

TRANSFORMACIONES DE FASE Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO BAJO CARGAS CÍCLICAS DE UNA ALEACIÓN BINARIA Ni-Ti

Phase transformations and mechanical behavior under cycles loads of binary Ni-Ti alloy

RESUMEN

El comportamiento superelástico de microtubos de una aleación policristalina de Ni-Ti se evaluó mediante ensayos en tensión uniaxial en carga/descarga a diferentes porcentajes de deformación a 37 °. Se evidenció que la superelasticidad es afectada por la presencia de una deformación residual que se incrementa a medida que aumenta el porcentaje de deformación. Los factores que promueven esta deformación están relacionados con la presencia de pequeños precipitados de Ti-Ni (Ti_3Ni_4) y la formación de una fase R que impiden la transformación total de la martensita durante el demaclado. Este comportamiento disminuye la resistencia a la fatiga de la aleación de Ni-Ti bajo cargas cíclicas.

PALABRAS CLAVES: Nitinol, Superelasticidad (SE), Efecto de Memoria de forma (SME), carga cíclica, deformación, fatiga., Austenita (A), Martensita (M), fase R.

ABSTRACT

The superelastic behaviour of polycrystalline Ni-Ti alloy microtube under uniaxial tension by load/unload to different percentage from strain to 37°C is studied in this work. The results σ obtained showing that the superelasticity is affected for the presence of residual strain that is increased with an increasing of the percentage of strain. The factors that promote the strain are related with the presence of small precipitates of TiNi (Ti_3Ni_4) and the phase R formation that avoid the total reversible transformation of martensite by the de-twinning mechanism. This behaviour reduces the fatigue life of NiTi alloy under cycling load.

KEYWORDS: Nitinol, Superelasticity (SE), Shape memory Effect (SME), Cycle load, Strain, fatigue, Austenite (A), Martensite (M), R Phase..

1. INTRODUCCIÓN

El Nitinol es un material, muy conocido en la industria médica, por su gran flexibilidad y su biocompatibilidad, pero las ventajas que presenta frente a otras aleaciones, por su resistencia mecánica, son menos conocidas.

Estas aleaciones de níquel y titanio, tienen propiedades de memoria de forma y superelasticidad que lo hacen ideal para muchas aplicaciones médicas-vasculares y para ser usado en la fabricación de catéteres, prótesis o dispositivos para cirugías. Se emplea especialmente, en el desarrollo de stents en los cuales, se puede tomar ventaja de la histéresis termo-elástica que presenta.

El Nitinol, puede soportar grandes fuerzas y deformarse elásticamente, más que otros materiales, entre un 6% a 10% sin sufrir deformaciones permanentes, tiene una alta resistencia a la fatiga, y una moderada resistencia al impacto. Además, posee una excelente resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad.

LUIS EMILIO FORERO G.

Ph.D.C. MSc. Ingeniero Metalúrgico
Profesor Asociado
Director Centro de Biomateriales
Universidad Industrial de Santander-UIS
lforero@uis.edu.co

WILSON VESGA RIVERA

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

Las propiedades o características del Nitinol dependen de la composición química del material, el contenido de níquel y de titanio, de los otros elementos de aleación y de las impurezas que posea. También, dependen de la densidad de dislocaciones del material, del tamaño de grano de la fase austenítica y de la presencia de precipitados coherentes [6, 13].

La mayoría de los estudios sobre los mecanismos y el comportamiento mecánico de componentes de Nitinol se han realizado en alambres, barras y láminas bajo carga uniaxial; donde se encontró que su respuesta mecánica es afectada por la textura del material y las transformaciones de fase Austenita-Martensita, como consecuencia de la variación de la temperatura y los esfuerzos inducidos bajo cargas estáticas [4, 5, 7, 11, 12, 15].

En cargas cíclicas, la mayoría de las investigaciones se han orientado a realizar ensayos de ciclado térmico a tensión constante y/o a deformación constante por dos razones: Primero, estos dos procedimientos son los más adecuados para el Efecto Doble Memoria de Forma (Especialmente para el adiestramiento de alambres),

en segundo lugar, tiene que ver con sus aplicaciones donde una deformación constante o recuperación controlada implica incremento de la tensión. La tensión constante implica a su vez un incremento de la deformación.

La aplicación de cargas cíclicas en una aleación de NiTi genera la aparición y desaparición de martensita inducida por esfuerzo (SIM), lo cual puede conllevar a la acumulación de daño por la presencia de esfuerzos residuales [4, 10]; que pueden causar la pérdida del efecto de memoria de forma (SME) y la superelasticidad (PE) característico de esta material. [1, 3, 5, 6, 8, 9].

Por lo tanto, es importante realizar el estudio del comportamiento del material a diferentes grados de deformación en cargas uniaxiales en tensión. Con este tipo de pruebas también, se puede establecer el comportamiento del material para un uso específico; determinar la cantidad de deformación y las cargas que puede soportar el Nitinol y su comportamiento ante repetidas cargas y descargas.

2. 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 de TiO₂. La composición química de la aleación se determinó realizó mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X – XFR [17]. Ver resultados Tabla N° 1.

Composición química (% wt)	
Ni	Ti
55.78	44.09

Tabla N° 1. Composición química de microtubos de Ni-Ti

Muestras del material fueron montadas en resina y pulidas hasta 0,05 µm para análisis microestructural. Se atacaron químicamente con HF, 25% HNO₃ y 50% de H₂O; para revelar su microestructura. Esta microestructura fue observada y analizada mediante microscopia óptica.

Mediante calorimetría diferencial de barrido – DSC se obtuvieron las temperaturas de transformación de inicio y

finalización de tres fases: Martensita, Austenita y fase R [16]. Los datos se presentan en la Tabla N° 2.

Los ensayos en tensión de los microtubos se realizaron en una máquina de ensayos universales. Se empleó una celda de carga de 0,2 KN y los ensayos se efectuaron a 37 °C +/- 0.1 °C. La longitud total del tubo Lt = 101,6 mm y la longitud de prueba Lo = 40,64 mm. La velocidad de deformación del material fue de 4,5x10⁻⁴ s⁻¹. [18].

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

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

Para caracterizar el comportamiento mecánico de los microtubos estos se llevaron en tensión hasta la rotura. Para verificar la transformación martensítica, A → M → A, se realizaron ensayos en tensión uniaxial cargando y descargando el material dentro de la zona de transformación de la martensita a 37 °C; realizando control del ensayo por deformación: Los porcentajes de deformación utilizados se realizaron de acuerdo a la siguiente secuencia de ensayos:

- ❖ I: 1%, 5%, 6%, 7% y 8%
- ❖ II: 2%, 5%, 6%, 7% y 8%
- ❖ III: 3%, 5%, 6%, 7% y 8%
- ❖ IV: 4%, 5%, 6%, 7% y 8%

Los puntos de transformación de las fases están identificados con las letras P, Q, R y S en las respectivas curvas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La microestructura del material (antes de los ensayos de tensión en carga/descarga) se realizó mediante microscopia óptica y permitió observar pequeñas partículas redondeadas de color negro distribuidas en la matriz. Estos precipitados probablemente son de Ti₃Ni₄, de acuerdo a su forma y coloración. (Ver Figura 1).

Los tratamientos térmicos de recocido y estabilización producen en las aleaciones Ni-Ti pequeños precipitados de Ti₃Ni₄ en la matriz de Ni-Ti. [3, 5, 6, 9]. 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; ya que impiden que se puedan revertir completamente las variantes atómicas producidas durante la deformación del material. Además tienen influencia en las temperaturas de la transformación martensítica.

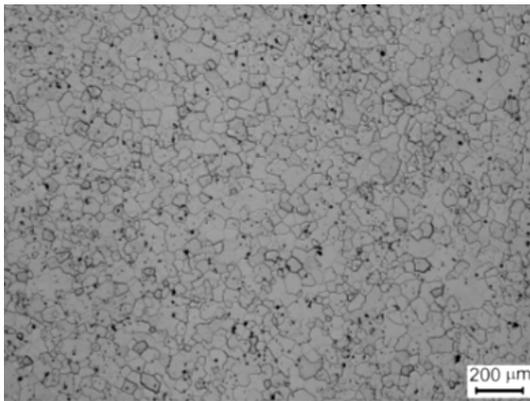


Figura N° 1. Sección transversal. Microestructura de Ni-Ti. Precipitados de Ti_3Ni_4 . Ataque 25% HF, 25% HNO_3 , 50% H_2O .

3.1. CURVAS ESFUERZO VS DEFORMACION A 37 °C

El material posee un comportamiento superelástico (Región 0 → B), de acuerdo a lo observado en la curva Esfuerzo – Deformación, y presenta un comportamiento lineal iniciando en el origen hasta 1% de deformación, lo que corresponde a la deformación elástica de la Austenita (Ver figura 2).

A partir del punto A se inicia la transformación completa de Austenita en Martensita hasta un 6% de la deformación, caracterizada por la formación de una meseta con una pendiente hasta llegar al punto B. Si se continúa cargando el material a partir de este punto, el esfuerzo se incrementa de forma lineal; comportamiento atribuido a la deformación de la Martensita hasta que se alcanza un valor limite de 1600 MPa. (Región B → C).

Después del punto C, el material inicia una deformación plástica hasta llegar al punto D, alcanzado deformaciones cercanas al 46%.

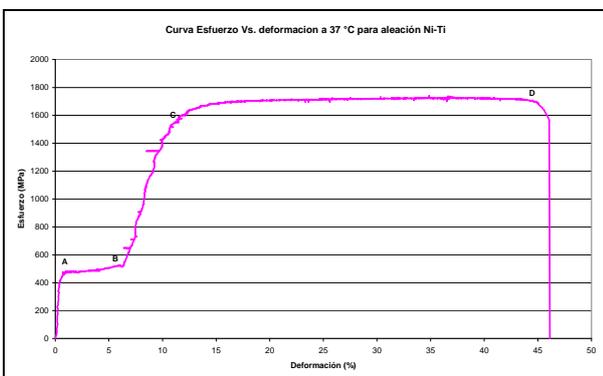


Figura N° 2. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C.

Las figuras N° 3 a 6 muestran las curvas del comportamiento superelástico de la aleación para cargas

en tensión uniaxial utilizando diferentes porcentajes de deformación; de acuerdo con secuencia establecida en I, II, III y IV.

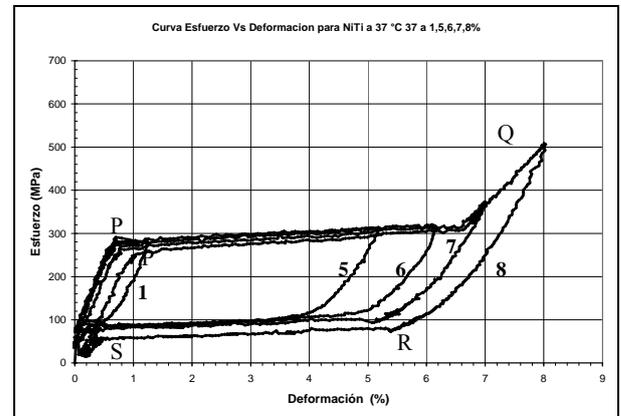


Figura N° 3. Programa I. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C a 1-5-6-7-8% porcentajes de deformación.

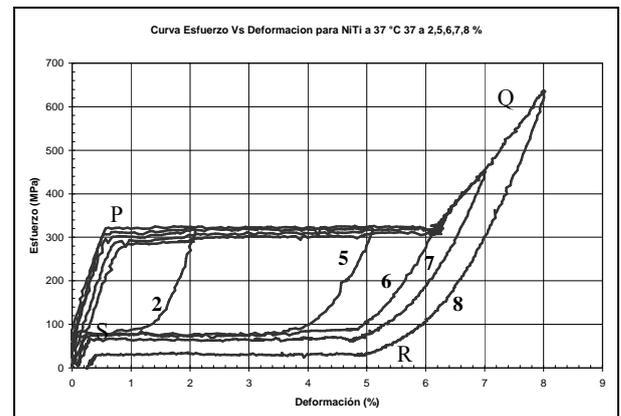


Figura N° 4. Programa II. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C a 2-5-6-7-8% porcentajes de deformación.

En cada una de las curvas obtenidas ellas inician con el valor de la deformación que varía de acuerdo con el porcentaje de deformación aplicado. Esta región corresponde a la fase inicial de la Austenita, caracterizada por una deformación elástica lineal que va desde el origen hasta el punto P.

Una vez se alcanza un valor crítico del esfuerzo en el punto P, comienza la transformación de la Austenita a Martensita mediante un mecanismo denominado maclado (twinning). En cada uno de estos ciclos el volumen de la martensita se incrementa con el incremento del porcentaje de deformación (Punto Q). La transformación total de la Austenita en Martensita ocurre en valores cercanos al 6% de la deformación. Así mismo, el valor del esfuerzo se conserva alrededor de la meseta (plateau) que se forma hasta que toda la estructura es transformada. [2]

El punto *P* puede estar acompañada de un descenso del esfuerzo (stress drop). 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 donde la transformación se presenta como: $A \rightarrow \text{fase } R \rightarrow M$. [4, 12]. La presencia en esta aleación de la fase *R* se demuestra en la prueba de calorimetría diferencial de barrido –DSC.

A medida que se cicla el material con variación del porcentaje de deformación se puede presentar la formación de pequeñas zonas donde se acumula martensita residual. [4, 10].

Cuando se descarga (punto *Q* → *R*) se inicia un proceso reversible de la Martensita a Austenita; proceso donde se activan diferentes variantes de martensita mediante un mecanismo denominado de-maclado (de - twinning). La descarga del material, no sigue la curva de carga porque la histéresis es formada por las transformaciones de Martensita a Austenita (punto *R* → *S*). [14]

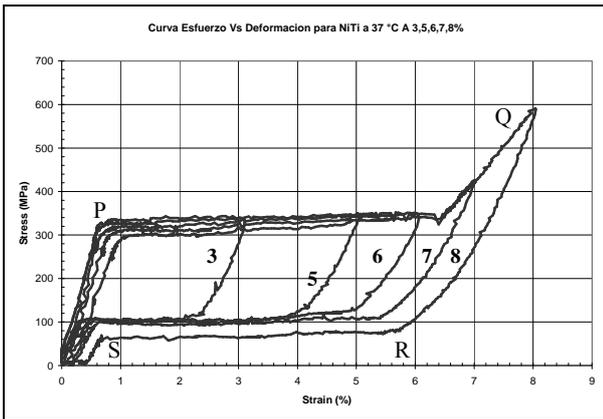


Figura N° 5. Programa III. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C a 3, 5, 6, 7, 8 %.

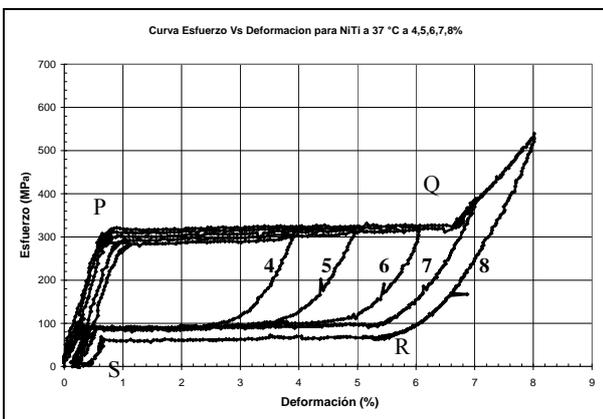


Figura N° 6. Programa IV. Curva Esfuerzo – deformación a 37 °C a 4, 5, 6, 7, 8 %.

En las figuras N° 4, 5, 6 y 7 es posible observar que el material no se recupera completamente y queda una deformación remanente en el material denominada “amnesia” del material (punto *S* → *0*). Con cada incremento del porcentaje de deformación inicial, en el material ocurre un descenso del esfuerzo crítico para el inicio de la transformación Austenita-Martensita (Punto *P*, aun cuando sea pequeño). Ver tabla N° 3 a 6.

Este comportamiento se debe al esfuerzo y deformaciones residuales, y a la martensita residual. Al aplicar un esfuerzo para dar inicio a la transformación martensítica se forma una interface entre la fase que se transforma y la nueva fase formada. Una vez se descarga como la transformación es incompleta se inicia una descarga elástica sin movimiento de la interface formada.

Al aumentar el porcentaje de deformación la interface se propaga a una nueva posición. El valor del esfuerzo para continuar la transformación será inferior al esfuerzo empleado anteriormente, debido a que el esfuerzo residual acumulado cambia el esfuerzo para el inicio de la transformación martensítica [3, 9]. De otra parte el valor del esfuerzo para el inicio de la transformación de la Martensita formada a Austenita en el punto de descargue se incrementa.

Los resultados muestran que el Nitinol puede ser sometido a ciclos de carga y descarga a diferentes porcentajes, y dependiendo de la composición química, la temperatura, la textura; la superelasticidad puede ser afectada en un porcentaje significativo.

Los valores de esta deformación residual se incrementan en la medida que el porcentaje de deformación en cada ciclo aumente o la cantidad de ciclos entre el primero y el final se incrementen. Ver tabla N° 4. Esto puede ser verificado claramente al comparar los resultados presentados en la Figura 4, 5, 6 y 7.

Este comportamiento ocurre por la presencia de un mayor número de dislocaciones en el material que se genera al deformarlo plásticamente por encima de un 6% de la deformación total que puede soportar el material en el campo superelástico.

S	% ε	P		Q		R		S		ε _r
		σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	
I	1	291	0,66	269	1,22	94	0,5	85	0,09	0
	5	280	0,67	302	5,1	109	3,8	80	0,1	0
	6	273	0,7	304	6,1	119	4,8	70	0,18	0
	7	262	0,84	359	7	99	5,2	57	0,3	0,09
	8	252	1	504	8	90	5,5	48	0,3	0,21

Tabla 3. Valores de esfuerzo y deformación en los puntos P, Q, R y S para los microtubos de Ni-Ti C ciclados en secuencia I. S: Secuencia. σ: MPa. ε: Deformación

S	% ε	P		Q		R		S		ε _r
		σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	
II	2	322	0,57	306	2	100	1,2	74	0,08	0
	5	306	0,6	314	5	97	3,9	66	0,06	0,02
	6	287	0,7	305	6	91	4,8	57	0,17	0,08
	7	291	0,84	443	7	78	5	57	0,26	0,1
	8	276	0,9	630	8	28	4,8	21	0,3	0,26

Tabla 4. Valores de esfuerzo y deformación en los puntos P, Q, R y S para los microtubos de Ni-Ti C ciclados en secuencia II. S: Secuencia. σ: MPa. ε: Deformación.

S	% ε	P		Q		R		S		ε _r
		σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	
III	3	326	0,7	329	3,1	117	2,4	84	0,3	0,02
	5	323	0,8	337	5	112	3,8	91	0,3	0,05
	6	314	0,9	351	6	120	4,7	88	0,5	0,014
	7	303	1	422	7	108	5,4	93	0,6	0,15
	8	298	1,15	588	8	94	5,8	48	0,6	0,33

Tabla 5. Valores de esfuerzo y deformación en los puntos P, Q, R y S para los microtubos de Ni-Ti C ciclados en secuencia III. S: Secuencia. σ: MPa. ε: Deformación

S	% ε	P		Q		R		S		ε _r
		σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	σ	% ε	
IV	4	318	0,9	317	3,9	102	2,8	77	0,23	0,024
	5	311	0,8	318	4,9	104	3,6	80	0,26	0,037
	6	299	0,9	321	6	120	5	86	0,43	0,11
	7	292	1	455	7	100	5,5	77	0,5	0,2
	8	279	1,2	526	8	94,5	6	68,6	0,63	0,43

Tabla 6. Valores de esfuerzo y deformación en los puntos P, Q, R y S para los microtubos de Ni-Ti C ciclados en secuencia IV. S: Secuencia. σ: MPa. ε: Deformación

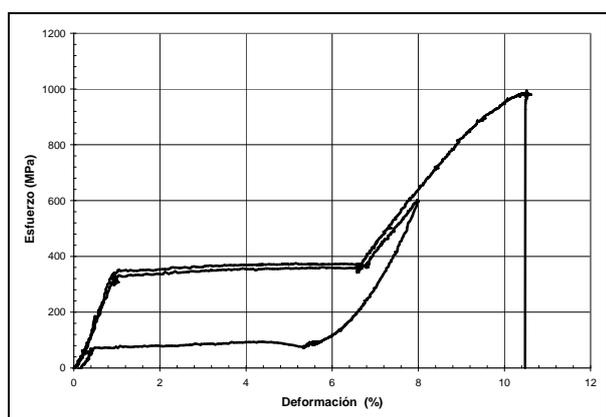


Figura N° 7. Curva esfuerzo- deformación de Nitinol a 37 °C deformado hasta un 8%, luego fue descargado y posteriormente se cargo hasta fractura.

Si el material se deforma más allá del 6 % se inicia una transformación elástica de la martensita y comienza a existir una deformación permanente que modificara la histéresis de descarga del material que conlleva a la amnesia o pérdida de la memoria de forma en el material. Así mismo si el material una vez deformado arriba del 6% se descarga, y luego se carga hasta la fractura; el valor del esfuerzo y el porcentaje de deformación disminuyen en comparación con los valores obtenidos en materiales sin deformación previa. Ver figura N° 7.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Las aleaciones de Nitinol poseen una superelasticidad caracterizada por la presencia de una meseta (plateau) de esfuerzo, el cual corresponde al inicio de la transformación de Austenita a Martensita y presentan una histéresis bajo condiciones de carga y descarga debido a la transformación de fase que ocurren en el material.
- Las aleaciones Ni-Ti cuando se someten a ciclado mecánico su comportamiento mecánico se ve afectado por una disminución del nivel del esfuerzo crítico y un incremento de la deformación residual, que puede ser consecuencia de factores como los procesos de fabricación, los tratamientos térmicos, el tipo de precipitados presentes en la microestructura, la evolución microestructural y el nivel de dislocaciones presentes en la aleación.
- El esfuerzo crítico para el inicio de la transformación martensítica aumenta con el número de ciclos debido; a la presencia de deformación o martensita residual, lo que ocasiona un endurecimiento del material (work-hardening); sin embargo los resultados obtenidos en esta investigación evidencian una disminución del esfuerzo crítico para el inicio de la transformación Austenita-Martensita durante las secuencias de ciclado, lo cual establece que el material presente un fenómeno de ablandamiento.
- El valor de esfuerzo, el porcentaje de deformación y la deformación residual se incrementa a medida que el porcentaje de deformación aumenta.

5. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] D. Helm, and P. Haupt, "Thermomechanical behavior of shape memory alloys," Proc. SPIE 4333. p 302-313. 2001.
- [2] D. J. Siddons, and J. R. Moon. "Tensile and compression performance of superelastic NiTi tubing". Materials Science and Technology. Vol. 17, No. 9, p 1073 – 1078. Sep. 2001.
- [3] H. Tobushi, et al. "Influence of strain rate on superelastic properties of TiNi shape memory alloy".

Mechanics of Materials. Vol. 30, N° 2, p 141-150 Oct. 1998.

- [4] J. A. Shaw and S. Kyriakides, Thermomechanical Aspects of NiTi. *J. Mech. Phys. Solids*. Vol. 43, No. 8, p 1243-1281, 1995.
- [5] J. M. Imbeni Mcnaney, R. O. Ritchie. "An experimental study of the superelastic effect in a shape-memory Nitinol alloy under biaxial loading". *Mechanics of Materials*. N° 35, p 969-986. 2003.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] K. Otsuka, and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti–Ni based shape memory alloys," *Progress in Materials Science*. N° 50, p 511–678, 2005.
- [9] K. Tanaka et al. "Phenomenological analysis on subloops and cyclic behavior in shape memory alloys under mechanical and/or thermal loads". *Mechanics of Materials*, Vol. 19, N° 4, p 281-292 Feb. 1995.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] X. Zhang and H. Sehitoglu. "Crystallography of the B2 → R → B19 phase transformations in NiTi" *Materials Science and Engineering A*. N° 374, p 292–302, 2004.
- [15] 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.
- [16] Standard test method for transformation temperature of nickel-titanium alloys by thermal analysis, ASTM F 2004-03. 2003.
- [17] Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants. ASTM F 2063-00. 2000.
- [18] Standard test method for tension testing of nickel-titanium. ASTM F 2516-05.2005.

6. 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 Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga- Colombia. También se agradece a la empresa NDC (Nitinol Device & Components) por facilitar los microtubos utilizados en esta investigación.

Normas:

- [16] Standard test method for transformation temperature of nickel-titanium alloys by thermal analysis, ASTM F 2004-03. 2003.