

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EFECTO TERMOMECAICO DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN LAS ALEACIONES Ni-Ti "NITINOL"

1.1 RESUMEN

El Nitinol es una de las aleaciones con mayor aplicación en el campo médico por su memoria de forma y superelasticidad. Bajo tensión uniaxial se evaluó el comportamiento superelástico de microtubos de una aleación de Ni-Ti a 23 °C y 37 °C. Se establecieron los factores que pueden afectar su superelasticidad, encontrándose que la presencia de pequeños precipitados de Ti-Ni (Ti_3Ni_4) puede ocasionar deformación residual, impidiendo la transformación reversible total de la martensita durante el demaclado. Este comportamiento también afectara su resistencia a la fatiga. Adicionalmente, se comprobó mediante calorimetría diferencial la presencia de una fase R en esta aleación.

PALABRAS CLAVES: Memoria de forma, Nitinol, Superelasticidad, Esfuerzo Tensil, deformación, Austenita (A), Martensita (M), Fase R.

1.2 ABSTRACT

The Nitinol is one of alloys with more application in the biomedical field for its shape memory and the superelasticity characteristics. Under uniaxial tension test the superelastic behaviour of microtubes of polycrystalline Ni-Ti alloy were evaluated for 23 °C and 37 °C. The factors that can affect the superelasticity were established, where it was found that the presence of small precipitates of Ti.Ni (Ti_3Ni_4) could cause the formation a residual strain avoid the total reversible transformation of martensite by the detwining mechanism. This behaviour will affect the superelasticity of the material and reduces the fatigue life. Additionally, the presence of R phase in the alloy was determined by Differential Scanning Calorimeter.

KEYWORDS: Shape memory, Nitinol, Superelasticity, Tensil Stress, Strain, Austenite (A), Martensite (M), R Phase.

1. INTRODUCCIÓN

Nitinol es el nombre dado al grupo de aleaciones equiatómicas Níquel-Titanio. Son aleaciones que poseen memoria de forma (SMAs) y superelasticidad. El efecto de memoria de forma y la superelasticidad de las aleaciones nitinol se debe a la transformación de una fase de alto orden atómico – Austenita (A) a otra de menor orden atómico - Martensita (M) [4, 10]

El efecto de memoria de forma se presenta al alcanzar las temperaturas de transformación Austenita → Martensita y viceversa. Mientras que la superelasticidad se presenta por la transformación A → M y M → A en ciclos de carga y descarga del material, la magnitud de la carga para la transformación es función también de la temperatura a la cual se realice esta acción.

Los mecanismos que rigen las transformaciones A → M se conocen como maclado (twining) y las M → A como demaclado (de-twining). Algunos investigadores han planteado en sus trabajos [1, 5] que durante la formación de la martensita y su cambio reversible, esta no se transforma totalmente a Austenita dejando pequeñas zonas de martensita que dan lugar a la presencia de

WILSON VESGA R.

Ingeniero Metalúrgico.
Estudiante de Maestría en Ingeniería
Universidad Industrial de Santander-UIS
wvesga@uis.edu.co

LUIS EMILIO FORERO G.

Ingeniero Metalúrgico, MSc, Ph.D.C
Profesor Asociado
Universidad Industrial de Santander-UIS
leforero@uis.edu.co

FREDDY RINCÓN OSORIO

Ingeniero Mecánico
Grupo de Automatización,
Modelamiento, Simulación y Control
de Procesos y Productos. AMSCP.
Universidad Santo Tomas - USTA.
Bucaramanga.
forincon@gmail.com

deformaciones residuales en la aleación, las cuales afectan la superelasticidad del Nitinol. Otras variables que afectan su comportamiento mecánico son la temperatura, los tratamientos térmicos y los procesos de fabricación de la aleación.

Este trabajo investiga la influencia de tienen las transformaciones de fase A-M / M-A y la deformación en la superelasticidad de microtubos de una aleación Ni-Ti utilizados en la fabricación de catéteres y stents para aplicaciones cardiovasculares.

2. MARCO TEÓRICO

La distribución de los átomos en la red de las aleaciones Ni-Ti es de tipo ordenado y sus transformaciones son no-difusionales; cambiando desde una fase denominada Austenita cuya estructura cristalina es del tipo B2 (CsCl) a otra denominada martensita, fase monoclinica tipo B19' o viceversa. Estas dos fases son diferentes tanto en su estructura cristalina como en sus propiedades físicas. También, existe otro tipo de estructura martensítica que puede aparecer en la transformación A → M conocida como fase R –Ortorrónica-.

El efecto de memoria de forma se presenta por transformaciones de fases, que están determinadas por temperaturas de inicio y finalización de las respectivas transformaciones. La Martensita cuando se calienta, da inicio a la formación de la Austenita en un punto denominado temperatura de inicio de Austenita (A_s), y cuando finaliza lo hace a una temperatura A_f o temperatura de finalización de la transformación de la Austenita.

De igual forma, cuando la Austenita se enfría aparece la formación de Martensita a una temperatura denominada M_s o temperatura de inicio de Martensita; el cambio termina a una temperatura denominada temperatura de finalización de la Martensita (M_f).

Así, la estructura puede cambiar de Austenita a Martensita mediante una deformación que se da por reorientación de ciertas variantes de acomodamiento de los átomos, formadas durante el enfriamiento. Para recuperar la forma original de donde se partió, se calienta por encima de A_f para obtener nuevamente Austenita. (Ver figura N° 1)

A diferencia del efecto de memoria de forma, la superelasticidad se manifiesta sin que ocurran cambios en la temperatura. La transformación de Austenita a Martensita se obtiene por aplicación de una carga y la recuperación de la forma original se consigue con la descarga después de alcanzar un determinado porcentaje de deformación (Entre un 6% y 10%). (Figura N° 2).

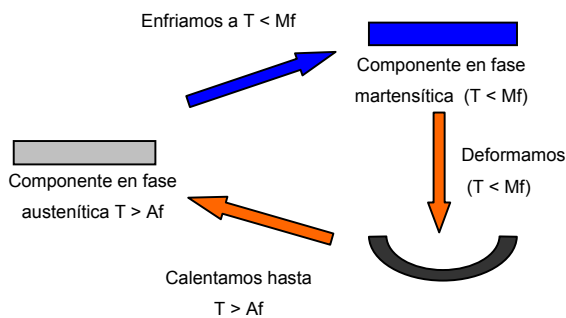


Figura N° 1. Esquema del efecto de memoria de forma.

Esta superelasticidad sólo puede ocurrir para un rango de temperatura comprendido entre A_f y M_d (temperatura crítica superior a A_f). Para temperaturas mayores a A_f el material es completamente austenítico y así la transformación puede ocurrir. Sin embargo, a temperaturas superiores a M_d la transformación se dificulta, porque simultáneamente con ella surgen mecanismos de deformación plástica que no permiten que el material recupere su forma completamente.

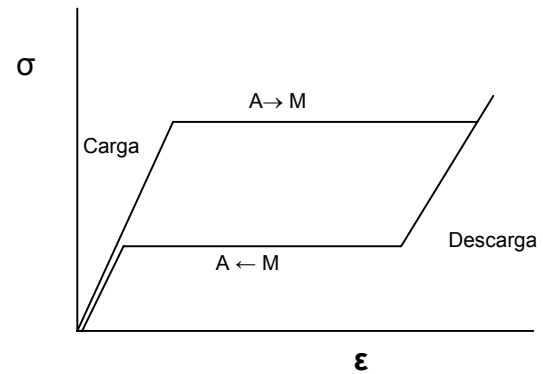


Figura N° 2. Esquema del efecto superelástico en las aleaciones Ni-Ti en la curva esfuerzo-deformación.

3. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron microtubos de una aleación policristalina de Ni-Ti suministrada por Nitinol Device & Components – NDC; con 2.28 mm de diámetro exterior y 0.44 mm de espesor.

Los microtubos fueron calentados a 850 °C por ½ hora y enfriados posteriormente al aire; luego se llevaron a condiciones de esterilización y estabilización mediante un tratamiento a 140 °C por ½ hora e inmediatamente enfriadas hasta -10 °C. Los microtubos poseen una capa superficial oscura de óxido lustroso la cual no fue removida.

La determinación de la composición química de la aleación se realizó mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X – XFR [15]. Ver resultados Tabla N° 1.

Composición química (% wt)	
Ni	Ti
55.78	44.09

Tabla 1. Composición química de microtubos de Ni-Ti

Para análisis microestructural, muestras del material fueron montadas en resina y posteriormente pulidas mecánicamente hasta 0,05 μm . Se efectuó un ataque químico por inmersión en un reactivo con la siguiente composición HF, 25% HNO₃ y 50% de H₂O, para revelar su microestructura. Mediante microscopía óptica estas microestructuras fueron observadas para su posterior análisis [13]

Las temperaturas de transformación de los microtubos fue obtenida mediante calorimetría diferencial de barrido –DSC [14]; encontrando las temperaturas de inicio y finalización de tres fases: Martensita, Austenita y fase R. Los datos se presentan en la tabla 2.

Temperaturas de transformación (°C)					
Ms	Mf	Rs	Rf	As	Af
-47,24	-62.3	4.9	-6.3	-5.21	15.9

Tabla 2. Temperaturas de transformación de fases de los microtubos de Ni-Ti.

Los ensayos en tensión de los microtubos se realizaron en una máquina de ensayos universales tipo AG-1 SHIMADZU. Se empleo una celda de carga de 100 KN y los ensayos se efectuaron a 23 °C y 37 °C +/- 0.1 °C. La longitud total de los tubos $L_t = 101,6$ mm y la longitud de prueba $L_o = 60$ mm. La velocidad de deformación del material fue de $5,14 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. [16]

Para caracterizar el comportamiento mecánico de los microtubos en tensión, estos se sometieron a cargas uniaxiales a 2 diferentes temperatura., llevando las probetas hasta su rotura. Con el fin de verificar la transformación martensítica, $A \rightarrow M \rightarrow A$, se realizaron ensayos en tensión uniaxial cargando y descargando el material dentro de la zona de transformación de la martensita a 23 °C y 37 °C.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis microestructural del material original (antes de los ensayos de tensión uniaxial), que se realizo mediante microscopia óptica permitió observar pequeñas partículas redondeadas de color negro distribuidas en la matriz. Estos precipitados probablemente corresponden a Ti_3Ni_4 , de acuerdo a su forma y coloración. (Ver Figura 3).

Los tratamientos térmicos de recocido y estabilización producen en las aleaciones Ni-Ti pequeños precipitados de Ti_3Ni_4 en la matriz de Ni-Ti. [1, 2, 5, 8]. Estos precipitados junto con los bordes de grano son puntos de anclaje y dificultan el movimiento de dislocaciones, lo cual afecta el comportamiento superelástico del material y tiene influencia en las temperaturas de transformación. Los anclajes impiden que se puedan revertir completamente las variantes atómicas producidas durante la deformación del material y que se crean durante la transformación martensítica.

De otra parte, en algunas zonas del material se evidencio la presencia de Martensita, la cual puede ser atribuida a la deformación inducida en la preparación metalográfica y/o durante el proceso de fabricación de los microtubos (Ver Figura N° 4).

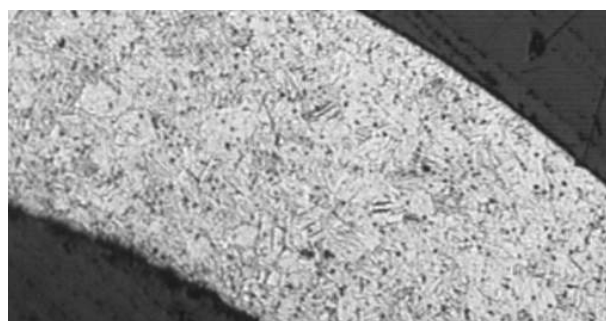


Figura N° 3. Microestructura sección transversal. Se observan pequeñas partículas de color negro posibles precipitados de Ti_3Ni_4 . 100X. Ataque $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

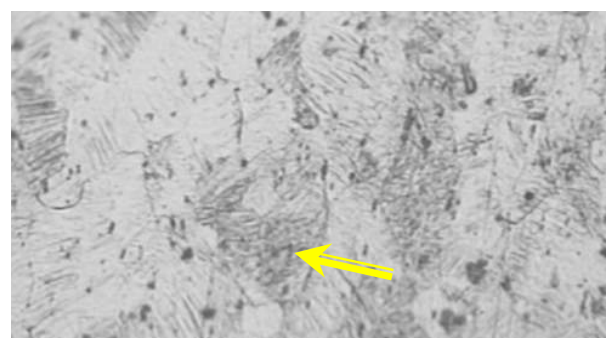


Figura N° 4. Detalle de región donde se presentan pequeñas zonas de martensita. 200X. Ataque $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

4.1. CURVAS ESFUERZO VS DEFORMACION

Las curvas Esfuerzos – Deformación a 23 °C y 37 °C, presentan un comportamiento lineal hasta aproximadamente un 1%, que corresponde a la deformación elástica de la Austenita (Región 0 → A). Ver figuras 5 y 6.

A partir de este porcentaje se inicia la transformación completa de Austenita en Martensita hasta aproximadamente un 8% de deformación (Región A → B) caracterizado por la formación de una meseta. Si se continúa cargando el material, el esfuerzo se incrementa de forma lineal; comportamiento atribuido a la deformación de la Martensita hasta que se alcanza un valor límite de 1160 MPa. (Región B → C).

Después del punto C, el material inicia una deformación plástica hasta llegar al punto D, alcanzado deformaciones cercanas al 50%. Que permite afirmar que el material presenta un comportamiento dúctil.

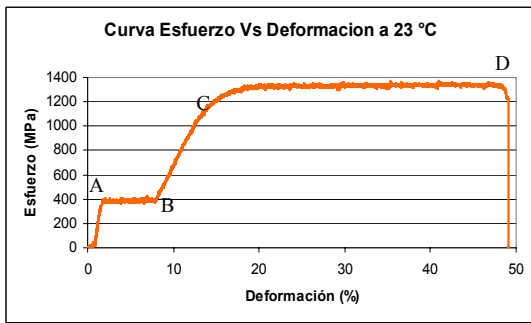


Figura N° 5. Curva Esfuerzo – deformación a 23 °C.

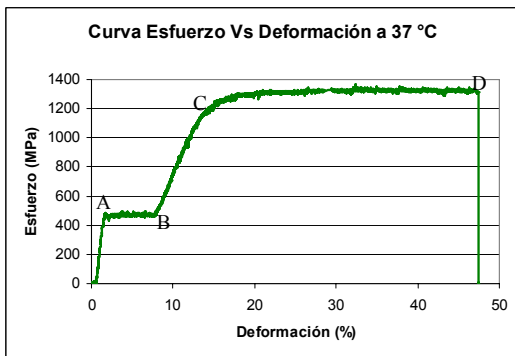


Figura N° 6. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C.

Al comparar las curvas de tensión obtenidas a 23 °C y 37 °C, se puede evidenciar que el valor del esfuerzo requerido para la transformación martensítica es mayor a 37 °C, y el porcentaje de deformación entre el inicio y el final de la transformación de la martensita, se reduce al aumentar la temperatura (Ver Tabla N° 3). Lo cual confirma la dependencia de este valor con la temperatura de transformación. De otra parte, los valores de esfuerzo de fluencia y esfuerzo último donde se caracteriza la deformación plástica de esta aleación, presentan una pequeña disminución a 37 °C. (Tabla N° 3-)

Este comportamiento de disminución de la resistencia del material al aumentar la temperatura se debe a que un incremento en la temperatura provoca un aumento en la movilidad de las dislocaciones, y también puede producir activación de otros de sistemas de deslizamiento, aunque la diferencia de temperatura es realmente pequeña.

T °C	σ (MPa) meseta	σ (MPa) fluencia	σ (MPa) Ultimo	ε Total (%)
23	381,9	1183,03	1343,26	49,08
37	474,09	1165,47	1327,9	47,48

σ = Esfuerzo; ε = Deformación.

Tabla 3. Valores de esfuerzo y deformación para los microtubos de Ni-Ti ensayados hasta fractura.

En las pruebas de tensión uniaxial de carga y descarga, para verificar la transformación martensítica, A → M → A, a 23 °C y 37 °C se analizó la histéresis de la curva Esfuerzo - deformación que indica la presencia de un comportamiento superelástico y deformaciones residuales en el material. (Ver figuras 7, 8, 9 y 10).

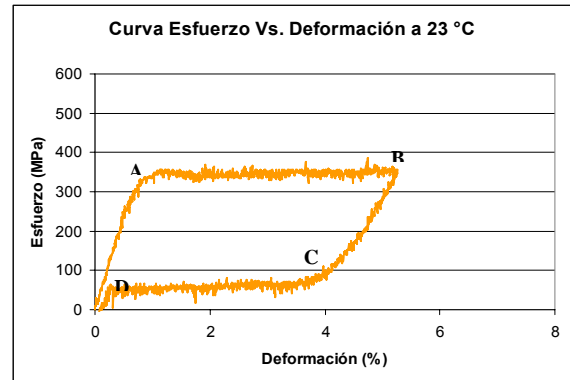


Figura N° 7. Curva Esfuerzo – deformación a 23 °C

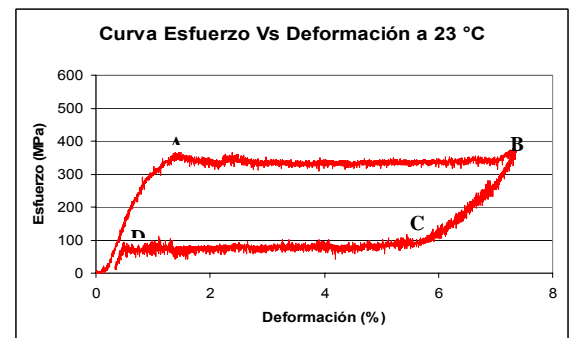


Figura N° 8. Curva Esfuerzo – deformación a 23 °C

En ellas la región comprendida entre 0 → A corresponde a la transformación elástica de la Austenita que va hasta un 1% de la deformación aproximadamente.

En el punto A se alcanza un valor de esfuerzo crítico (Ver tabla N° 4); a partir del cual se inicia la transformación martensítica A → M. En este punto la transformación puede estar acompañada de un descenso del esfuerzo (stress drop). Este fenómeno se presenta debido a que la fase de austenita viene en un proceso inestable y la nucleación de pequeñas bandas de martensita causa una elongación de tipo axial y una contracción transversal debido a la deformación; con un incremento del esfuerzo.

La no presencia de este descenso del esfuerzo en el inicio o durante la transformación en este punto se debe a la presencia de una fase intermedia o pre-martensítica, llamada fase R y la transformación sería: A → fase R → M. [4, 6]. La presencia de la fase R en estas aleaciones también se demuestra en la prueba de calorimetría diferencial de barrido –DSC.

El mecanismo de esta transformación no ha sido clarificado, pero si es aceptado que si la fase R se presenta, en la zona de inicio de la transformación se disminuye el esfuerzo

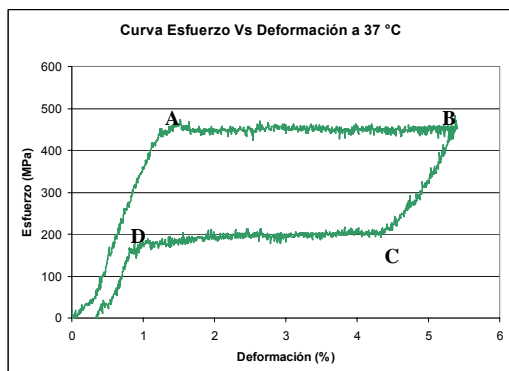


Figura N° 9. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C

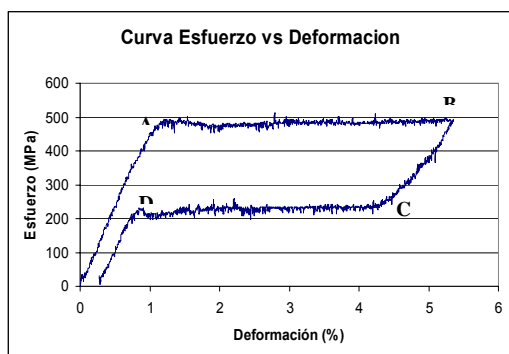


Figura N° 10. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C

Para la región A → B, la transformación Austenita → Martensita (B2 → B19') esta dominada por la activación de variantes de martensita por un mecanismo de maclado, muy probablemente de tipo II que corresponden a la familia de direcciones <110> [2, 9, 11]. Algunas investigaciones reportan la aparición macroscópica de unas bandas de martensita como consecuencia de su nucleación y crecimiento en forma de espiral [3, 6, 12]. La identificación de estas bandas en la superficie del microtubo no fue posible dado que el material estaba recubierto por una capa de óxido (TiO2) producto del tratamiento térmico realizado a los microtubos.

Durante la descarga de la aleación que inicia en el punto B hasta C, la martensita maclada inicia un proceso reversible denominado demaclado (de-twinning), donde las variantes de martensita formadas en el maclado coexisten con las del demaclado [2, 4, 11]. Desde C hasta D la transformación de M → A se da de forma continua incrementando el volumen de austenita y disminuyendo la martensita.

Desde el punto D al origen la transformación termina con la transformación total a Austenita. Sin embargo, el punto de retorno no es el origen y queda una deformación remanente mayor a medida que se incrementa la temperatura.

Los valores de esfuerzo y deformación residual para los ensayos en tensión en carga y descarga a 23 °C y 37 °C se resumen en la Tabla N° 4. En ella se evidencia el incremento tanto del esfuerzo como de la deformación residual con el aumento de la temperatura.

T °C	Curva	σ (MPa) Punto A	σ (MPa) Punto B	σ (MPa) Punto C	σ (MPa) Punto D	ϵ Residual (%)
23	Figura 8	344	355	79	57	0.1
	Figura 9	357	362	92	68	0.15
37	Figura 10	453	458	204	166	0.34
	Figura 11	478	482	239	221	0.30

σ = Esfuerzo; ϵ = Deformación.

Tabla 4. Valores de esfuerzo y deformación para los microtubos de Ni-Ti ensayados en la zona superelástica.

Estudios sobre las aleaciones Ni-Ti han demostrado que se presenta un comportamiento de tipo lineal, entre la temperatura y el esfuerzo para el inicio de la transformación de austenita a martensita (Punto A). En el cual, entre mas alta sea la temperatura de transformación mayor va a hacer el valor del esfuerzo requerido para que se inicie la transformación de la martensita. Este fenómeno obedece a la relación de Clausius - Clapeyron [1, 4, 6].

Cuando la martensita es inducida por tensión (SIM) el mecanismo que domina la transformación se produce por un esfuerzo cortante de la red cristalográfica. De esta forma es posible obtener martensita a temperaturas más altas de Ms. Al aumentar la temperatura, se requiere un mayor esfuerzo para la transformación de austenita a martensita porque se requiere un mayor esfuerzo de activación de la martensita. El punto máximo hasta donde se puede formar martensita mediante una tensión se denomina Md, a partir del cual la tensión crítica para inducir martensita es mayor que la necesaria para mover dislocaciones y por tanto lo que se produce es la deformación plástica del material directamente.

De otra parte, se estableció que con el aumento de la temperatura la deformación residual se incrementa. Esto, se debe a un acomodamiento diferente de la martensita por demaclado, donde se favorece un tipo de variante por movimientos interfaciales puede ser acelerado con la temperatura; ocasionando una mayor cantidad de

martensita reorientada; lo cual se refleja en una no completa transformación de la martensita y favorece la aparición de una deformación residual.

Así mismo, la presencia de precipitados determina cambios en el comportamiento mecánico de la aleación, porque ellos son precursores para la formación de la fase premartensítica denominada fase R. Así, si esta presente la fase R, los valores de transformación de austenita a martensita se disminuye dado que la presencia de la fase R facilita cierto tipo de variantes que favorecen la formación de la martensita.

Los precipitados también impiden una completa transformación reversible de la martensita por la formación de pequeñas zonas con martensita alrededor de ellos, y que permanecen después de la carga y descarga del material, dando origen a deformaciones residuales [2, 4, 5].

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. A temperaturas mayores a 15.9 el material presenta un comportamiento superelástico al aplicar cargas tensiles que provocan la transformación de la austenita en martensita y al eliminar estas cargas se produce una transformación reversible de la martensita a austenita, así una histéresis para la curva esfuerzo deformación se obtiene hasta valores de deformación del 7 %.
2. Los precipitados de Ti-Ni, facilitan la formación de la fase R y la presencia de zonas de martensita que permanecen en el material después finalizado el ciclo de carga y descarga, produciendo deformación residual y disminuyendo la superelasticidad.
3. El descenso del esfuerzo crítico (stress drop) para la iniciación de la transformación $A \rightarrow M$ se debe a la formación de la fase intermedia o pre-martensítica denominada fase R.
4. El esfuerzo crítico para el inicio de la transformación $A \rightarrow M$ y la cantidad de deformación alcanzada durante la superelasticidad es afectada por la temperatura de trabajo del material

6. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] J. A. Shaw and S. Kyriakides. Thermomechanical Aspects of NiTi. *J. Mech. Phys. Solids*. Vol. 43, No. 8, p 1243-1281, 1995.
- [2] K. Gall, and H. Sehitoglu, "The role of texture in tension-compression asymmetry in polycrystalline NiTi". *International Journal of Plasticity*. N° 15 p 69-92, 1999.
- [3] K. L. Ng and Q. P. Sun. "Stress - induced phase transformation and detwinning in NiTi polycrystalline shape memory alloy tubes". *Mechanics Of Material*. N° 38, p 41 - 56, 2006.
- [4] K. Otsuka, and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys," *Progress in Materials Science*. N° 50, p 511-678, 2005.
- [5] L. C Brinson; I Schmidt and R. Lammering. "Stress-induced transformation behaviour of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. No. 52, p 1549-1571, 2004.
- [6] P. Feng and Q. P. Sun. "Experimental investigation on macroscopic domain formation and evolution in polycrystalline NiTi microtubing under mechanical force". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. N° 54, p 1568-1603, 2006.
- [7] Q. P Sun and Z. Q. Li. Phase transformation in superelastic NiTi polycrystalline micro-tubes under tension and torsion—from localization to homogeneous deformation. *International Journal of Solids and Structures*. N° 39, p 3797-3809, 2002..
- [8] S. W. Robertson, et al. "Crystallographic texture for tube and plate of the superelastic/shape-memory alloy Nitinol used for endovascular stents". www.interscience.wiley.com. p 190 -199. 2004.
- [9] T. J Lim and D. L Mcdowell. "Mechanical behavior of an Ni-Ti shape memory alloy under axial-torsional proportional and nonproportional loading". *ASME J. Eng. Mater. Tech*. N° 121, p 9-18, 1999. .
- [10] W. Duerig T; A. R. Pelton and D. Stöckel. "Superelastic Nitinol for Medical Device". *Medical Plastic and Biomaterials. Magazine*. p 30-43, Mar. 1997.
- [11] X. Zhang and H. Sehitoglu. "Crystallography of the $B2 \rightarrow R \rightarrow B19$ phase transformations in NiTi" *Materials Science and Engineering A*. N° 374, p 292-302, 2004.
- [12] Z. Q Li and Q. P Sun. "The initiation and growth of macroscopic martensite band in nano-grained NiTi microtube under tension". *International Journal of Plasticity*. N° 18, p 1481-1498, 2002.

Normas:

- [13] Standard guide for preparation of metallographic specimens, ASTM E 3-01. 2001.
- [14] Standard test method for transformation temperature of nickel-titanium alloys by thermal analysis, ASTM F 2004-03. 2003.
- [15] Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants. ASTM F 2063-00. 2000.
- [16] Standard test method for tension testing of nickel-titanium. ASTM F 2516-05.2005.

7. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el soporte del DIF, la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, el Grupo de Investigación en Biomateriales de la UIS y la USTA de Bucaramanga. También se agradece a la empresa NDC (Nitinol Device & Components) por facilitar los microtubos utilizados en esta investigación.