

F. BOCCIO
 A. MEMBRIVE*
 M. V. ALFONSO
 J. LL. TAMARIT**
 A. CAMPOS
 E. SOLANO
 F. J. GIL*

Grupo de investigación en Ortodoncia.
 Facultad de Odontología. Universidad
 de Sevilla.

*CREB. Departamento de Ciencias de los
 Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

**Departamento Física e Ingeniería Nuclear.
 ETSFIB. Universidad Politécnica
 de Cataluña.

Optimización superficial de alambres de ortodoncia de Ni-Ti superelástico mediante nitruración gaseosa.

Parte I: caracterización de las temperaturas de transformación y de la superelasticidad

Surface optimization of superelastic Ni-Ti orthodontic wires by gaseous nitration.

Part I: characterization of transformation and superelasticity temperatures

Resumen

Uno de los problemas más importantes en Ortodoncia es la falta de deslizamiento de los alambres de Ortodoncia sobre el bracket, impidiendo una buena terapia para la corrección de las posiciones dentales. Se han cambiado diseños y materiales de los brackets, pero no se ha trabajado con los alambres. Este estudio muestra la nitruración gaseosa como un eficaz método de mejora del deslizamiento de los alambres ortodóncicos de Ni-Ti superelástico (composiciones cercanas a la equiatómica) respecto al bracket, principal inconveniente de estas aleaciones en la aplicación ortodóncica. Se comprobó el efecto que la nitruración tiene sobre la formación de fase martensítica inducida por tensión, y por lo tanto en las propiedades superelásticas con ayuda de ensayos a tracción a 20 y 37° C, así como con calorimetrías DSC que permiten la determinación de las cuatro temperaturas características de la transformación martensítica termoelástica: A_S , M_S , A_F y M_F . Se observó un acusado descenso de las temperaturas de transformación en muestras templadas en agua, mientras que muestras dejadas enfriar en horno mostraron un descenso más moderado. Estas últimas presentaron superelasticidad en un rango de temperaturas ligeramente distinto al del material de partida.

Palabras clave: Superelasticidad. Ni-Ti. Nitruración.

Summary

One of the most important problems in Orthodontics is the lack of slipping between the wires on the bracket, avoiding the good therapy for the teeth correction. Several designs and materials have been tested for the brackets, but there are not works with the archwires. In this paper, the improvement of the slipping properties between the Ni-Ti superelastic orthodontic archwires and the brackets has been shown by the nitrogen diffusion treatment. The high value of the friction coefficient is the main problem for the use of these archwires in orthodontics. The effect of the titanium nitride coating on the stress induced martensitic transformation, on the superelastic properties, and the transformation temperatures has been studied. An important decrease of the transformation temperatures A_S , M_S , A_F y M_F for the samples quenched in water after the heat treatment has been observed. This decrease is lower when the samples are cooled on the furnace and the samples, in this case the Ni-Ti archwires present superelastic properties.

Key words: Superelasticity. Ni-Ti. Nitrogen Diffusion treatment.

Correspondencia:

Prof. Dr. F. J. GIL MUR. Dpto. de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. ETS de Ingeniería Industrial. Universidad Politécnica de Cataluña. Avda. Diagonal, 647. 08028 Barcelona.

Introducción

El desarrollo de nuevas aleaciones ha contribuido de manera muy significativa a la evolución de los tratamientos odontológicos. Los materiales tradicionalmente empleados como el Au, acero inoxidable o Co-Cr-Ni han dado paso a una nueva generación de aleaciones con unas excelentes características de tenacidad y de recuperación frente a grandes alargamientos. Estas nuevas aleaciones metálicas tales como aleaciones de Ti- β (Ti-Mo) o el Ni-Ti martensítico trabajado en frío ofrecen grandes ventajas en la mecanoterapia ortodóncica. Sin embargo, el material que ofrece unas propiedades más adecuadas es el Ni-Ti superelástico¹, precisamente porque su superelasticidad transformacional (en la que se induce una transformación martensítica al cargar y la retransformación al descargar) le permite aplicar unas tensiones moderadas al periodonto, sobrellevando, sin embargo, deformaciones relativamente grandes. Es pues un material con una recuperación (*springback*) excelente y con una muy baja rigidez. Esto es de vital importancia en ortodoncia, ya que las fuerzas de baja intensidad mantenidas de manera continua son las que han demostrado una mayor efectividad y un menor período de tratamiento en la corrección de maloclusiones dentales.

Sin embargo, los arcos ortodóncicos de Ni-Ti comercializados actualmente presentan unas malas propiedades de deslizamiento respecto a su elemento de guiado (el *bracket*). Este inconveniente malbarata las excelentes propiedades de estas aleaciones, a las que hay que sumar su biocompatibilidad⁶. La deformación plástica superficial y la elevada fricción con el *bracket* pueden hacer inútiles los esfuerzos de un determinado arco e incluso provocar movimientos dentarios no deseados.

Por otro lado, cabe destacar que la adición controlada de Cu al Ni-Ti aumenta la estabilidad de las temperaturas de transformación frente a pequeñas variaciones de composición química y reduce la histéresis térmica (pequeños inconvenientes ambos de las aleaciones Ni-Ti superelásticas en su uso en ortodoncia), proporcionando un sistema de fuerzas más adecuado al tratamiento ortodóncico y mejorando la formabilidad y las propiedades de deslizamiento. No obstante, la mejora en las propiedades tribológicas de estas aleaciones es muy insuficiente y tampoco llega a mínimos deseables desde el punto de vista del contacto arco-*bracket* (aunque gracias a las otras ventajas la utilización de los arcos de Ni-Ti-Cu ha aumentado recientemente). Baste como prueba de la importancia de este problema en el tratamiento ortodóncico el hecho que ya existan soluciones al problema enfocadas desde el otro punto de vista, el *bracket*, del que se emplean construcciones llamadas superdeslizantes, aunque con un costo muy elevado.

El objetivo del presente trabajo es el estudio del mantenimiento de las propiedades de superelasticidad transformacional y el rango de temperaturas a la que

opera, controlado por las temperaturas de transformación martensítica termoelástica, después de tratar del Ni-Ti superelástico mediante nitruración gaseosa. Este tratamiento se aplica para lograr la optimización superficial perseguida en el Ni-Ti, ya que se ha preferido partir de estas aleaciones, más blandas que las de Ni-Ti-Cu.

Frente a las muchas alternativas de tratamientos de optimización superficial, se ha confiado en un tratamiento termoquímico superficial de nitruración gaseosa, principalmente por su sencillez y economía (sobre todo frente a la alternativa de los *brackets* superdeslizantes) combinados con una nada desdeñable funcionalidad probada ya en otras aleaciones de uso médico⁵, en las que se mejoró considerablemente las propiedades deslizantes y el desgaste. En la literatura existen antecedentes de otros tratamientos superficiales del Ni-Ti^{4,7-9}. Los más interesantes en la aplicación ortodóncica son los de implantación de iones nitrógeno y el *shot peening*, basados en una amorfización, que han demostrado mantener intactas las propiedades de memoria de forma⁴. Sin embargo, no se alcanzan valores de microdureza más allá de 500HV. Se ha planteado la difusión por nitruración gaseosa^{2,3}, pero este último estudio se concentra en un rango de composiciones cuyo comportamiento se aleja mucho de la superelasticidad, la cual se presenta en composiciones cercanas a la equiatómica.

Las temperaturas de transformación martensítica termoelástica controlan en gran medida la superelasticidad y conviene saber que el Ni-Ti superelástico es una aleación capaz de transitar a distintas fases en función de la temperatura y tensión. Enfriando, y a una tensión nula, se llega a una temperatura M_S donde se inicia la transformación de la fase austenítica en martensítica, hasta que a la temperatura M_F acaba dicha transformación. En sentido contrario, calentando y a tensión nula, se da la retransformación de martensita en austenita, definida por las temperaturas de A_S y A_F que definen su inicio y fin respectivamente. Si, en cambio, la temperatura es constante y situada en un rango apropiado, y se carga el material, se llega una tensión tal que la martensita es inducida por tensión a partir de austenita. Al descargar, se llega a una tensión donde la martensita retransforma y el alargamiento que había sido absorbido por el cambio de fase se invierte, con lo que la recuperación es idealmente total. Este último efecto es el fundamento del efecto superelástico. La determinación de las cuatro temperaturas características de la transformación martensítica y de la retransformación se hace necesaria para la estimación del rango de temperatura en el que puede existir la superelasticidad (la comprobación definitiva son los ensayos tensión-deformación a una temperatura dada). La superelasticidad sólo puede existir entre A_S y M_D (M_D es la temperatura más alta en la que puede inducirse martensita por tensión; por encima de M_D , después de una zona elástica la deformación se dará gracias a la generación y movimiento de dislocaciones de la austenita)⁴⁻⁶.

Material y metodología experimental

El material empleado fue Ni-Ti superelástico (44,1% en peso Ti) en forma de arcos de ortodoncia comerciales de sección circular (diámetro 0.018"), suministrados por la firma ORMCO®. En la figura 1 se muestra su comportamiento superelástico a la temperatura de 37° C, y en la tabla I se recogen los promedios de distintas mediciones de las temperaturas características de la transformación martensítica. Obsérvese que a 37° C, temperatura de servicio del material, éste presenta una fase ausenítica.

Las nitruraciones gaseosas se realizaron sin previa preparación de la muestra, tal y como llega el material al ortodontista. Se empleó un horno tubular alimentado por nitrógeno gaseoso de alta pureza, con un flujo circulante y aproximadamente constante, suficiente como para evitar la contaminación de la atmósfera interior. Previamente a cualquier nitruración, la naveta cerámica portamuestras fue calentada para eliminar posibles presencias de vapor de agua y se mantuvo un flujo de nitrógeno de 1 l/min, para asegurar la expulsión del aire en el interior del tubo. Una vez transcurrido el tiempo de nitruración, se procedió según dos métodos:

1) Extracción de la muestra bajo un elevado flujo circulante de N₂ para evitar la oxidación, e inmediatamente temple en agua a 20° C.

2) Enfriamiento en horno, siempre en atmósfera de N₂, circulando el flujo imprescindible para evitar la oxidación.

Se nitruró a tres temperaturas: 800, 900 y 1.000° C (superiores a la de recristalización, situada alrededor de 700° C) tanto para las muestras templadas como para las dejadas enfriar en el horno. La otra variable controladora del proceso, el tiempo de nitruración, se fijó en 15, 30, 45 y 60 minutos para las muestras templadas en agua. Para las muestras dejadas enfriar en

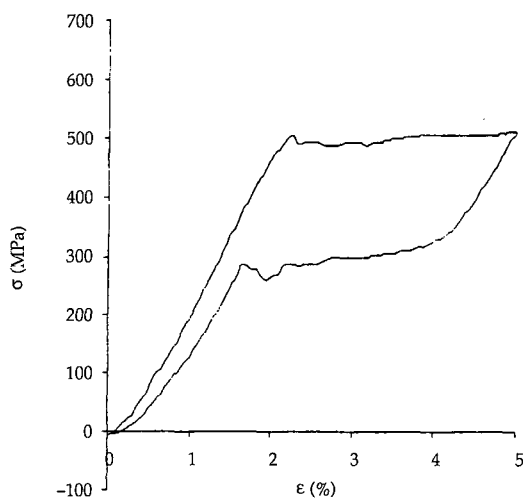


FIG. 1.—Ensayos σ/ϵ a tracción a 37° C del material en estado de recepción.

Tabla I. Temperaturas características de transformación del material de partida

Temperaturas de transformación (°C)			
M _S	M _F	A _S	A _F
29	-9,5	-8,5	33

horno se emplearon tiempos de 3, 5, 10 y 20 minutos, teniendo en cuenta que el tiempo efectivo de nitruración es mayor ya que mientras se enfrían, las muestras siguen en atmósfera de nitrógeno.

Es importante mencionar que las nitruraciones fueron replicadas un mínimo de dos veces, de manera que una de ellas se destinó al DSC y otra a los ensayos mecánicos de tracción. Por las estables características de control del proceso (tiempo, temperatura, y en menor medida, el flujo de nitruración), los autores no creemos que se haya introducido sesgo o confusión alguna al comparar distintas propiedades de un mismo caso a partir de dos réplicas distintas.

Se realizaron análisis calorimétricos DSC (*Differential scanning calorimetry*) para la obtención de las temperaturas de transformación tanto de las muestras tratadas como del material en estado de recepción. El equipo empleado fue un *Universal TA 2920 MDSC*, y la velocidad de enfriamiento/calentamiento empleada de 2° C/min en un rango de -50° C a +50° C.

El arco ortodóncico trabaja sobre todo a flexión, en menor medida a torsión y esfuerzo axial. Sin embargo, se efectuaron ensayos tensión-deformación a tracción tanto a temperatura ambiente de 20° C como a la temperatura corporal de 37° C. A modo comparativo el ensayo de tracción es perfectamente válido y permite caracterizar perfectamente la superelasticidad transformacional. El equipo empleado fue una máquina electromecánica MTS-ADAMEL LHOMARGY, con el alambre fijado a una longitud de 20 mm y una velocidad de mordazas de 1 mm/min. Se cargó hasta un alargamiento del 5% y se descargó. En los ensayos a temperatura corporal se lograron los 37° C calentando con flujo de aire caliente una cámara aislante situada entre mordazas y controlando la temperatura del alambre con un termopar.

Resultados experimentales y discusión

Para las muestras templadas en agua, las medidas calorimétricas mostraron un acusado descenso de las cuatro temperaturas de transformación respecto al material en estado de recepción (Fig. 2). Es sabido que a composiciones más pobres en Ti corresponden temperaturas de transformación más bajas. Por lo tanto, pudiera explicarse este descenso como resultado de la formación de nitruros (inevitablemente también de

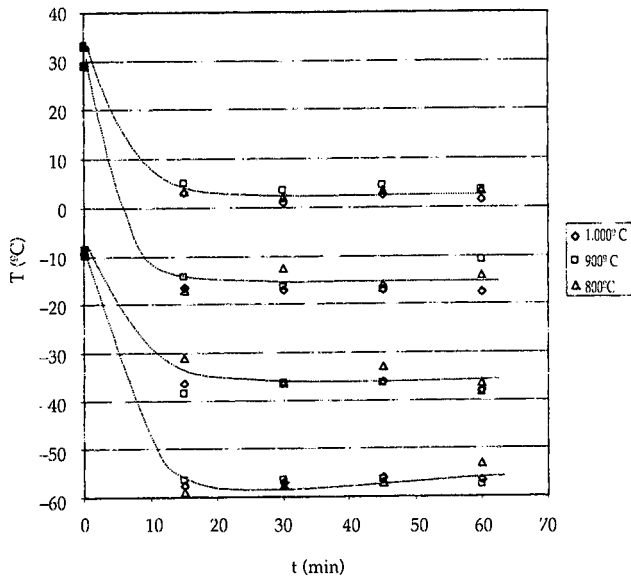


FIG. 2.—Temperaturas de transformación para las muestras templadas en agua, en función de los distintos tiempos y temperaturas de nitruración.

óxidos u oxinitruros) de titanio, pero en cualquier caso, con un tratamiento de sólo 15 minutos se habría saturado la capacidad reactiva del titanio, ya que A_S , M_S , A_F y M_F (todas ellas extremadamente sensibles a la composición) no variaron significativamente para tiempos de tratamiento mayores (Fig. 2).

Como ya se verá más adelante, las muestras tratadas y dejadas enfriar en horno no presentaron un descenso tan drástico de las temperaturas de transformación. En consecuencia, el descenso podría ser atribuido, además de pequeños cambios en la composición química, a la formación de vacantes creadas a las altas temperaturas del tratamiento. El temple no permitiría que otros átomos llenasen los huecos en la red debido a la alta velocidad de enfriamiento. Por un lado, las vacantes favorecen la primera etapa de la transformación, un movimiento de cizalladura combinado con el movimiento por vacantes. En la segunda y última etapa, la martensita termoelástica del Ni-Ti superelástico se forma en un proceso de acomodación por maclado, que forma placas de martensita acomodada colindante con la fase β (o austenita) matriz. Pero si la fase austenita presenta una gran densidad de vacantes, la intercara con las placas martensíticas seguramente tendrá grandes dificultades en avanzar. Parece ser que un gran número de vacantes anclan la transformación¹.

Los ensayos de tracción a temperatura ambiente y a 37°C de las muestras templadas en agua no mostraron en ningún caso superelasticidad, lo que de acuerdo con los resultados del DSC es lógico (Fig. 3); a mayor tiempo y temperatura de nitruración, más acusado es el comportamiento frágil y sólo en los casos menos severos se pudo apreciar una deformación plástica hasta el 5% de alargamiento sin llegar a rotura.

Para las muestras dejadas enfriar en horno, las medidas calorimétricas DSC mostraron un descenso más moderado de las cuatro temperaturas de transforma-

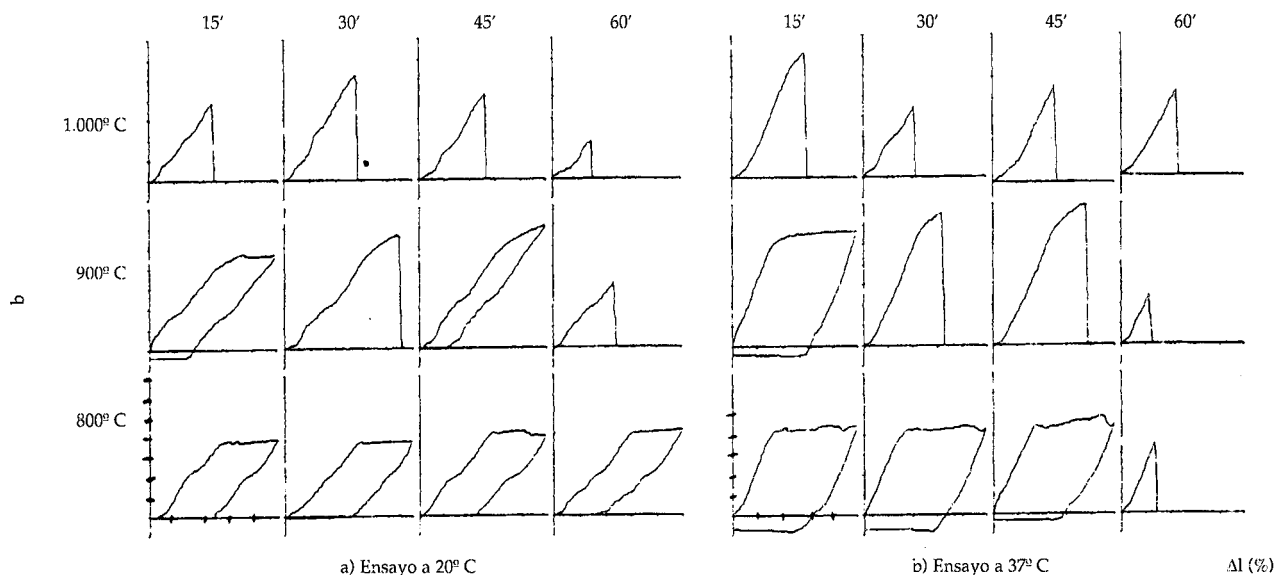


FIG. 3.—Ensayos de tracción de las muestras templadas en agua. Las divisiones en los ejes representan 100 MPa para la tensión y un 1% para el alargamiento.

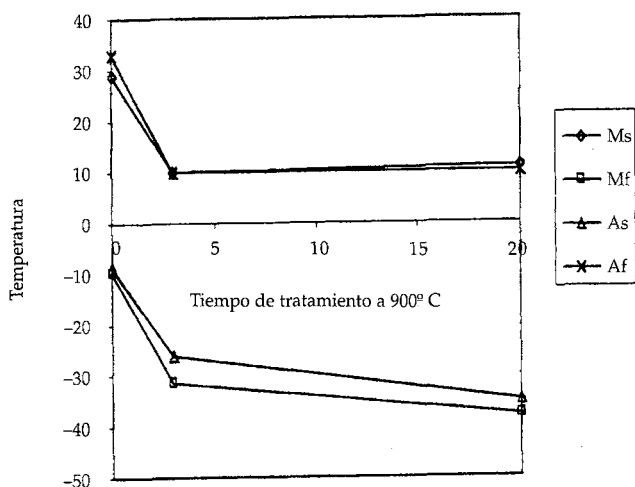


FIG. 4.—Temperaturas de transformación para las muestras dejadas enfriar en horno, en función de los distintos tiempos.

ción, como puede observarse en la figura 4 para las tratadas a 900°C. Igualmente, pudiera explicarse este descenso como resultante de la formación de nitruros (inevitablemente también de óxidos u oxinitruros) de titanio. Entonces la composición química del material variaría, lo que justificaría el descenso de las temperaturas de transformación por muy pequeño que fuese el empobrecimiento en titanio. Pudiera pensarse que, ya que aquí no se da el anclaje de la transformación martensítica por la permanencia de vacantes,

el descenso debería ser aún más leve. No obstante, es probable que por la característica del método de dejar enfriar las muestras en el horno las posibilidades de una pequeña oxidación aumenten, y por lo tanto el empobrecimiento en titanio sea mayor, con lo que se tiene otro motivo que acusa el descenso de las temperaturas de transformación.

Los ensayos de tracción en las muestras dejadas enfriar en horno muestran para la temperatura de servicio de 37°C un comportamiento superelástico con tensiones de transformación y retransformación muy bajas (Fig. 5). Este comportamiento se da en todos los casos, lo que tiene que ser debido al empobrecimiento en Ti que la nitruración ha provocado. O sea, además de la difusión de nitrógeno intersticial, se han formado nitruros de titanio en la superficie más exterior. Al bajar las temperaturas de transformación también descienden las tensiones de transformación. Los ensayos a tracción y a temperatura ambiente de 20°C de las muestras dejadas enfriar en horno (Fig. 5), muestran también superelasticidad en todos los casos.

Para estos últimos casos, será interesante estudiar el grado de mantenimiento de las propiedades superelásticas en función de la severidad de la nitruración. Para ello, nos es útil la comparación de la deformación permanente al descargar ϵ_p , que nos da una medida de la martensita que no retransforma y de la amplitud de la zona afectada por la nitruración que no será susceptible de experimentar superelasticidad (Fig. 6). Como era lógico esperar, puede observarse la tendencia a una mayor deformación residual a medida que aumenta la severidad del temple.

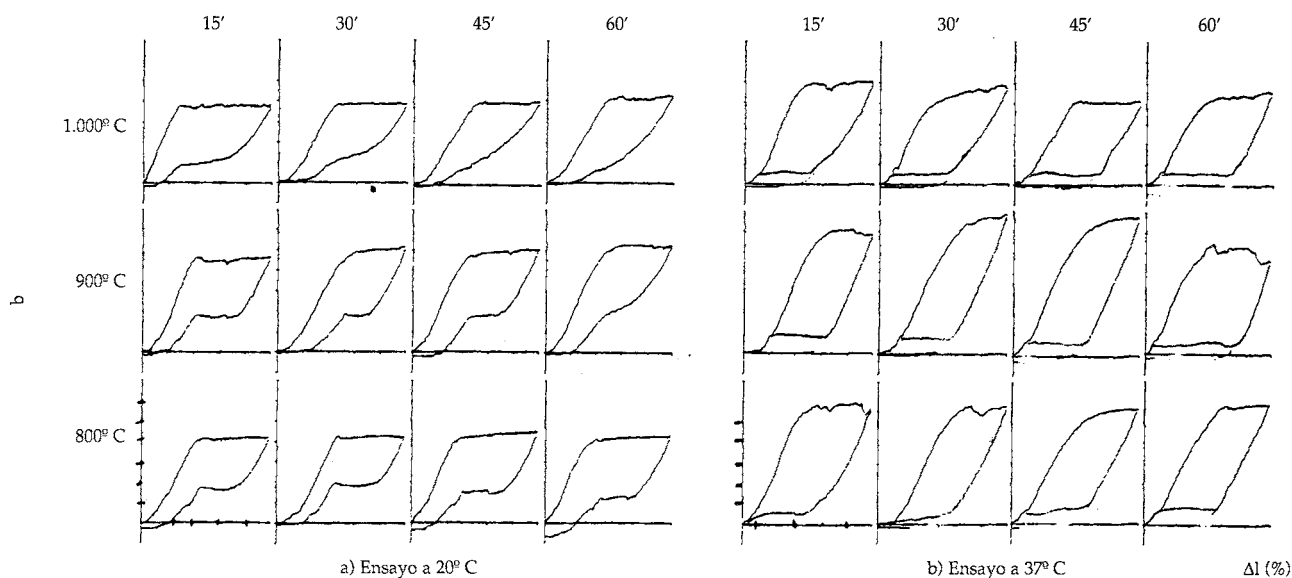


FIG. 5.—Ensayos de tracción de las muestras dejadas enfriar en horno. Las divisiones en los ejes representan 100 MPa para la tensión y un 1% para el alargamiento.

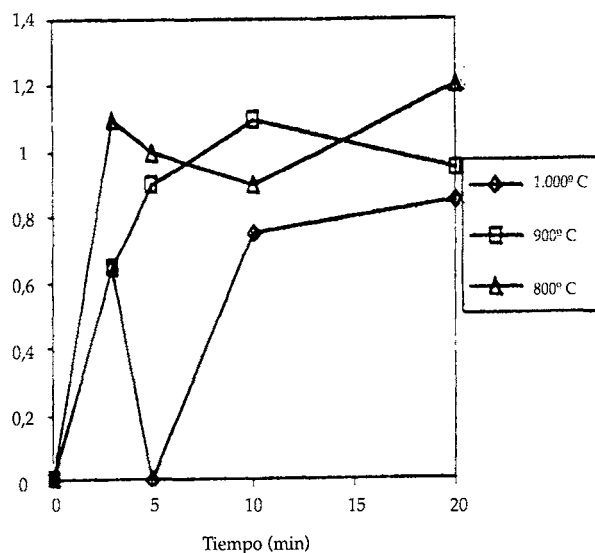


FIG. 6.—Deformación permanente en los ensayos de tracción a 20° C de las muestras dejadas enfriar en horno en función del tiempo y temperatura de nitruración.

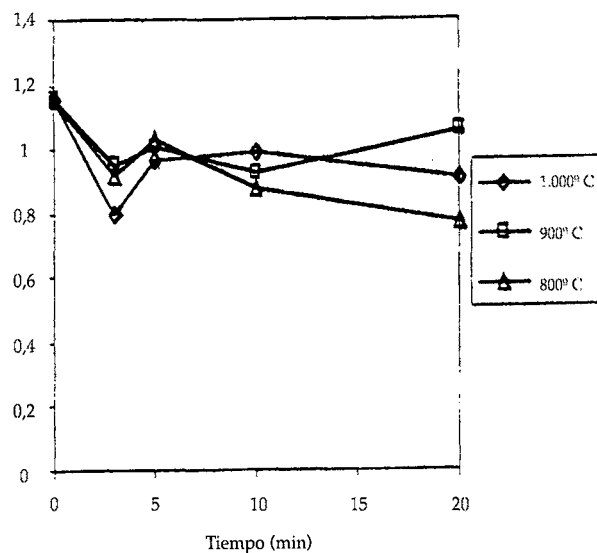


FIG. 7.—Rendimiento elástico en los ensayos de tracción a 20° C de las muestras dejadas enfriar en horno en función del tiempo y temperatura de nitruración.

En una aplicación superelástica, el rendimiento elástico η_e puede ser entendido como el porcentaje de energía elástica recuperada en la descarga respecto al total involucrado en la carga hasta un 5% de alargamiento. La observación del mismo (Fig. 7) también revela una mayor pérdida del grado de superelasticidad con la severidad de la nitruración.

Como se observará en la Parte II de este trabajo la capa de nitruros hace aumentar los valores de dureza desde 300 unidades Vickers a valores superiores a las 1.100 unidades Vickers; este importante aumento de dureza hace que los coeficientes de fricción entre el alambre de Ni-Ti nitrurado y el bracket disminuyan desde 0,50 a 0,25, lo que mejora de una manera muy importante el deslizamiento de los alambres. Asimismo, este recubrimiento hará disminuir de manera eficaz la resistencia a la corrosión y la liberación de iones al medio fisiológico, ya que la capa inerte nitrurada actúa como barrera de la degradación.

Conclusiones

Como conclusiones destacamos tres ideas. En primer lugar, constatar que la nitruración y posterior temple en agua a 20° C es un método tecnológicamente inválido. Probablemente, la formación de vacantes a alta temperatura y su permanencia, impide la manifestación del efecto superelástico en un rango de temperaturas razonable. De este modo, el Ni-Ti perdería el interés desde el punto de vista de su aplicación en ortodoncia.

En segundo lugar, apuntamos la bondad del método de nitruración gaseosa y posterior enfriamiento en horno en vista al mantenimiento de las propiedades

superelásticas. Es evidente que variando la composición del material de partida (enriqueciéndolo ligeramente en Ti), puede llegarse a un comportamiento superelástico más adecuado a 37° C después de una nitruración gaseosa que endurezca hasta el nivel requerido. Sin embargo, es muy probable que esto no hiciera falta si las muestras tuvieran más sección que la de los alambres estudiados que nos fueron suministrados. Por último, se ha comprobado que el grado de mantenimiento de las propiedades superelásticas disminuye con la severidad de la nitruración.

En resumen, es pues asumible que el método de nitruración gaseosa es capaz de mantener de alguna manera las propiedades superelásticas de las aleaciones Ni-Ti superelásticas en el seno del material, al mismo tiempo que se ha constatado su bondad como método de optimización superficial. Otro aspecto de vital importancia es que la implementación de este tratamiento sobre el arco de ortodoncia no supone riesgo alguno para el paciente, tal y como se desprende de estudios de la liberación de iones al medio salivar del níquel-titanio superelástico⁶. La sencillez, economía y la mejora del deslizamiento respecto al *bracket* junto con el mantenimiento de las propiedades superelásticas, hacen del método de nitruración gaseosa del níquel-titanio superelástico un candidato prometedor en su aplicación ortodóncica.

Bibliografía

1. Rohit CL, Sachdeva, Miyazaki S. Superelastic Ni-Ti alloys in orthodontics. En: Duerig TW, Melton KN, Stockel D, Wayman CM, editores. Engineering aspects of shape memory alloys. London: Butterworth-Heinemann; 1990. págs. 452-69.