óxidos tienden a acumularse en una cierta dirección que es la del deslizamiento impuesto.

A partir de la imagen se pudo calcular el radio del daño por desgaste y mediante la fórmula de cilindros cruzados de Warburton (Warburton & Bradford 1986), se calculó la profundidad y el volumen de desgaste,  $108 \mu\text{m}$  y  $21 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ , respectivamente.

Mediante perfilometría óptica, se observó el daño y se midió la profundidad del desgaste (ver la Figura 7 a y b); tomando un valor de  $46,4 \mu\text{m}$ . Considerando una carga normal promedio en el ensayo de 36 N se calculó la constante de desgaste según el modelo de Archard la cual tiene un valor de  $4,6 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$ .

Se debe notar que la medida de la profundidad del scar por SEM y perfilometría óptica difieren, siendo sobrestimado el valor de la profundidad por los modelos teóricos.

Los *debris* fueron analizados mediante TEM, a partir de la técnica de campo claro y oscuro (ver Figura 8 a y b) y a su vez se obtuvieron los patrones de difracción de electrones, de los *debris*. Mediante campo oscuro se pudo observar que si bien los *debris* poseen tamaños del orden de los cientos de nanómetros, están compuestos por partículas con tamaños entre 5-20 nm, las cuales se presentan claras en la Figura 8 b. A partir de los patrones

de difracción de electrones, como se esperaba por el SEM, se verificó la existencia de óxidos. De la Figura 8.c, se halló que las mismas estaban compuestas por  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.2. Comportamiento a carga constante en MFR

De la Figura 9 a y b, se puede observar un cambio en las Curvas Q- $\delta$  de la condición de *Gross Slip a Partial Slip* para una carga normal constante de 50 y 20 N, lo que determinó un *Mixed Fretting Regime MFR*.

Por SEM se observa que pertenece a un MFR debido a la presencia de una región central de *Stick*, la cual disminuye su área al bajar la carga. También se observó la presencia de fisuras y material removido (ver Figura 10.a). En particular, el volumen de material removido aumentó al disminuir la carga normal, aumentando el desgaste.

Por perfilometría óptica, si bien ambos ensayos pertenecen a un mismo régimen, se observa claramente que aumenta la profundidad y el diámetro del *scar* al bajar la carga.

De la Figura 10.d a una carga de 20 N, se observó el daño por desgaste y se midió la profundidad del desgaste promedio (ver la Figura 11 c y d); tomando un valor de  $11,28 \mu\text{m}$ . Considerando una carga normal en el ensayo de 20 N se calculó la constante de desgaste según el modelo de Archard la cual tiene un valor de  $5,99 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ .

A la presencia de desgaste para la carga normal de 20 N, se logró recoger los *debris* (caso contrario para  $P=50 \text{ N}$ ), para un análisis mediante TEM y se obtuvo los mismos resultados que en el caso de carga variable. Los *debris* de los alambres de Nitinol estaban compuestos por  $\text{NiO}$  y  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.3. Comportamiento de la carga constante en GSR

A partir de la curva Q- $\delta$  de este ensayo y por el criterio de Zhou et al. (Qian et al. 2005b), estas curvas para las condiciones dadas pertenece a un Régimen *Gross-Slip*.

La evolución de la curva a lo largo del ciclado indica que inicialmente hubo deslizamiento entre los alambres por contaminación (Qian et al. 2005a).

Por SEM se observó oxidación y desgaste o volumen removido del material (ver Figura 13.a). En la Figura 13.b se realizaron EDS en diferentes zonas oscuras y claras (ver Figura 13 c), que se corresponderían con capas de óxidos. Se puede apreciar que los óxidos tienden a acumularse en una cierta dirección que es la del deslizamiento impuesto.

A partir de la imagen se pudo calcular el radio del daño por desgaste y mediante la fórmula de cilindros cruzados de Warburton [8], se calculó la profundidad y el volumen de desgaste,  $57,6 \mu\text{m}$  y  $6,2 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ , respectivamente.

Mediante perfilometría óptica, se observó el daño y se midió la profundidad del desgaste (ver la Figura 14 a y b); tomando un valor de  $15,65 \mu\text{m}$ . Considerando una carga normal de 10 N se calculó la constante de desgaste según el modelo de Archard la cual tiene un valor de  $3,1 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$ .

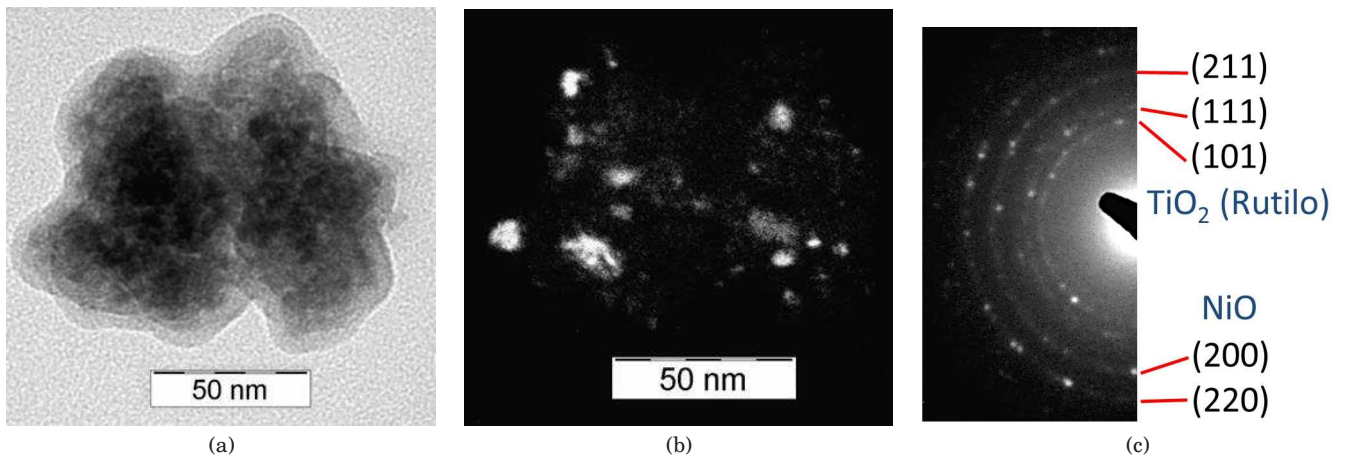


FIG. 8.— Morfología de los *debris* y difracción de las partículas

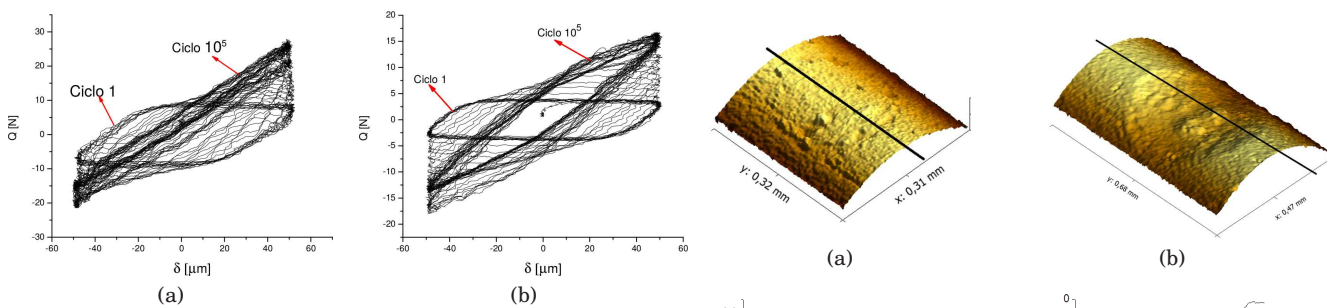


FIG. 9.— Curvas de fuerza tangencial-amplitud de desplazamiento, para el Régimen *Mixed Fretting*. (a) Para una carga Normal de 50 N. (b) Para una carga Normal de 20 N.

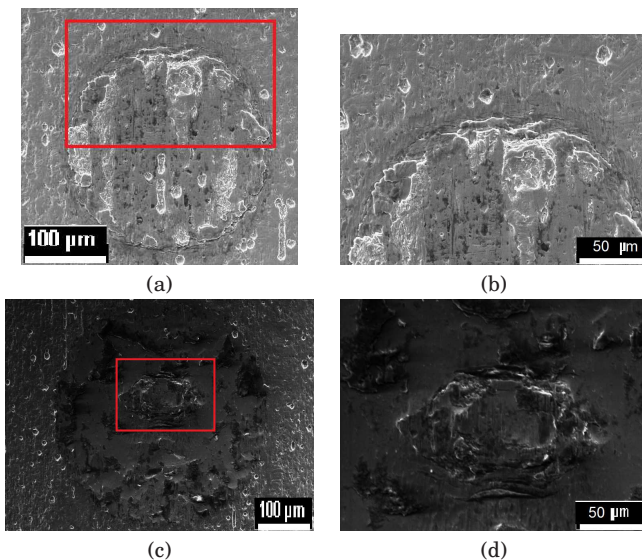


FIG. 10.— Morfología del material por SEM.

Se debe notar que la medida de la profundidad del scar por SEM y perfilometría óptica difieren, siendo sobrestimado el valor de la profundidad por los modelos teóricos.

#### 4. CONCLUSIONES

Se estudió el daño por fretting en alambres de nitinol. Se caracterizó la propiedades del material

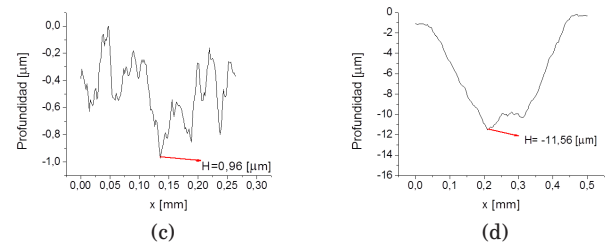


FIG. 11.— Morfología del material por perfilometría óptica.

hallando el módulo de elasticidad para las fases de austenita y martensita, 54 GPa y 30 GPa, respectivamente.

En fretting con carga normal variable entre 50 y 16 N, se observó un daño por desgaste y oxidación del material. Con carga normal variable se observó que con disminución de la carga  $P$  aumenta el coeficiente de fricción.

Para diferentes condiciones de carga normal  $P$  y  $\delta = 50 \mu\text{m}$  se observaron los regímenes de MFR ( $P=50, 20 \text{ N}$ ), para ambas cargas se halló la formación de fisuras en el límite de la zona de adherencia y deslizamiento (stick-slip), con dirección en sentido del deslizamiento. Al disminuir la carga, aumentó la proporción del área de contacto con deslizamiento lo que llevó a un aumento del desgaste para 20 N de carga.

Los *debris* producidos con carga normal variable y carga constante fueron de la misma naturaleza, con estructura de  $\text{TiO}_2$  y NiO.

En el estudio del daño por fretting, se observó la influencia de la super-elasticidad del NiTi, que se manifestó en la gráfica de fuerza tangencial-

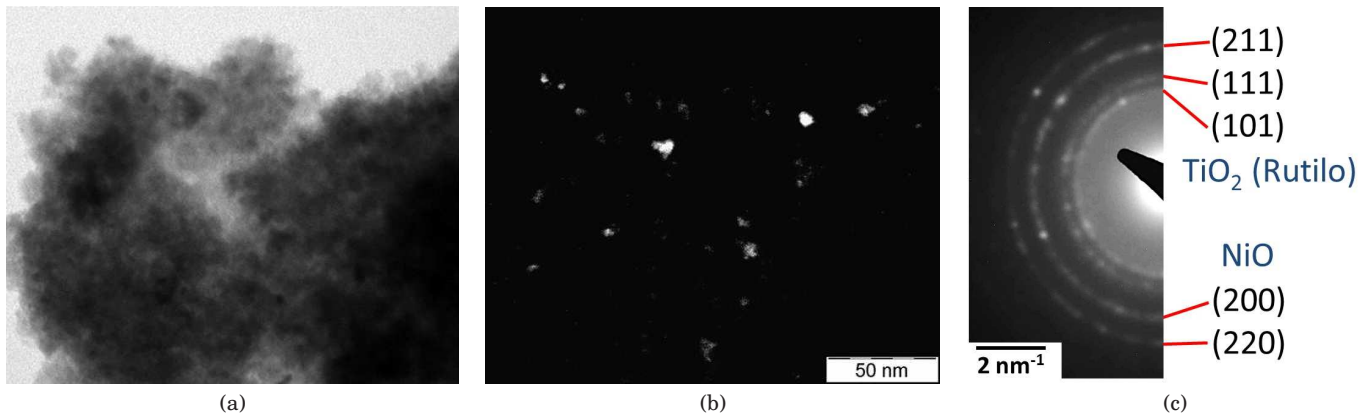


FIG. 12.— Morfología de los *debris* y difracción de las partículas.

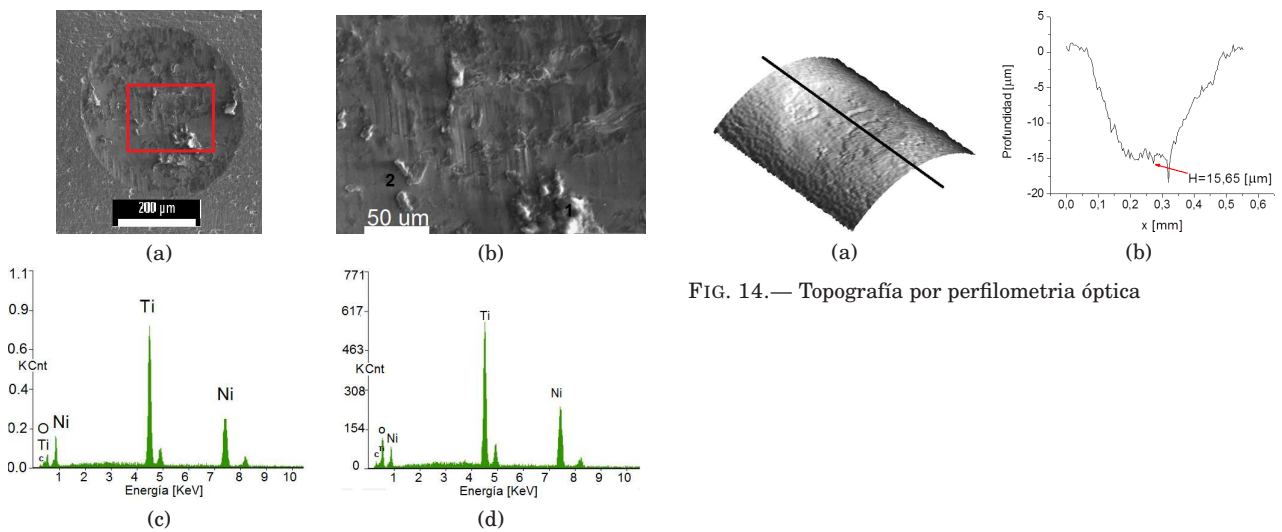


FIG. 14.— Topografía por perfilometría óptica

FIG. 13.— Morfología del material por SEM. (a) Daño vista frontal. (b) Parte superior del daño. (c) EDS de la superficie sin *scar* 2. (d) EDS de una zona del *scar* 1.

desplazamiento, con la existencia de una pendiente adicional correspondiente a la rigidez de transformación martensítica del nitinol.

#### REFERENCIAS

Kligman M., Furman B. D., Padgett D. E. & Wright T. M. (2007), *The Journal of Arthroplasty* **22**, 258  
 Liu K. K. & Hill M. R. (2009), *Tribology International* **42**, 1250  
 Qian L. M., Sun Q. P. & Zhou Z. R. (2005a), *Tribology Letters* **18**, 463

Qian L. M., Zhou Z. R. & Sun Q. P. (2005b), *Wear* **259**, 309  
 Racek J. et al. (2015), *Materials Today Proc.* **2**, 965  
 Warwurton J. & Bradford R. (1986), *Wear* **113**, 331