



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**LA ALEACIÓN NITINOL, ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y
APLICACIONES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA

PRESENTA:

ALDO GÓMEZ LÓPEZ

ASESOR:

M.I. FELIPE DÍAZ DEL CASTILLO RODRÍGUEZ.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El siguiente trabajo lo dedico a mis padres:

Quienes con su ternura y sacrificio lograron hacer de mi un ser humano digno y honrado.

A mis maestros:

Que a pesar de mi obstinación y mi desgana han logrado transmitirme un poco de aquel inmenso saber que hará de mí una persona de provecho.

Y a mis hermanos y amigos:

Quienes me recordaron que sin importar la dificultad y lo terrible de cualquier situación, siempre es posible salir triunfante y hasta disfrutar de toda circunstancia.

Finalmente recordando que sin todos los anteriores nada de esto sería posible y que no hay tal cosa como el final solo un nuevo comienzo.

De la misma forma espero que el siguiente trabajo pueda ser de mayor beneficio y utilidad posible.

ÍNDICE

Pag.

CAPITULO 1

SISTEMA DE ALEACIÓN NIQUEL-TITANIO (Ni-Ti)

1.1 Introducción.....	1
1.2 Diagramas de fase.....	4
1.3 Estructura cristalográfica.....	5
1.4 Propiedades mecánicas.....	6
1.5 Resistencia a la corrosión.....	7

CAPITULO 2

ALEACIONES DE MEMORIA DE FORMA (AMF)

2.1 Aleaciones de memoria de forma.....	10
2.2 Antecedentes históricos.....	12
2.3 El efecto de memoria de forma.....	13
2.3.1 Memoria de forma de doble camino.....	15
2.4 Superelasticidad.....	19
2.4.1 Limitaciones para el comportamiento superelástico de la aleación con memoria de forma.....	21
2.5 Capacidad de amortiguamiento.....	21
2.6 Pseudoelásticidad.....	21
2.7 Entrenamiento de memoria de forma.....	22

CAPITULO 3

TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA TERMOELASTICA

3.1 Antecedentes históricos.....	24
3.2 Martensita: perspectiva microscópica.....	26
3.2.1 Martensita: perspectiva macroscópica.....	32
3.2.2 Martensita: inducida por tensión.....	37

CAPITULO 4

PROPIEDADES DEL NITINOL

4.1 Características fundamentales del Nitinol.....	49
4.2 Medición de temperaturas de transformación en aleaciones de Nitinol.....	51
4.3 Histéresis de temperatura de transformación en aleaciones de Nitinol.....	55
4.4 Comparación entre el Nitinol y el acero inoxidable.....	56

CAPITULO 5

APLICACIONES EN LA ROBOTICA

5.1 Antecedentes.....	57
5.2 Breve panorama de los actuadores con memoria de forma.....	61
5.3 Transformación termomecánica y por esfuerzo de los actuadores de aleaciones con memoria de forma.....	61
5.4 Control para actuadores a base de cables de aleaciones con memoria de forma.....	62
5.5 Consideraciones energéticas para actuadores de aleaciones con memoria de forma.....	63

CAPITULO 6

APLICACIONES BIOMEDICAS

6.1 Aplicaciones biomédicas.....	64
6.2 Aplicaciones de aleaciones de NiTi porosas.....	71

CAPITULO 7

PROCESO DE FABRICACIÓN DE NiTi

7.1 Proceso de fabricación de NiTi.....	72
7.2 Efectos de la composición sobre las propiedades de la aleación.....	76
7.3 El proceso de fabricación del NiTi mediante aleado mecánico.....	76
7.3.1 El equipo.....	76
7.3.2 El mecanismo del aleado mecánico.....	77

7.3.3 Los parámetros del aleado mecánico.....	78
7.3.3.1 El agente controlador del proceso (ACP).....	78
7.3.3.2 La velocidad de giro.....	79
7.3.3.3 La temperatura.....	79
7.3.3.4 Relación de bolas.....	79
7.3.3.5 Tiempo de molienda.....	80
7.3.3.6 La atmosfera.....	80
7.3.3.7 Tasa de llenado de la vasija.....	80
7.3.4 Sinterización.....	80
7.3.5 La formación de TiH_2 por aleado mecánico.....	82
7.3.6 Reducción del oxígeno presente.....	83
7.4 Fabricación de resortes de memoria de forma.....	85
Conclusiones.....	87
Bibliografía.....	88

OBJETIVOS:

- Dar a conocer el comportamiento y las propiedades de la aleación níquel-titanio conocida como Nitinol.
- Describir los mecanismos metalúrgicos por los cuales esta aleación se rige.
- Definir algunos de sus parámetros de comportamiento.
- Presentar algunas de sus aplicaciones más importantes

CAPÍTULO 1

SISTEMA DE ALEACIÓN NÍQUEL TITANIO (Ni-Ti)

1.1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (SMA por sus siglas en inglés, shape memory alloys) son nuevos materiales que tienen la capacidad de volver a una forma predeterminada cuando se calienta. Cuando se encuentran en frío, o por debajo de su temperatura de transformación, tiene un límite elástico muy bajo y se puede deformar con bastante facilidad en cualquier forma nueva - que se mantendrá. Sin embargo, cuando el material se calienta por encima de su temperatura de transformación experimenta un cambio en la estructura de cristal que hace que se vuelva a su forma original. Si la aleación se encuentra con cualquier resistencia durante esta transformación, puede generar fuerzas muy grandes. Este fenómeno ofrece un mecanismo único para el accionamiento remoto.

La aleación con memoria de forma más común es una aleación de níquel y titanio llamada Nitinol. Esta aleación particular, tiene muy buenas propiedades eléctricas y mecánicas, resistencia a la fatiga, y resistencia a la corrosión. Como un actuador, es capaz de hasta un 5% de recuperación de tensión y el estrés de restauración 50,000 psi con muchos ciclos. Por ejemplo, un alambre de Nitinol con un diámetro de 0.020 pulgadas puede levantar hasta 16 libras. Nitinol también tiene las propiedades de resistencia que le capaciten para ser accionado eléctricamente por calentamiento Joule. Cuando una corriente eléctrica pasa directamente a través del cable, se puede generar calor suficiente para causar la transformación de fase. En la mayoría de los casos, la temperatura de transición de las aleaciones con memoria de forma se elige de forma que la temperatura ambiente está muy por debajo del punto de transformación del material. Sólo con la adición intencionada de calor puede exhibir la actuación SMA. En esencia, Nitinol es un actuador, sensor, y el calentador en un solo material.

La aleación Ni-Ti es una de las aleaciones con memoria de forma de mayor utilización hoy en día, junto a las de base cobre. Fueron desarrolladas en 1962 por William Buehler y Frederick Wang, observando estos un comportamiento de memoria de forma superior a las conocidas hasta entonces aleaciones Au-Cd. Llamaron a este material Nitinol, acrónimo de Níquel Titanium Naval Ordnance Laboratory (níquel titanio laboratorio naval de artillería).

Las aleaciones NiTi se basan en compuestos intermetálicos próximos a la composición equiatómica. Observando el diagrama de equilibrio (Figura 1.1) se puede observar que el compuesto NiTi posee un rango de equilibrio muy estrecho, y no se mantiene a temperatura ambiente, luego es fácil que aparezcan precipitados de otras fases como Ni₃Ti, NiTi₂ y Ni₃Ti₄ que no presentan la transformación martensítica termoelástica. La microestructura de las aleaciones Ni Ti equiatómicas se caracteriza entonces por una matriz de NiTi con precipitados dentro de ella

La aleación equiatómica NiTi es una aleación que posee propiedades de memoria de forma y superelasticidad, debido a la transformación martensítica termoelástica entre una fase austenítica y una fase martensítica. Estas propiedades hacen que sea un material capaz de recuperar una forma predeterminada después de haber sufrido una deformación macroscópica, y también pueda ser deformado elásticamente hasta un 8-10%. Junto con estas propiedades únicas, han sido demostrados un buen comportamiento a corrosión, una buena biocompatibilidad (La biocompatibilidad describe las interacciones entre el sistema biológico vivo y el material introducido en este sistema). Y una buena citotoxicidad que hacen del NiTi un excelente candidato para aplicaciones biomédicas.

El interés para los materiales con memoria de forma ha ido incrementando los últimos años. En la actualidad, las aleaciones de NiTi se emplean con éxito en aplicaciones tan variadas como hilos de ortodoncia, grapas de osteosíntesis o stents cardiovasculares, así como en diversas áreas de la industria como la robótica, y en sensores para seguridad industrial.

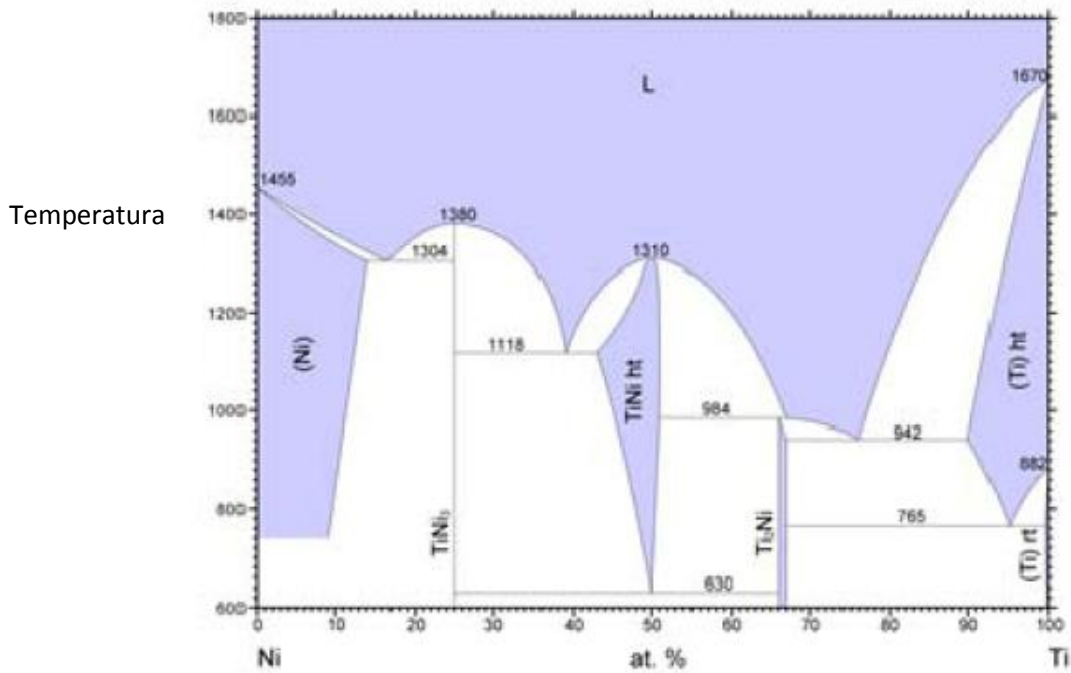


Figura 1.1. Diagrama de fase general de las aleaciones NiTi

Las aleaciones con memoria de forma NiTi son compuestos intermetálicos basados en la composición equiatómica (50% atómico de Ti y de Ni). Estas aleaciones siguen presentando propiedades de memoria de forma en un rango aproximado de entre 49% hasta 52% atómico de Ni. Dependiendo de la historia termomecánica del material, este porcentaje puede aumentar un poco más.

El NiTi presenta todas las propiedades típicas en las Aleaciones con memoria de forma o SMA (por sus siglas en ingles):

- Transformación martensítica termoelástica.
- Memoria de forma simple.
- Memoria de forma doble.
- Superelasticidad.
- Pseudoelasticidad.
- Capacidad de amortiguamiento.

1.2. DIAGRAMAS DE FASE

Con referencia a los diagramas de fase de las *figuras 1.1 y 1.2*, aleaciones NiTi en las composiciones equiatómicas es la fase estable por debajo de la temperatura ambiente. Consecuentemente, los tratamientos de betatización y de temple no son necesarios para prevenir la descomposición en otras fases a temperaturas intermedias. Sin embargo, a temperaturas bajas, el rango estequiométrico de NiTi es muy estrecho, y consecuentemente, el material contiene, a menudo, precipitados de una segunda fase intermetálica.

Dentro del rango de composiciones en el cual el compuesto NiTi existe a temperatura ambiente, la temperatura M_s depende fuertemente de la composición química del material (*figuras 1.3a y 1.3b*).

La dependencia de M_s según la composición tiene importantes consecuencias prácticas. Se exige un control de composición muy preciso cuando se funden las aleaciones. Dependiendo del valor de M_s requerido, el control necesario se sitúa entre una décima y una céntima del % atómico. Consecuentemente, para realizar el control de calidad, en la mayoría de los casos se caracteriza la temperatura de transformación en lugar de la composición química.

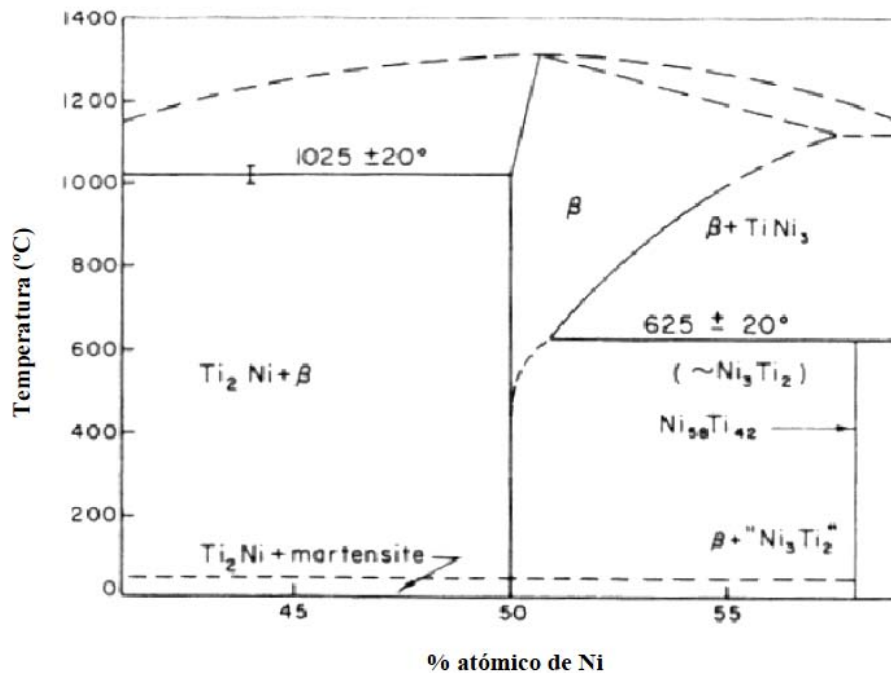


Figura 1.2 Diagrama de fase de las aleaciones NiTi centrado en las composiciones equiatómicas.

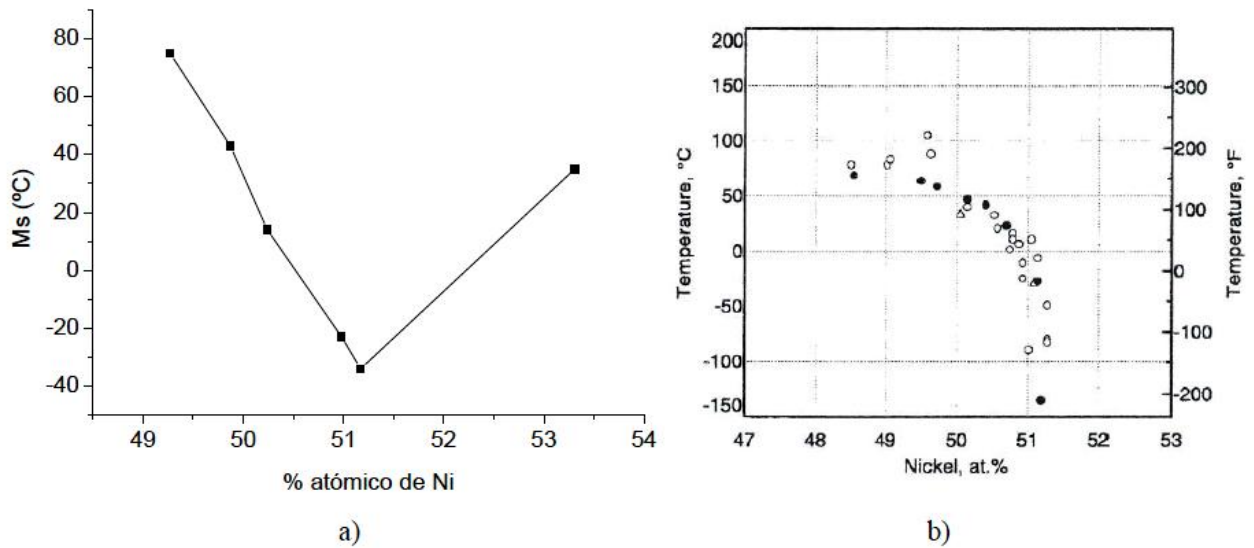


Figura 1.3 Curvas experimentales de la variación de M_s en función del contenido en Ni de Aleaciones de NiTi

Además, puede aparecer una fase intermedia, llamada Fase R. Esta transformación, ocasionada por una distorsión romboédrica de la celdilla unitaria cúbica de la austenita, aparece antes de la transformación martensítica. Es típica de las aleaciones termomecánicamente tratadas y con presencia de algún otro aleante.

Esta transformación también presenta memoria de forma y pseudoelasticidad, pero con un rango de histéresis mucho menor que en la transformación martensítica. Por ello, es una aleación indicada para aplicaciones donde el ancho de histéresis ($A_F - M_S$) deba ser menor.

1.3. ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA

La estructura cristalina característica de la fase austenítica en las aleaciones con memoria de forma de NiTi se designa estructura B2 y corresponde a una estructura cúbica centrada en el cuerpo, donde los átomos de Ni ocupan el centro de la red (en blanco en la *figura 1.4*), mientras que los átomos de Ti están alrededor (en negro en la *figura*).

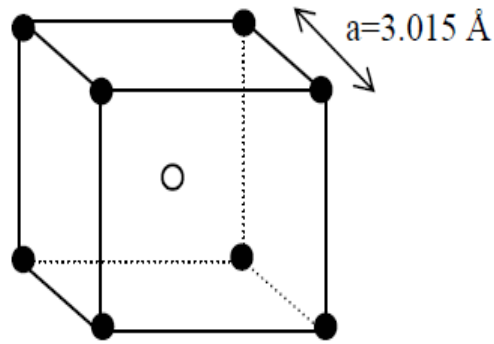


Figura 1.4. Estructura B2 (también llamada estructura CCC) característica de la austenita en las aleaciones con memoria de forma NiTi

1.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las aleaciones con memoria de forma NiTi tienen un comportamiento mecánico distinto en función de la fase (como se indica en la *figura 1.5*).

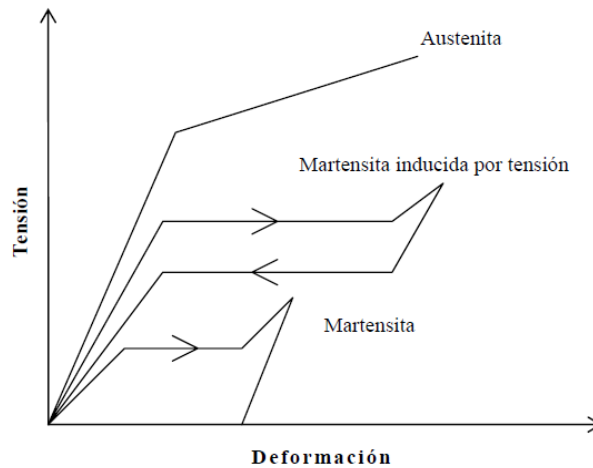


Figura 1.5 Esquemática de las curvas tensión-deformación en función de la fase en materiales con memoria de forma.

La austenita es la fase más dura y resistente, mientras la fase martensítica es fácilmente deformable y más blanda, siempre y cuando no contengan precipitados que podrían incluso invertir este comportamiento.

En la *tabla 1.2*, se presenta un resumen de las propiedades mecánicas del NiTi en función de la fase presente.

Tabla 1.2 Propiedades mecánicas de las aleaciones NiTi en función de la fase presente

	Austenita	Martensita
Resistencia máxima a tracción* (MPa)	800-1500	103-1100
Límite elástico* (MPa)	100-800	50-300
Módulo elástico (GPa)**	70-110	21-69

Una de las ventajas del uso de NiTi en aplicaciones ortopédicas o dentales, en lugar de otro material metálico, sea acero inoxidable (E=210 GPa) u otra aleación de Ti (E=110 GPa), es su bajo módulo elástico, más cercano al módulo elástico del hueso (E=10-20 GPa). Esto permite disminuir el problema de apantallamiento de tensiones “stress-shielding”, que es causado por la gran diferencia de módulo entre el material y el tejido óseo, lo que trae como consecuencia pérdida de masa ósea y la atrofia del hueso u osteopenia lo cual debilita enormemente al hueso provocando a menudo el aflojamiento del implante o de la prótesis e incrementa el riesgo de fractura de éste e incluso del implante. Consecuentemente al fracaso del biomaterial.

1.5. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Dentro de las series galvánicas (en agua de mar), la familia de las aleaciones base NiTi es ligeramente más noble que el acero inoxidable 316, y tiene un comportamiento a la corrosión similar.

Su excelente resistencia a la corrosión se debe a una delgada capa de óxido de titanio que pasiva al material. Esta capa es muy estable y hace que las aleaciones NiTi sean muy resistentes a muchos tipos de ataque. Sin embargo, bajo condiciones muy agresivas, como las que se encuentran en soluciones de cloruros muy ácidos, esta capa puede romperse. Además, algunos trabajos han demostrado que el proceso de repasivación, es decir de formación de una nueva capa de óxido, en estos materiales era lento y difícil.

La oxidación y resistencia a la corrosión de las aleaciones de Ni, tales como NiCo, NiCr, NiCrFe NiAl, están estrechamente relacionadas con la superficie de las reacciones químicas en diferentes entornos y en diferentes temperaturas. En un estudio de la aleación NiCo, la oxidación preferencial y la segregación de Co por oxígeno-inducido fueron observadas a 500°C y 10^{-5} torrlicelli de oxígeno. La oxidación de Ni fue detectada a 4500 L ($1 \text{ L} = 10^{-6}$ Torrlicelli) de exposición de oxígeno. La Oxidación preferencial seguida de una segregación de Cr por oxígeno-inducido fue mostrada por Steffen and Hofmann en una aleación de NiCr en una temperatura ambiente y bajas presiones de oxígeno (10^{-6} a 10^{-8} Torrlicelli). El Ni permanecía metálico aun después de 6×10^{-6} y 7×10^{-6} de exposición de Oxígeno. La oxidación preferencial de Co y Cr sobre el Ni es relacionado a la relativa magnitud de sus energías libres y de formación. El efecto de la presión parcial del oxígeno en la oxidación de Ni₃Al a temperaturas por encima de los 600°C ha sido estudiado por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y espectroscopia Auger de electrones. A bajas presiones de oxígeno, solo óxido de aluminio fue encontrado. A presión atmosférica, NiO; NiAl₂O₄ y Al₂O₃ se encontraron presentes.

El estudio del Ti y sus aleaciones ha ganado importancia debido a las numerosas aplicaciones de de estos en la industria aeroespacial, química y médica. La excelente resistencia a la corrosión y sus propiedades de biocompatibilidad del Ti son estrechamente relacionadas con la presencia de una estable película pasivante de óxido en la superficie. La Oxidación de Pt₃Ti a 377°C y 10^{-8} torrlicelli de oxígeno, produce una capa superficial de óxido compuesto principalmente de TiO₂. La oxidación a temperaturas mayores (727°C) y a mayores presiones de oxígeno (10^{-7} Torrlicelli) produce una nueva característica que es identificado como Ti³⁺, indicando la presencia de defectos o iones descoordinados. En otro estudio la capa de óxido producida por la oxidación térmica y anódica de Ti-6Al-4V ha sido notada estar compuesta principalmente de TiO₂.

En aleaciones 50% NiTi a bajas presiones de oxígeno (10^{-4} torrlicelli) y temperatura ambiente, el Ti forma óxidos TiO_x, mientras que el Ni permanece en su forma metálica aun después de 40 minutos de exposición al oxígeno. A 400°C y 10^{-4} Torrlicelli de oxígeno, inducida por el oxígeno la segregación Ti se logra con la oxidación selectiva de Ti, resultando en una superficie casi totalmente cubierta con TiO₂. El resultado de la oxidación a baja presión y a presión atmosférica son muy similares excepto que la formación de óxidos de Ni es observada después

del primer minuto. A 450°C y presión atmosférica, áreas que comprenden una mezcla de NiO y TiO₂, de la misma manera áreas que solo comprenden TiO₂, son formadas en la superficie, bajo esta capa se encuentra una capa de TiO₂ completamente. La figura 1.6 presenta un resumen del proceso de oxidación a diferentes temperaturas y presiones de oxígeno.

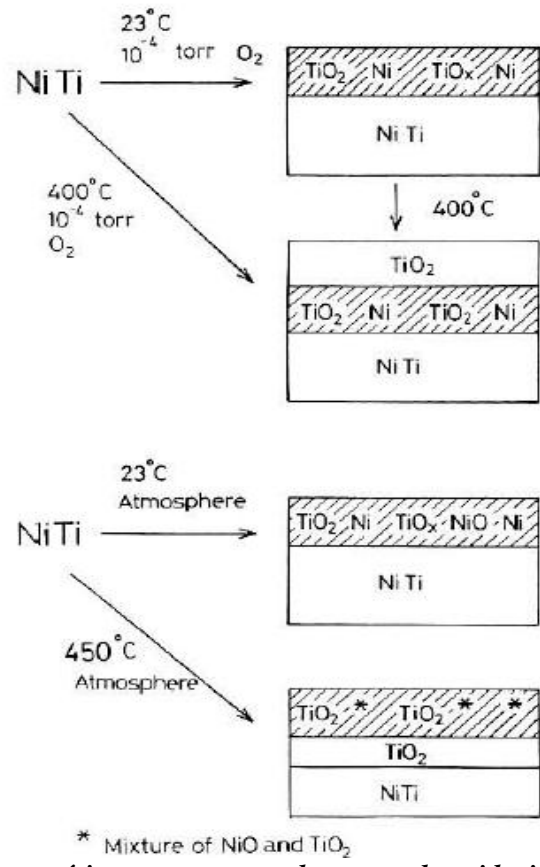


Figura 1.6 Diagrama esquemático que muestra el proceso de oxidación a diferentes presiones de oxígeno y diferentes temperaturas

CAPÍTULO 2

ALEACIONES DE MEMORIA DE FORMA (AMF)

2.1 ALEACIONES DE MEMORIA DE FORMA (AMF)

La investigación sobre materiales es en estos días una de las disciplinas más cultivadas. En la actualidad la ciencia-ingeniería de materiales se enfoca a la satisfacción de las demandas de la humanidad mediante la creación de materiales hechos a la medida. Consecuentemente, el estado actual de la investigación atiende tanto a necesidades de la humanidad de orden muy general como a requerimientos muy particulares de ciertas comunidades. En el primer caso se obtienen resultados universalmente aplicables y en el segundo soluciones de importancia local y que pudieran tener poco sentido para otra comunidad.

Son muchos los ejemplos útiles para dar un panorama general sobre el estado actual y las perspectivas de la ciencia-ingeniería de materiales. De entre ellos los que a nosotros nos interesan son los así llamados aleaciones con memoria de forma (AMF).

Las AMF, en inglés *Shape Memory Alloys* (SMA), son materiales metálicos que tienen la capacidad de „recordar” una forma determinada, incluso después de severas deformaciones.

El nitinol posee la capacidad de detectar un cambio en la temperatura ambiente y es capaz de convertir su forma a una estructura pre-programada. Mientras es suave y fácilmente deformable en su forma de más baja temperatura (martensita), recupera su forma y rigidez original cuando se calienta hasta su forma de más alta temperatura (austenita). Esto se conoce como efecto de memoria de forma de un solo sentido. La capacidad de las aleaciones con memoria de forma de recuperar una forma preestablecida al calentarse por encima de las temperaturas de transformación y para volver a una cierta forma alternativa al enfriarse se conoce como el efecto de memoria de dos vías de forma.

En el caso de las aleaciones metálicas, el efecto de memoria de forma se basa en la transición que se produce entre dos fases sólidas, una de baja temperatura o martensítica y otra de alta temperatura o austenítica.

Las aleaciones con memoria de forma, como el nitinol, se someten a una transformación de fase en su estructura cristalina al enfriarse desde una fase más fuerte, la forma de alta temperatura (austenita) a una fase más débil, la forma de baja temperatura (martensita), como se simula en la figura 2.1. Esta transformación de fase natural es la base de las propiedades únicas de estas aleaciones - en particular, la memoria de forma y superelasticidad.

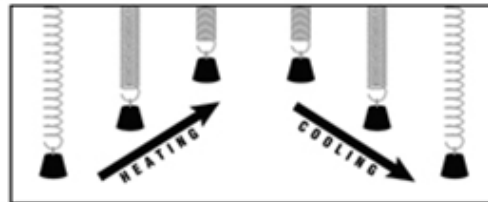


Figura 2.1: Efecto de memoria de forma por temperatura

El material se deforma en la fase martensítica y recupera, de forma reversible, sus dimensiones originales mediante el calentamiento por encima de una temperatura crítica de transición; en resumen es un cambio de sólido a sólido en el que se produce una modificación de forma.

Estas aleaciones únicas también muestran un comportamiento superelástico, cuando son deformadas a una temperatura que es ligeramente superior a las temperaturas de transformación M_s . Este efecto es causado por la formación de martensita inducida por el estrés por encima de su temperatura normal de formación. Debido a que se ha formado por encima de su temperatura normal, la martensita vuelve inmediatamente a austenita deformada en cuanto desaparece el estrés. Este proceso proporciona una gran elasticidad, elasticidad "como de hule" en estas aleaciones (como se muestra en la figura 2.2).

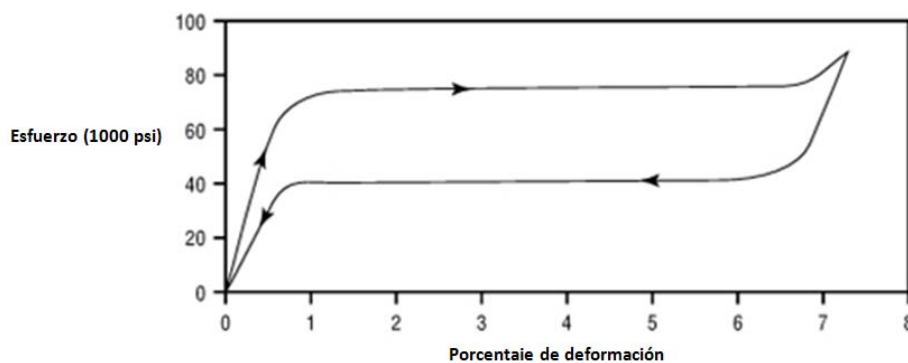


Figura 2.2 Curva clásica de efecto de superelasticidad en aleaciones de NiTi

2.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Los primeros pasos hacia el descubrimiento del efecto memoria de forma se informa se tomaron en la década de 1930. La primera observación del fenómeno de memoria de forma tuvo lugar en 1932 por parte del sueco Arne Ölander. Éste descubrió un comportamiento pseudoelástico al trabajar con una aleación Au-Cd.

En 1938, A. B. Greninger y V. G. Mooradian observaron en una aleación Cu-Zn a la fase martensítica aparecer y desaparecer cuando la temperatura bajaba y subía.

El fenómeno básico del efecto de memoria dominado por el comportamiento termoelástico de la fase martensítica se informó ampliamente una década más tarde por Kurdjumov y Khandros (en el año de 1949) y sucesivamente por Chang y Read (en el año de 1951).

El gran salto en el estudio de las aleaciones con memoria de forma fue realizado hasta la década de los 60's, W. Buehler y sus compañeros dentro del laboratorio naval de artillería Estadounidense descubrieron el efecto de memoria de forma en una aleación equiatómica de níquel y titanio, a la cual llamaron Nitinol como un acrónimo de Nickel-Titanium Naval Ordnance Laboratory (níquel-titanio laboratorio de artillería naval), lo que puede considerarse un paso significativo en el campo de los materiales con memoria de forma. Desde ese momento, se han realizado investigaciones intensivas para esclarecer la mecánica básica del comportamiento de las aleaciones de forma. Los primeros esfuerzos para explotar el potencial de NiTi como material de implante fueron hechos por Johnson y Alicandri en 1968.

La utilización de NiTi para aplicaciones médicas fue reportada por primera vez en la década de 1970 (por Cutright en 1973, Iwabuchi en 1975, Castleman en 1976 y Simon en 1977).

En la década de 1980 la idea alcanzo un mayor apoyo, y algunas aplicaciones en la ortodoncia y en el área de ortopédica experimental, fueron realizadas. Fue sólo hasta mediados de la década de 1990, sin embargo, que las primeras aplicaciones de los stents comerciales hicieron su aparición en la medicina.

Además de las aleaciones NiTi que se estudian en este proyecto, existen otras aleaciones que también presentan la propiedad de memoria de forma, como por ejemplo: Fe-Pt, Fe-Ni-C, Fe-Ni-Nb, Fe-Cr-Ni-Mn, Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Zn-Al.

Estas aleaciones presentan otras propiedades notables, como la superelasticidad y una gran capacidad de amortiguamiento. La superelasticidad es la capacidad de un material para recuperar deformaciones mucho mayores que los materiales convencionales.

La diferencia y ventaja entre superelasticidad y memoria de forma es que en el caso de la superelasticidad no es necesario aplicar temperatura.

2.3 EL EFECTO DE LA MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma presentan un comportamiento completamente distinto al de los materiales usuales. Por ejemplo, mientras que se considera que la gran mayoría de los metales comienzan a deformarse plásticamente a partir de un 0.2% de elongación cuando son sometidos a un ensayo de tensión, las aleaciones con memoria de forma pueden deformarse hasta un 10% sin llegar a su plasticidad. Una aleación metálica posee memoria de forma sí después de una deformación permanente a baja temperatura, esta recupera su forma inicial con un simple calentamiento.

El efecto de memoria de forma se refiere a la capacidad que poseen algunos materiales para recuperar la forma que tienen inicialmente, incluso tras haber sufrido grandes deformaciones. Estas aleaciones al ser deformadas a bajas temperaturas, en fase martensítica, cuando son calentadas vuelven a la fase austenítica y a su forma inicial.

La transformación de una fase estable a alta temperatura (austenítica) a otra fase, generalmente metaestable, llamada martensítica, que ocurre como consecuencia del enfriamiento brusco es una transformación que tiene la particularidad de llevarse a efecto sin difusión, es decir, sin difusión atómica. Lo que ocurre es simplemente un desplazamiento de átomos en forma organizada, de modo que la estructura cristalina se modifica.

Para ayudarnos a entender mejor este proceso se tienen que definir las temperaturas de transformación de una aleación con memoria de forma: M_S (Martensite Start, comienzo de formación de la martensita) y M_F (Martensite finish, final de formación de la martensita) se refieren a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación martensítica, y A_S y A_F se refieren a las temperaturas de inicio y de fin de la transformación austenítica. En otras palabras, M_S es la temperatura a la que, enfriando desde altas temperaturas donde la fase austenítica es la fase estable, empieza a formarse martensita. Entre M_S y M_F coexisten las dos fases (martensita y austenita) y a temperaturas por debajo de M_F se tiene 100% de martensita. Pasa lo mismo con las temperaturas A_S y A_F pero respecto a la fase austenítica y calentando a partir de la martensita.

Si bien fue el acero el primer material en el que se observó este tipo de transformación, no es el único en el que ocurre, y tal proceso cobra particular significación cuando se observa en aleaciones no ferrosas como níquel-titanio, en la que se traduce en el efecto memoria de forma. Además, en estas aleaciones es posible obtener la transformación martensítica no sólo mediante cambios de temperatura sino también por esfuerzo mecánico.

Considérese, por ejemplo, una tira (plaqueta) de la aleación níquel-titanio en fase austenítica (A) a la temperatura T_1 (Figura 2.3a)). Mediante enfriamiento rápido se lleva la muestra a su fase martensítica (M) y se tendrá lo mostrado en la figura 2.3b), en la que la tira tendrá la misma forma geométrica pero estará en una fase distinta (martensítica) y a temperatura T_2 . Si en esta fase y a la temperatura T_2 se aplica un esfuerzo creciente, la plaqueta se deformará en dos etapas: primero de manera elástica, para continuar deformándose por reorientación de granos de diferente orientación cristalográfica (Figuras 2.3c) y 2.3d)). En esta segunda etapa se llegan a obtener deformaciones hasta de un 10% sin que se inicie la deformación plástica del material. Al retirar el esfuerzo la muestra se encuentra en las condiciones siguientes: en fase martensítica, deformada en relación con su forma original, sin esfuerzo externo y a temperatura T_2 . Si ahora se eleva la temperatura de T_2 a T_1 , lo que ocurre es que la plaqueta regresa a su fase austenítica y recobra su forma original (Figura 2.3d)). Dicho de otra manera, el material recuerda la fase y forma que tenía a la temperatura T_1 , y de aquí el nombre de fenómeno de "memoria de forma simple".

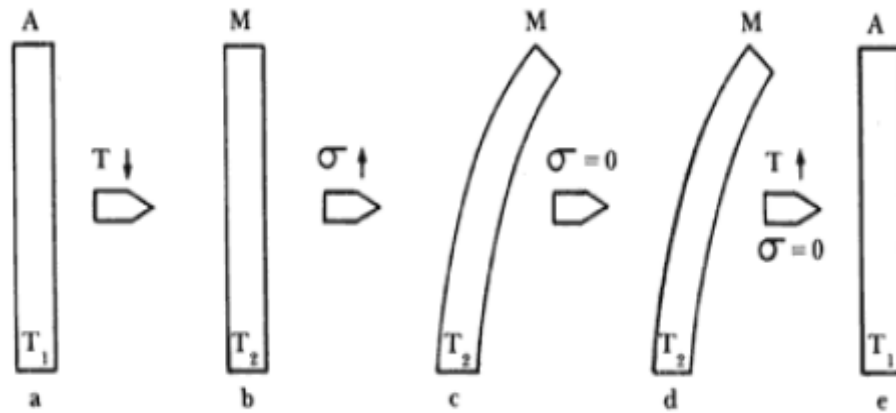


Figura 2.3 Diagrama ejemplificando el efecto de la memoria de forma

En la mayoría de los casos, el efecto de la memoria es de un camino. Esto es, luego de enfriarse, la aleación no sobrelleva ningún cambio en su forma, aunque la estructura cambie a martensita.

La martensita se deforma en un gran porcentaje, sin embargo, dicha deformación se retiene hasta que el material se calienta, que es cuando se produce la recuperación de la forma. Luego del reenfriamiento, el material no recupera la forma espontáneamente, pero debe ser deformada deliberadamente si se quiere recobrar la forma deseada.

Sin embargo es posible producir en algunas aleaciones una memoria de dos caminos. Eso es, que el cambio de forma ocurra tanto enfriando como calentando. La cantidad de veces que se puede cambiar de forma es significativamente menor que la que se obtiene en aleaciones con una única memoria, y se genera muy poca tensión por la aleación cuando trata de asumir la forma de baja temperatura. El cambio de forma al calentarlo puede aún proporcionar gran fuerza, como la de la memoria de un camino.

2.3.1 MEMORIA DE FORMA DE DOBLE CAMINO

El fenómeno de la memoria de forma de doble camino (en adelante TWSME, Two-way Shape Memory Effect) se define como un cambio espontáneo de forma de un componente tanto al calentar como al enfriar. El material recuerda tanto la forma de alta temperatura como la de baja, así como las formas intermedias entre estos extremos, todo como consecuencia de una transformación de fase termoelástica y sin difusión.

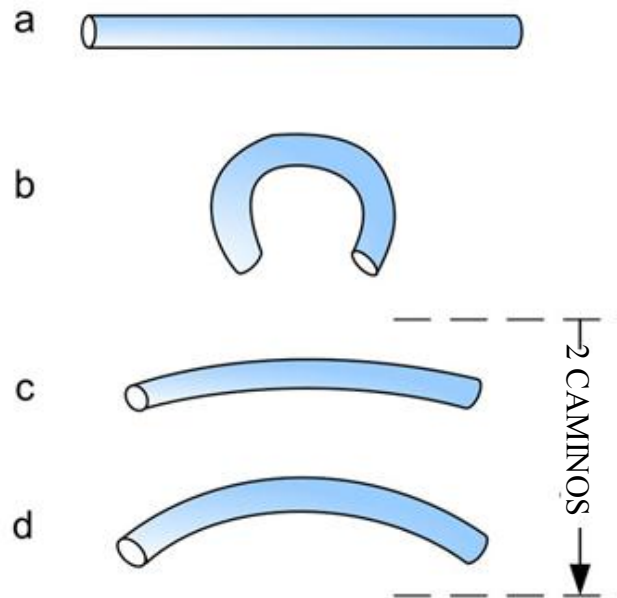


Figura 2.4 Memoria de doble camino

El efecto de memoria de forma de doble camino es una característica de las aleaciones de memoria de forma que supone la base de numerosos dispositivos utilizados en la industria. El TWSME consiste en un cambio de forma espontáneo y reversible al variar la temperatura (ciclo térmico), de la fase de alta temperatura, la fase padre o fase austenítica, a la fase de baja temperatura, la fase martensítica. Este efecto no es una propiedad intrínseca de las aleaciones con memoria de forma, y requiere tratamientos termomecánicos de tipo cíclico, comúnmente conocidos como procesos de entrenamiento. El efecto de memoria de forma de doble camino está fuertemente asociado con el desarrollo de variantes martensíticas de orientación preferente durante la transformación martensítica y la aparición de cierto tipo de asimetría microestructural en la fase austenítica.

Uno de los materiales que mejor desarrollan este fenómeno es la aleación equiatómica níquel-titanio, que se utiliza notablemente en el ámbito industrial en actuadores, sistemas de regulación térmica de flujos, etc.

El efecto de memoria de forma de doble camino no es un fenómeno intrínseco de estos materiales. Al contrario que el fenómeno de memoria de forma de un camino, el material debe ser sometido a tratamientos termomecánicos llamados "entrenamientos".

Existen cinco métodos de entrenamiento para desarrollar el efecto de memoria de forma de doble camino: el método de sobredeformación martensítica, la aplicación del ciclo de memoria de forma, el entrenamiento por ciclo pseudoelástico, la aplicación de ciclo térmico en martensita deformada y forzada, y un último método que actúa como una combinación de los métodos de memoria de forma y pseudoelástico.

Esto implica que se van a generar zonas sometidas a tensiones internas en la fase austenítica y que estas tensiones van a controlar indirectamente la transformación martensítica que se inducirá posteriormente por enfriamiento. En consecuencia, las diferentes técnicas que existen para obtener las zonas sometidas a tensión interna se consiguen, o bien deformando el material en la fase austenítica para obtener defectos permanentes en la estructura tales como dislocaciones, bien deformando el material con objeto de obtener martensita inducida por tensión, bien generando precipitados de martensita que sean estables y no desaparezcan cuando se caliente el material por encima de la temperatura de transformación martensita-austenita.

Las rutinas de entrenamiento empleadas se pueden representar esquemáticamente en un diagrama tridimensional tensión-deformación-temperatura, como el que se muestra en la figura 2.5, en el que se han representado los tres procedimientos sometidos a estudio.

El método I se corresponde con el efecto de memoria de forma de doble camino desarrollado por sobredeformación de la fase martensítica. Los pasos a seguir en esta rutina son: enfriamiento del material por debajo de M_F , a continuación se deforma severamente excediendo el límite de completa recuperación y finalmente calentar por encima de A_F . Al volver a calentar hasta la fase austenítica, la aleación no recuperará completamente la forma original, debido a la excesiva deformación aplicada, lo que generará una deformación permanente acumulada.

El método II corresponde al entrenamiento por aplicación de ciclo térmico en martensita deformada y forzada. En este caso, los pasos a seguir son: se enfría la muestra por debajo de M_F , se deforma para obtener martensita inducida por tensión, posteriormente se ancla la muestra en esa posición deformada y, por último, se calienta por encima de A_F .

El entrenamiento bajo tensión constante corresponde al método III. En este caso, el material es sometido a una tensión constante en la fase austenítica con objeto de obtener una cierta cantidad de martensita inducida por tensión. Manteniendo esa tensión, el entrenamiento consiste en enfriar por debajo de M_F y calentar por encima de A_F un número determinado de ciclos.

En el ámbito de desarrollo experimental, hay métodos que ofrecen más dificultades técnicas que otros. Es por ello que se han elegido los tres métodos arriba explicados, ya que presentan menos problemas de implementación y también menos variables de control sujetas a cambios que alteren la interpretación de los resultados. Tampoco hay que olvidar el objetivo final de estos estudios no es sino la posible utilización de este material en aplicaciones industriales reales, donde el material puede trabajar en diferentes modos.

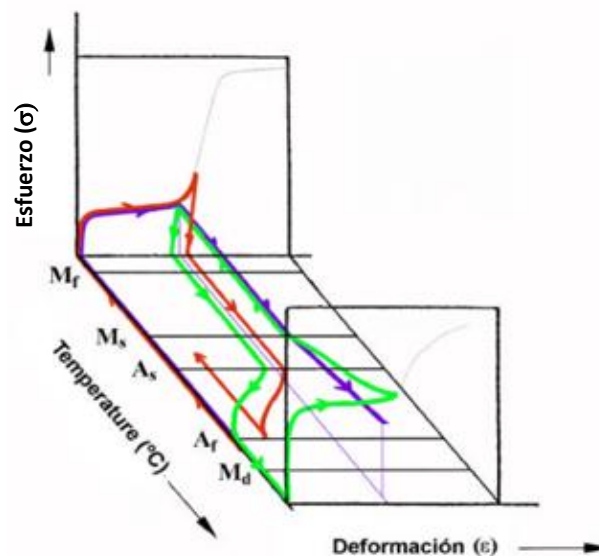


Figura 2.5 Métodos de entrenamiento

Por tales motivos, se han elegido entrenamientos basados en ensayos de tracción axial y en ensayos de flexión. En el entrenamiento a flexión se comparan los métodos I y II, y en el de tracción los métodos I y III.

Las aleaciones con memoria de forma, sin embargo, no son para todas las aplicaciones. Hay que tener en cuenta las fuerzas, los desplazamientos, las condiciones de temperatura, y las tasas exigidas de un ciclo de accionamiento particular. Las ventajas de Nitinol pueden agudizarse a

medida que las dimensiones de la aplicación disminuyen. Mecanismos de gran tamaño pueden encontrar solenoides, motores, así como electroimanes, mucho más apropiado. Sin embargo, en aplicaciones en las que los actuadores tales no se pueden utilizar, las aleaciones con memoria de forma brindan una excelente alternativa. Hay pocos mecanismos de activación que producen el trabajo más útil por unidad de volumen de Nitinol.

2.4 SUPERELASTICIDAD.

Una aleación con memoria de forma muestra superelasticidad cuando es deformada en un rango de temperaturas en el cual se forma martensita termoelástica, bajo la aplicación de una determinada tensión. Cuando dejamos de aplicar esta tensión, el material vuelve a su forma original, de esta manera la deformación producida es completamente reversible. Por lo tanto, el fenómeno de superelasticidad se basa en la formación de martensita inducida por tensión.

La formación de la martensita es un proceso termoelástico, cuando bajamos la temperatura crecen y se forman nuevas placas de martensita. Si no hay ninguna carga aplicada, la formación de martensita empieza a una temperatura llamada M_S . Pero, si aplicamos una tensión, la martensita empieza a formarse antes de la M_S (M_D , Temperatura máxima de formación de la martensita inducida), y esta martensita se llama martensita inducida por tensión. El efecto de superelasticidad puede ocurrir en un rango de temperatura entre A_F y M_D .

La aplicación de una tensión externa causa la formación de martensita a temperaturas superiores a M_S . La deformación macroscópica está acomodada por la formación de martensita. Cuando la tensión es liberada, la martensita se transforma de nuevo en austenita y la muestra vuelve de nuevo a su forma original (Fig. 2.6). Las aleaciones superelásticas de NiTi pueden ser deformadas varias veces más que las aleaciones de metales comunes sin que se deforme plásticamente, lo que refleja su comportamiento similar a la goma. Esto es, sin embargo, observable únicamente en un rango de temperaturas determinadas. La mayor temperatura a la que ya no puede producirse martensita inducida por el estrés es M_D . Por encima de la temperatura M_D las aleaciones de NiTi se deforman por deslizamiento de la misma forma que los materiales ordinarios. Por debajo de A_S , el material es martensita y no se recupera. Por lo tanto, la superelasticidad solo aparece en una gama de temperaturas de cerca de A_F y hasta M_D . La mayor capacidad de recuperación se produce cerca de A_F .

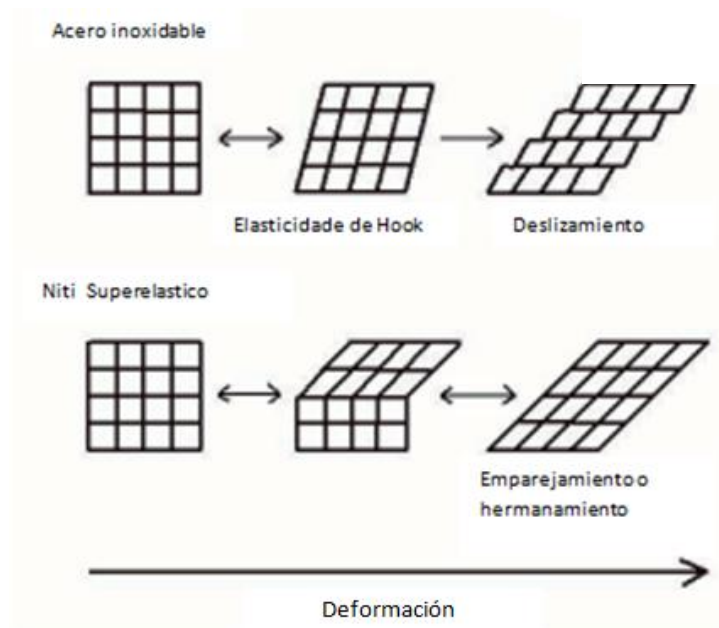


Figura. 2.6 Presentación esquemática de los cambios de estructura de la red cristalina causados por una carga externa sobre acero inoxidable o sobre una aleación de NiTi superelástico.

En el acero inoxidable, la carga externa primero causa deformaciones reversibles de tipo Hookian en la zona elástica (tipo de elasticidad en el que la deformación o la tensión del material es proporcional a la tensión aplicada, en conformidad con la Ley de Hooke). En el área de plástica, la deformación tiene lugar a través del mecanismo conocido como deslizamiento. Esta deformación es irreversible. En aleaciones de NiTi superelásticas, el estrés externo produce un tipo de acomodamiento por “hermanamiento”, que se recupera cuando el estrés externo es eliminado.

2.4.1 LIMITACIONES PARA EL COMPORTAMIENTO SUPERELÁSTICO DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Alrededor del 8% de deformación puede ser recuperado por el calentamiento o por retirar la carga. Deformar por encima del valor límite se mantendrá como una deformación plástica permanente. La temperatura de funcionamiento para los dispositivos de memoria de forma no debe moverse significativamente lejos del rango de transformación, o en consecuencia las características de la memoria de forma pueden ser alteradas. Un implante de NiTi con memoria de forma debe ser deformado a una temperatura inferior a la temperatura A_s (que por lo general

es menor a 5 °C). Por otra parte, el límite de deformación determinada por el diseño distintivo del implante (ángulos, espesores, etc.) y la tolerancia intrínseca del material NiTi a la carga, no deben ser pasados por alto.

2.5 CAPACIDAD DE AMORTIGUAMIENTO

La alta capacidad de amortiguamiento está asociada con la disipación de energía. La capacidad de amortiguamiento, es decir la capacidad de absorber energía, es más alta en la fase martensítica, particularmente a temperaturas alrededor de M_s .

Esta alta capacidad de amortiguamiento es muy pronunciada en materiales con memoria de forma, pero se observa también en materiales no féreos. Se supone que el efecto se origina por transformación martensítica.

2.6 PSEUDOELÁSTICIDAD

Al contrario que el efecto de memoria de forma, que aparece en las aleaciones con memoria de forma a causa de un cambio de temperatura, el fenómeno de pseudoelásticidad se produce a temperatura constante, estando por encima de A_F , es decir, con una microestructura 100% austenita.

Este efecto se presenta por transformación martensítica termoelástica inducida por aplicación de una tensión externa. La carga aumenta hasta que el material está completamente transformado en martensita por deformación vía maclado.

Una vez la estructura se ha transformado en martensita, la deformación puede aumentar al poseer la martensita un módulo elástico más bajo que la austenita.

Al relajar la carga, el material se retransforma en austenita, ya que la temperatura queda por encima de A_F , y el material recupera su forma inicial. Esta deformación reversible es mucho más grande que la deformación elástica producida dentro de una sola fase, este comportamiento es representado en la figura 2.7.

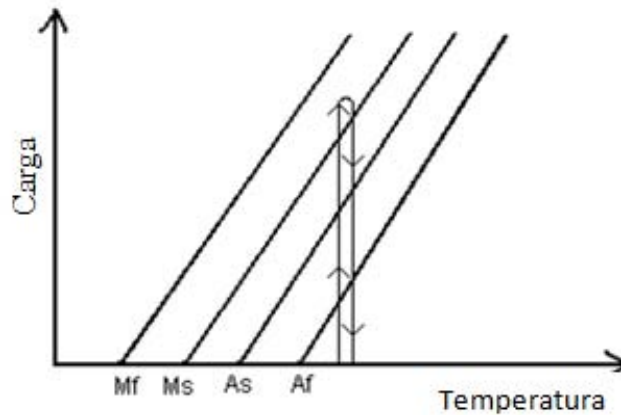


Figura 2.7 Comportamiento Pseudoelástico

2.7 ENTRENAMIENTO DE MEMORIA DE FORMA

El uso de la memoria de la forma de un sólo sentido o de las propiedades superelásticas de NiTi para una aplicación específica requiere un pedazo de NiTi para ser moldeado en la forma requerida. El tratamiento térmico característico entonces se realiza para ajustar el modelo a su forma final. Los métodos de tratamiento térmico utilizados para establecer las formas, tanto en el efecto de memoria de cómo para el uso de las propiedades superelásticas de NiTi son similares. Son necesarios los parámetros adecuados de tratamiento térmico (temperatura y tiempo adecuados) para establecer la forma y las propiedades del elemento. Por lo general, se pueden determinar de manera experimental para los requerimientos de cada pieza buscada. Se prefieren los enfriamientos rápidos de algunos tipos, tales como enfriamiento por agua o el enfriamiento con aire comprimido.

El entrenamiento de efecto memoria de forma o la martensita inducida por estrés, la formación pueden realizar el procedimiento para el efecto de memoria de forma de dos vías. En el entrenamiento de efecto de memoria de forma, la muestra se enfría por debajo de M_F y flexionada de la forma deseada. A continuación se calienta a una temperatura superior a A_F y sucesivamente se le permite libremente a retomar su forma austenítica. El procedimiento se repite 20 a 30 veces, lo que completa la formación y el entrenamiento. La muestra ahora asume su forma programada al enfriarse por debajo de M_F y toma la otra forma cuando se calientan por encima de A_F .

En el entrenamiento de martensita inducida por estrés, la muestra se deforma por encima de M_s para producir las variantes preferidas de martensita inducida por el estrés y luego se enfría por debajo de la temperatura M_f . Subsiguientemente la muestra es calentada por encima de la temperatura A_f , la muestra toma su forma austenítica original. Este procedimiento se repite 20-30 veces para obtener las condiciones deseadas.

CAPITULO 3

TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA TERMOELASTICA

3.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El comportamiento único de NiTi se basa en la temperatura de transformación desde una fase austenítica a una fase martensítica a escala atómica, a la cual se le conoce como transformación martensítica termoelástica. La transformación martensítica termoelástica que produce la recuperación de forma es el resultado de la necesidad de la estructura de la red cristalina para acomodarse en el estado de energía mínima dentro de una temperatura determinada.

En las aleaciones de nitinol, la simetría relativa entre las dos fases conduce a una transformación muy ordenada, donde los desplazamientos de los átomos individuales se pueden predecir con gran exactitud lo que finalmente conlleva un cambio de forma en una escala macroscópica. La estructura cristalina de la martensita es relativamente menos simétrica en comparación con la de la fase principal. La estructura cristalina austenítica es una estructura cúbica simple, mientras que la martensita tiene una estructura rómbica más compleja.

Si un solo cristal de la fase original es enfriado por debajo de M_F , a continuación, las variantes de martensita con un total habitualmente de 24 planos cristalográficamente equivalentes son generalmente creados. Hay, sin embargo, sólo una fase previa posible de orientación (austenita), y todas las configuraciones martensíticas volverán a ser la única estructura definida de forma al calentarse por encima de A_F . El mecanismo por el que deforman todas las variantes de martensita en una única fase se denomina duplicación, y puede ser descrito como un desplazamiento simetría especular (es decir como de espejo) de los átomos a través de un determinado plano atómico, el plano de hermanamiento.

Aunque la mayoría de los metales se deforman por deslizamiento o dislocaciones, el nitinol responde al estrés, simplemente cambiando la orientación de su estructura cristalina a través del movimiento de los límites individuales. Una muestra de NiTi se deforma en la variante que consiste sólo a la correspondencia que produce la tensión máxima. Sin embargo, la deformación más allá de esto dará lugar a la deformación plástica clásica por deslizamiento, que es

irrecuperable y por lo tanto no tiene ningún efecto "memoria". Si la deformación se detiene a mitad de camino, la muestra contendrá múltiples variantes de correspondencia diferentes.

Si esta muestra se calienta por encima de A_F , una fase primera con una orientación idéntica a la existente antes de la deformación es creada a partir de las variantes de correspondencia de conformidad con las correspondencias entre la fase de red original y cada variante, como se muestra en la figura 3.1. Este fenómeno obliga al material a volver completamente a la forma que tenía antes de la deformación. El fenómeno anterior es la base de propiedades tan especiales tales como son el efecto memoria de forma y superelasticidad.

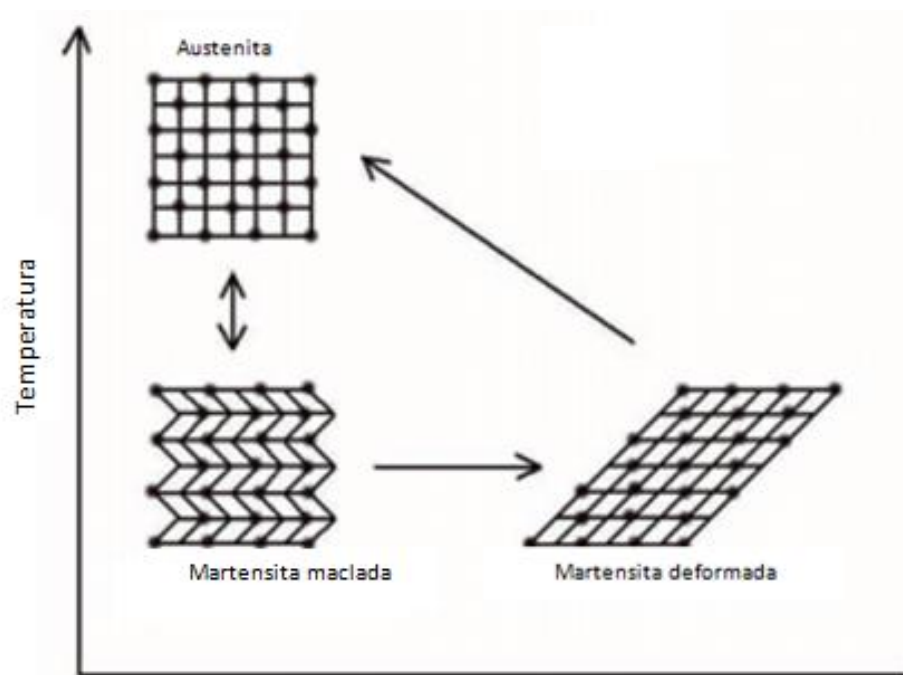


Figura 3.1 Transformación de la austenita a la fase martensítica y el efecto memoria de forma.

Como se muestra en la figura anterior la estructura austenítica de alta temperatura sufre un proceso de hermanamiento conforme se baja la temperatura. Esta estructura hermanada se conoce como martensita. La estructura martensítica se deforma con facilidad por el estrés externo dentro de una forma particular, y la estructura cristalina sometida al esfuerzo produce un registro paralelo. Cuando se calienta, la martensita deformada reanuda su forma austenítica, y el fenómeno de memoria de forma macroscópica es percibido.

3.2 MARTENSITA: PERSPECTIVA MICROSCÓPICA

Las transformaciones de estado de los sólidos son de dos tipos: de difusión y de desplazamiento. Las transformaciones por difusión son aquellas en las que sólo se puede formar una nueva fase moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Se requiere un amplio rango de difusión porque la nueva fase es de diferente composición química que la fase matriz de la que se forma. Dado que se requiere una migración atómica, la evolución de este tipo de transformación depende del tiempo y la temperatura. Sin embargo, las transformaciones por desplazamiento no requieren un amplio rango de movimientos y en este caso los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la fase matriz.

Dado que no es necesaria una migración atómica, las transformaciones por desplazamiento generalmente son independientes del tiempo y el movimiento de la interface (entre las dos fases es tremendamente rápido, estando limitado sólo por la velocidad del sonido). Se suelen llamar transformaciones atómicas, dado que la cantidad de nueva fase creada usualmente depende sólo de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura. Las transformaciones martensíticas son generalmente de este segundo tipo, y se forman enfriando desde una fase a alta temperatura llamada fase madre o austenita. Son, además, transformaciones independientes de la difusión, que se produce de modo instantáneo y manteniendo una relación de orientación entre la fase madre y la martensítica. Los términos de martensita y austenita originalmente se referían sólo a fase de aceros, sin embargo se ha extendido el término refiriéndose no sólo al material sino al tipo de transformación. Son, además, transformaciones de primer orden en el sentido de que se libera calor en su formación, hay una histéresis asociada a esa transformación y hay un rango de temperatura en el que coexisten austenita y martensita. Resumiendo las principales características de la martensita, podemos ver que se forma enfriando, con una fracción de volumen de martensita aumentando a medida que la temperatura se va reduciendo pero con una fracción de volumen independiente del tiempo y heredando la composición y la ordenación atómica de la fase madre (debido a la ausencia de difusión).

Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación de austenita a martensita puede explicarse separada en dos partes: deformación de la red cristalina y cizalladura invariante de la red y, aunque cristalográficamente este proceso es más complicado, podemos hacer una

aproximación cualitativa en dos dimensiones bastante simple: la primera parte, deformación de la red cristalina, consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la antigua.

En la figura 3.2 se esquematiza la estructura austenita en el diagrama (a), y la progresión hacia una estructura totalmente martensita se reproduce de (b) a (d). Nótese que a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos es desplazada tan solo una pequeña distancia. El resultado final de esos pequeños movimientos coordinados es la nueva estructura martensítica.

La segunda parte de la transformación martensítica, cizalladura invariante de la red, es un paso de acomodación: la estructura martensítica producida por el paso anterior es de diferente forma, y frecuentemente volumen, que la austenita circundante. La martensita de los aceros implica un cambio de volumen y forma, mientras que aleaciones con memoria de forma, como por ejemplo NiTi, básicamente tienen sólo cambio de forma.

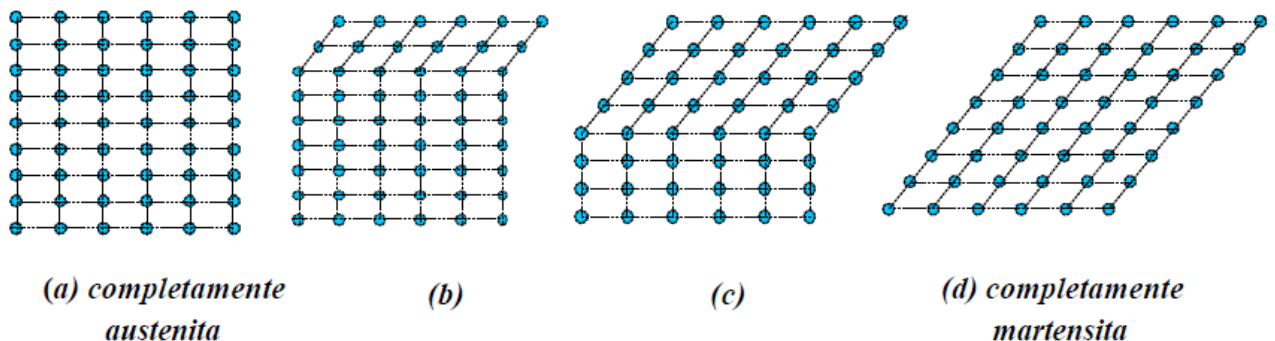
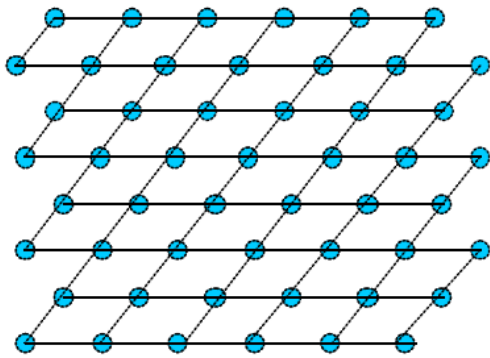


Figura 3.2 Se muestra esquemáticamente en dos dimensiones, la transformación de austenita martensita. (a) siendo completamente austenita (d) completamente martensita. En (c) a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos se desplaza sólo una pequeña distancia.

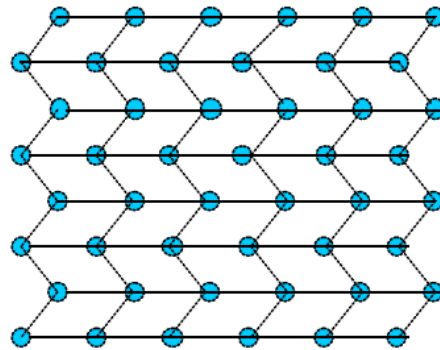
Tanto la forma de la nueva fase, como la austenita circundante, deben ser alteradas para acomodarse a una nueva estructura. Hay dos mecanismos generales por los cuales esto puede pasar: por deslizamiento (figura 3.3(a)) o por maclado (figura 3.3(b)). En ambos casos, cada celda individual, o paralelogramo, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original.

El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo común en la mayoría de martensitas. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen (debería ser necesario) pero puede acomodar cambios de formas en un modo reversible. Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, se requiere que la acomodación sea completamente reversible, en otras palabras, el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante.

En el modelo bidimensional de la figura 3.3 (o más gráficamente, la figura 3.4), sólo se requieren dos direcciones de cizalladura (o variantes) para restaurar la forma completa original de la matriz. En tres dimensiones la situación puede ser complicada: las martensitas de la aleación con memoria de forma Cu-Zn-Al por ejemplo, necesita cuatro variantes martensíticas para una acomodación completa, y las martensitas de las aleaciones con memoria de forma de Ni-Ti requieren tres. Así pues, la transformación martensítica se efectúa mediante un proceso de cizalladura que forma placas monocristalinas coherentes con las fases originarias.

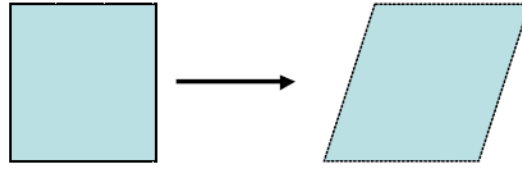


(a) Acomodación por deslizamiento

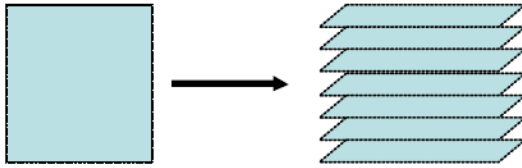


(b) Acomodación por maclado

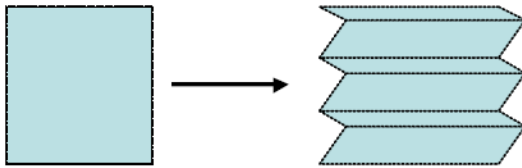
Figura 3.3 Los dos mecanismos de acomodación a la forma del cambio debido al cortante atómico de la transformación martensítica. En deslizamiento (izquierda), la microestructura es dañada irreversiblemente. En el caso de maclado (derecha) la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volumen sustanciales.



(a) Cambio de forma debido a la transformación martensítica



(b) Acomodación de la deformación por deslizamiento



(c) Acomodación de la deformación por maclado

Figura 3.4 Forma gráfica de representación de los dos mecanismos de acomodación.

Aunque existe un desplazamiento de la red original a lo largo de las placas de martensita, éste se produce sin discontinuidad en la intercara que separa las dos estructuras. Esto significa que la superficie de separación entre la martensita y la fase de partida es coherente, siendo el plano de acomodo un plano invariante, es decir, con distorsión y rotación nula, no produciéndose ni pérdida de coherencia ni distorsión elástica. Es decir, es una transformación homogénea en donde las líneas rectas siguen siendo rectas y los planos siguen siendo planos. Por tanto, la transformación se puede describir como una cizalladura homogénea paralela al plano de acomodo existiendo, pues, diversas posibilidades de orientación de la martensita que corresponden con las diferentes orientaciones de los planos de acomodo de las direcciones de cizalladura.

El proceso de maclado para la acomodación juega un importante papel en el efecto memoria de forma y por ello entraremos en mayor detalle.

Como puede verse en la figura 3.5, la frontera del maclado es un plano especular (como de espejo): cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones.

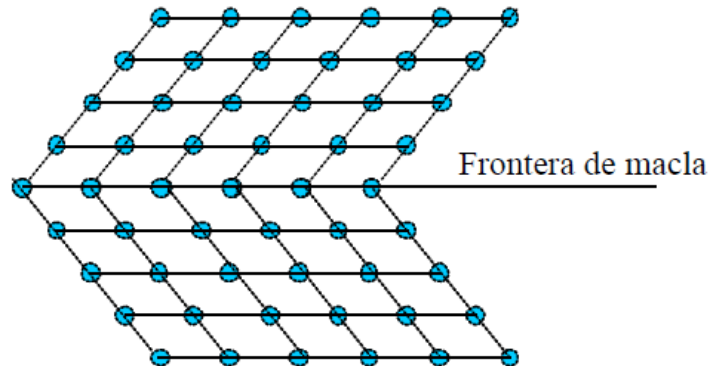


Figura 3.5 Vista esquemática de una frontera de maclado. Un átomo situado en la frontera es especular a derecha e izquierda. Los átomos de la frontera están enlazados muy similarmente a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que las fronteras de maclado tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

Algunas propiedades de estas fronteras son que tienen una energía muy baja y son bastante móviles, por ello, la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de esas fronteras. Volviendo a la figura 3.3 y comparando las esquinas de las estructuras de la figura 3.3(a) y 3.3(b), puede verse que la acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado permanecen intactos. Si se aplica una tensión a la estructura 3.3(b) las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. En la figura 3.6 se muestra un ejemplo. El resultado de mover una frontera de maclado, es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será elegida como la más favorablemente orientada a la tensión aplicada. En el caso ideal, una sola variante de martensita puede producirse tensionando una cantidad suficiente.

Este proceso (la condensación de muchas variantes de maclado en una única variante favorable) se llama demaclado. Hasta ahora hemos considerado sólo el maclado dentro de láminas individuales de martensita, pero el análisis cristalográfico también ha mostrado que las fronteras entre láminas de martensita también se comportan como fronteras de maclado, por ejemplo, las láminas individuales de martensita por sí mismas, son maclas respecto a las láminas adjuntas. Por ello, el término frontera de maclado, se refiere generalmente a las fronteras entre láminas de martensita tanto como las fronteras dentro de las láminas.

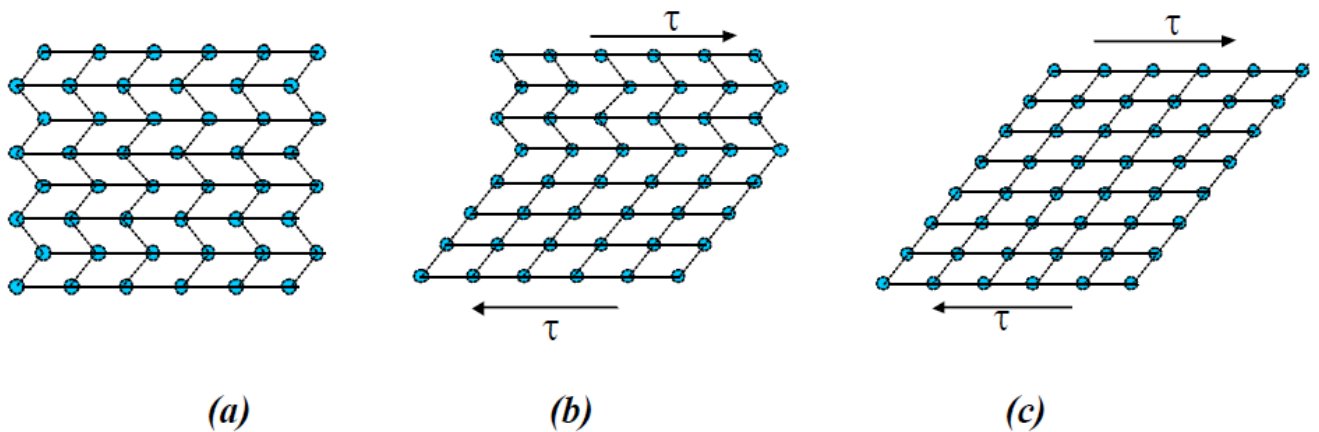


Figura 3.6 Las fronteras de maclado en la martensita pueden moverse fácilmente ante la aplicación de una tensión cortante. Este movimiento de maclas produce una inestabilidad en la acomodación, y por ello la forma de la red cambia.

En las figuras 3.2 a la figura 3.6, no se han distinguido diferentes tipos de átomos, pero en una aleación, se presentan varias especies de átomos. Se ha de considerar, pues, cómo se distribuyen esos átomos en los espacios de la red cristalina. En el acero, los átomos están desordenados, esto es, los diferentes elementos se distribuyen aleatoriamente en los espacios de la red. En Ni-Ti, sin embargo, los átomos están ordenados, significando que los átomos de Ni y Ti se hallan en sitios muy específicos (figura 3.7). Durante la transformación martensítica, la martensita adquiere la misma ordenación que la austenita, y a esto se le llama ordenación heredada. Hay que hacer notar que la estructura mostrada en las figuras 3.7(a) y 3.7(b) tienen una simetría centrada en el cuerpo (la figura 3.7(a) es de hecho una cúbica centrada en el cuerpo (BCC), mientras que 3.7(b) no es técnicamente BCC por lo que se conoce como estructura B2 o estructura CsCl).

Las aleaciones con memoria de forma se basan generalmente en una simetría BCC, más frecuentemente en la estructura B2, y algunas con una ordenación aún más compleja llamada DO3, también basada en la simetría BCC. (Figura 3.7(c)).

Es interesante hacer notar que la progresión de BCC ó B2 a la simple DO3 presenta la necesidad de que los diferentes átomos permanezcan separados unos de otros.

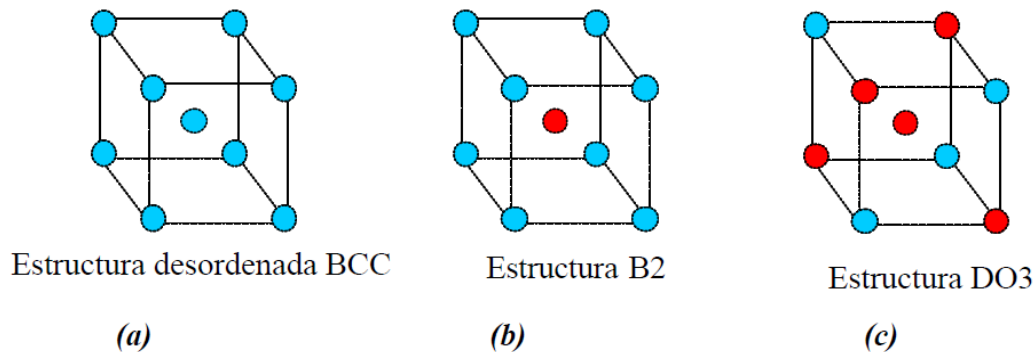


Figura 3.7 Estructuras ordenadas y desordenadas que se encuentran comúnmente en las aleaciones con memoria de forma. La estructura desordenada BCC, donde los diferentes átomos se han distribuido aleatoriamente. (b) estructura B2 encontrada en Ni-Ti, donde los distintos átomos están situados en la red de modo que consiguen separarse entre ellos lo máximo posible. Aunque tanto la (a) como la (b) parecen estructuras centradas en el cuerpo, la (b) no lo es pues los átomos de las esquinas son de diferente naturaleza que el átomo del centro. (c) estructura aún más ordenada llamada DO3 encontrada en Cu-Al-Ni.

3.2.1 MARTENSITA: PERSPECTIVA MICROSCÓPICA

Desde un punto de vista macroscópico, prácticamente todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes, y por ello a medida que atravesamos el punto de transformación mediante una variación de las temperaturas, aparecen una gran variedad de cambios en las propiedades significativas.

Cualquiera de ellos puede usarse para seguir el progreso de la transformación, como se ve en la figura 3.8. Las temperaturas M_S , M_F , A_S y A_F que se indican en el gráfico se refieren a las temperaturas a las cuales la transformación martensítica comienza y acaba, y la temperatura a la cual la transformación austenítica empieza y termina.

No existe, pues, una determinada temperatura, sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación, denominadas Temperaturas características o Temperaturas de Transformación, fundamentales en la caracterización de estas aleaciones.

En el proceso de enfriamiento, la primera de esas temperaturas es la Temperatura de inicio de la Transformación Martensítica (M_S), a partir de la cual se empieza a formar martensita por temperatura. Esta transformación termina a medida que decrece la temperatura a una temperatura cercana a M_F o Temperatura final de la Transformación Martensítica. El siguiente conjunto de temperaturas características de transformación es la Temperatura de inicio de la transformación austenítica y la final de austenita, A_S y A_F respectivamente. La formación de la fase austenítica comienza a medida que la aleación, en el proceso de calentamiento, alcanza la temperatura A_S . Se comienza a formar entonces una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, rígida y dura, que se termina de formar alrededor de A_F . Cuando el elemento se calienta más allá de A_F , la deformación se recupera completamente obteniéndose el efecto memoria de forma.

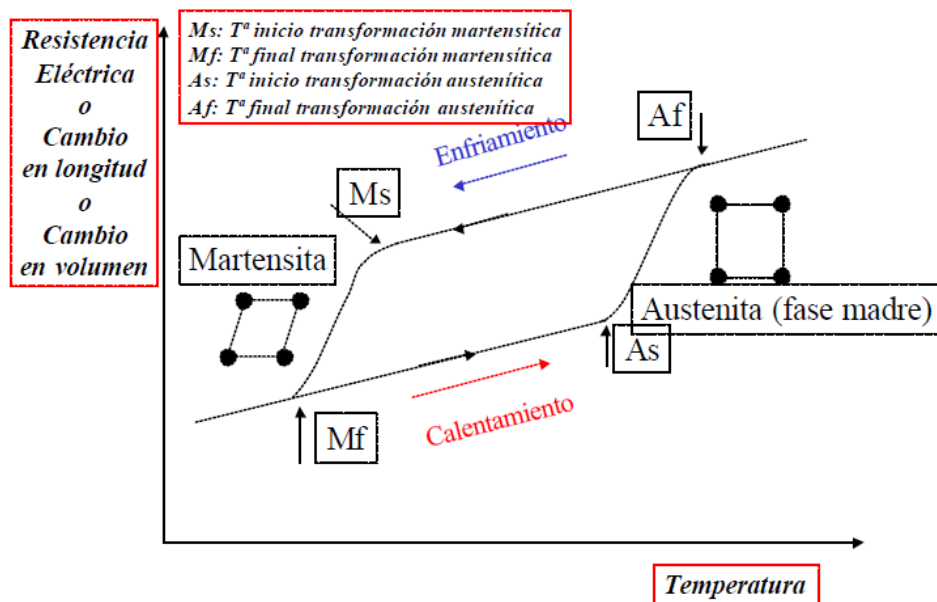


Figura 3.8 Representación hipotética de los cambios en las propiedades vs. temperatura en una transformación martensítica de una aleación con memoria de forma.

La fase madre (austenita) se representa por un retículo cuadrado, y la martensítica por uno rómbico. Se marcan en él las temperaturas características.

De la figura 3.8, también se hace evidente que los procesos de transformación de austenita a martensita y viceversa, siguen diferentes caminos como consecuencia de la histéresis de la transformación. Microscópicamente, esta histéresis se puede asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras relativas de maclado de la martensita y se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita.

Se define pico de austenita (A_p) y de martensita (M_p) como aquella temperatura donde el 50% del material ya ha transformado. La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente son típicos los rangos de valores entre 20-40°C para materiales con memoria de forma.

Existen muchas propiedades de las aleaciones con memoria de forma que varían con la transformación martensítica, pero una de las que cambia de modo más significativo es el límite elástico.

La estructura martensítica puede deformarse moviendo fronteras de maclado, que son bastante móviles. Por ello, el límite elástico es mucho más bajo que el de la austenita, que debe deformarse por generación de dislocaciones y movimiento. Sólo una cierta cantidad de deformación martensítica puede ser acomodada por este proceso de movimiento de maclado y, una vez excedido, el material se deformará de nuevo elásticamente y, eventualmente, cederá por segunda vez, esta vez de modo irreversible (movimiento de dislocación).

Este inusual comportamiento a tensión puede observarse en la figura 3.9 para una aleación níquel titanio equiatómica de la casa Euroflex SME495 ensayada a tracción en el laboratorio hasta la rotura. La meseta de tensión que se aprecia en el gráfico, está relacionada con la histéresis térmica que, a su vez, está controlada por la tensión de fricción de las fronteras de maclado. La relación de resistencias a la deformación reversible e irreversible (movimiento de las maclas hacia el deslizamiento) está caracterizado por el ratio del límite elástico de martensita a austenita.

En general, interesa maximizar esta relación en una aleación con memoria de forma, para que así toda la deformación pueda recuperarse mediante calentamiento. Relaciones típicas son del orden de 0.1 a 0.2.

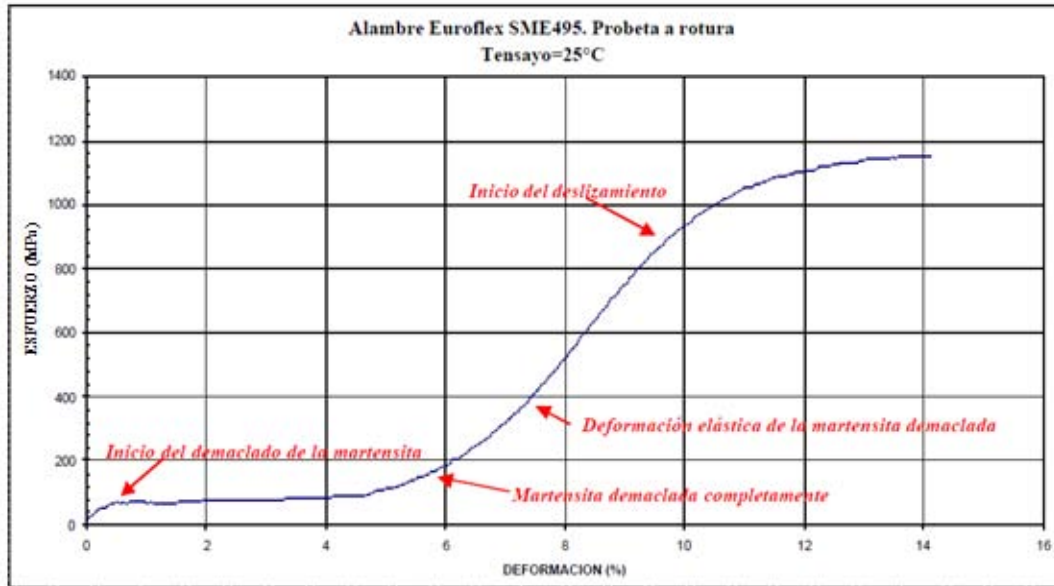


Figura 3.9 Curva esfuerzo- deformación para la aleación SME495 ensayada a tracción hasta la ruptura. Muestra el comportamiento típico de un material martensítico macliado con dos regiones elásticas distintas y dos mesetas de plasticidad. La primera debida al movimiento de macliado y la segunda al deslizamiento.

Aunque no se ha especificado, queda implícito por lo explicado anteriormente que la martensita es generalmente una fase menos simétrica que la austenita. La consecuencia de esto es que hay muchas maneras por las cuales la martensita puede formarse a partir de la austenita, pero sólo por un camino volverá a la estructura austenítica. En nuestro ejemplo bidimensional, se pueden aplicar dos direcciones cortantes a los cuadrados que producirán dos variantes romboédricas diferentes (figura 3.3 (b), por ejemplo), pero como no hay dos posibles variantes de austenita, ambas formas romboédricas deberían volver a la misma estructura geométrica cuadrada mostrada en la figura 3.2(a). Este simple concepto geométrico es la base del Efecto de memoria de forma y se resume esquemáticamente en la figura 3.10.

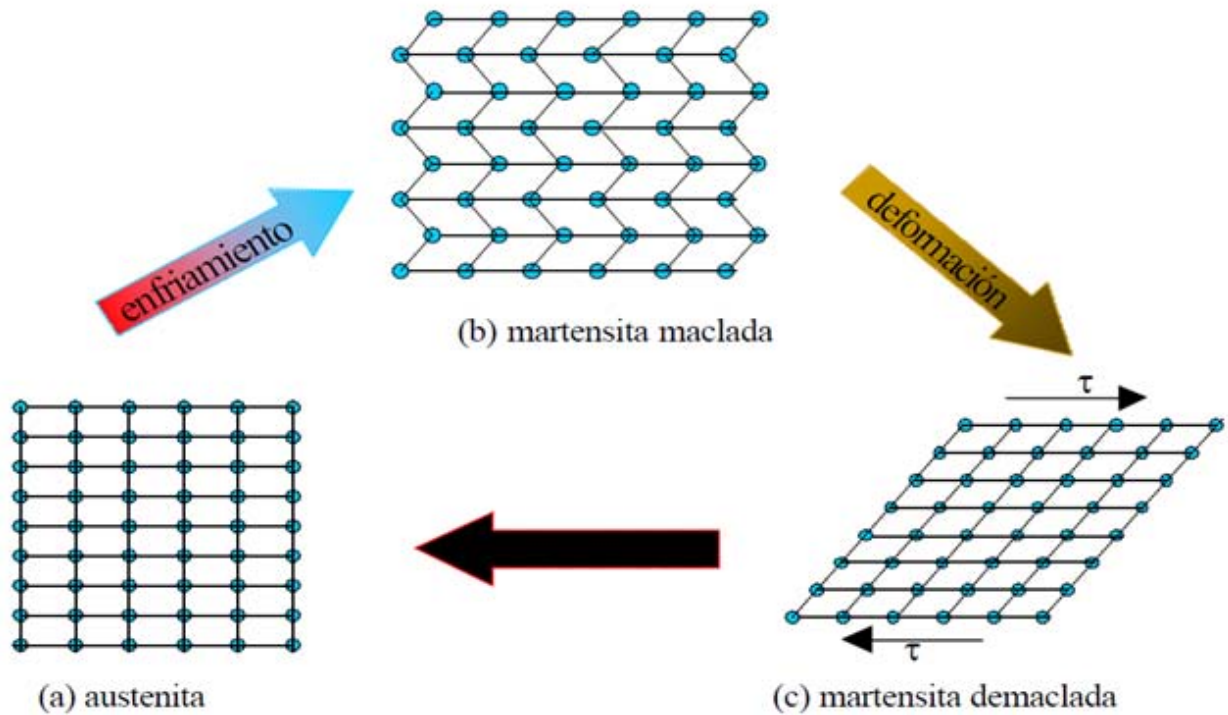


Figura 3.10 Descripción microscópica del proceso de memoria de forma: la austenita (a) es enfriada para formar martensita maclada (b) sin sufrir cambio en la forma. Posteriormente se deforma moviendo las fronteras de maclado (c). Calentando tanto el estado (b) como (c), se volverá a la estructura y forma original austenítica.

Enfriando desde austenita (figura 3.10 (a)), se forman las variantes de martensita autoacomodadas (figura 3.10 (b)). Las fronteras de maclado migran durante la deformación, dando lugar a una distribución preferente de las variantes de martensita (o en el caso extremo mostrado en la figura 3.10 (c), una única variante). Sin importar la distribución de las variantes de martensita, sólo hay una posible estructura reversible (la de la figura 3.10 (a)), y con la reversión a austenita debe volver la forma original. Por ello, la acomodación de forma debida a los movimientos de la frontera de maclado puede realizarse solamente por una estructura martensítica menos simétrica y, cuando la austenita, de estructura más simétrica, reaparece, la deformación por maclado debe también desaparecer.

De forma macroscópica el efecto de memoria de forma también puede describirse esquemáticamente en la Figura 3.11. No hay cambio en la forma de un elemento enfriado desde por encima de A_F por debajo de M_F . Cuando el elemento es deformado por debajo de M_F

permanece con esa deformación hasta que se calienta. La recuperación de la forma comienza en A_S y es completada en A_F . En el punto de inflexión entre A_S y A_F , cerca del 50% de la forma original ya está recuperada. Una vez que la forma se ha recuperado en A_F , no hay más cambios en la forma cuando el elemento es enfriado hasta por debajo de M_F y la memoria de forma puede sólo ser reactivada deformando la martensita otra vez. En otras palabras, el efecto memoria de forma ocurre sólo una vez, y por eso se suele llamar memoria de forma simple, en contraste con el doble efecto memoria de forma. Las deformaciones de recuperación son del orden del 7% en las aleaciones con memoria de forma, aunque algunas llegan al 10%.

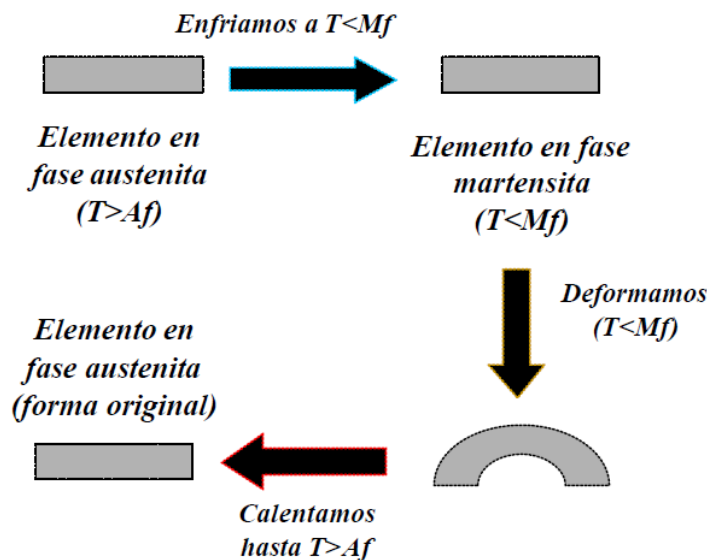


Figura 3.11 Esquema del efecto memoria de forma.

3.2.2 Martensita Inducida por Tensión: Superelasticidad

Las explicaciones anteriores demuestran que el efecto memoria de forma es tanto térmico como mecánico. La martensita se forma inicialmente enfriando y deformando por debajo de M_F y luego calentando por encima de A_F para producir la recuperación de la forma, esto es, el efecto memoria de forma es causado por calentamiento. Considérese ahora otro tipo de memoria de forma que es independiente de la temperatura: la superelasticidad.

La formación de martensita es un proceso termoelástico, lo que quiere decir que un descenso incremental de la temperatura entre M_S y M_F produce un ligero crecimiento de las láminas de martensita existentes y la nucleación de algunas nuevas. Pero, cuando la temperatura aumenta

incrementalmente, las nuevas láminas nucleadas desaparecen y aquellas que crecieron ligeramente en el enfriamiento, se reducen un poco. Dicho de otra manera, hay una equivalencia entre la temperatura y la tensión: un decrecimiento en la temperatura es equivalente a un crecimiento de la tensión, ambas estabilizando la martensita. La martensita es también cristalográficamente reversible, lo cual significa que la reversión de una lámina en el calentamiento es justo la inversa del proceso de formación: la lámina sufre un "cortante regresivo" y luego desaparece. Normalmente, en el enfriamiento, la martensita puede formarse en M_S bajo ninguna tensión. Pero en el mismo material, la martensita puede formarse por encima de M_S si se le aplica una tensión, y la martensita así formada se le llama *martensita inducida por tensión*. La fuerza impulsora para la transformación es ahora mecánica, y opuesta a la térmica.

Por encima de M_S la tensión requerida para producir *martensita inducida por tensión* incrementa al incrementar la temperatura, como se observa en la figura 3.12. De hecho, la variación en la tensión necesaria para producir *martensita inducida por tensión* incrementa linealmente con la temperatura por encima de M_S y si extrapolamos la tensión, ésta disminuirá hasta cero para el valor M_S . La variación lineal de la tensión para inducir martensita en función de la temperatura, obedece la ecuación de Clausius-Clapeyron, expresada usualmente como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V} \dots\dots \text{Ec. (3.1)}$$

Donde:

P es la presión,

T la temperatura,

ΔH es el calor latente de transformación y

ΔV el cambio de volumen en la transformación.

Esta ecuación generalmente se expresa de forma:

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = - \frac{\Delta H}{\epsilon_o} \dots\dots\dots \text{Ec.(3.2)}$$

Donde ΔH y T tienen el mismo significado que antes y σ , M_S y ϵ_0 son respectivamente, el esfuerzo aplicado, la temperatura M_S y la deformación de transformación a lo largo de la tensión aplicada. El incremento de dificultad para inducir martensita por esfuerzo continúa incrementando con la temperatura hasta M_D , por encima de la cual la tensión crítica para inducir martensita es mayor que la necesaria para mover dislocaciones. Esto hace que M_D sea la temperatura más alta a la cual es posible obtener martensita. Por ello el rango de temperaturas para martensita inducida por tensión es desde M_S hasta M_D .

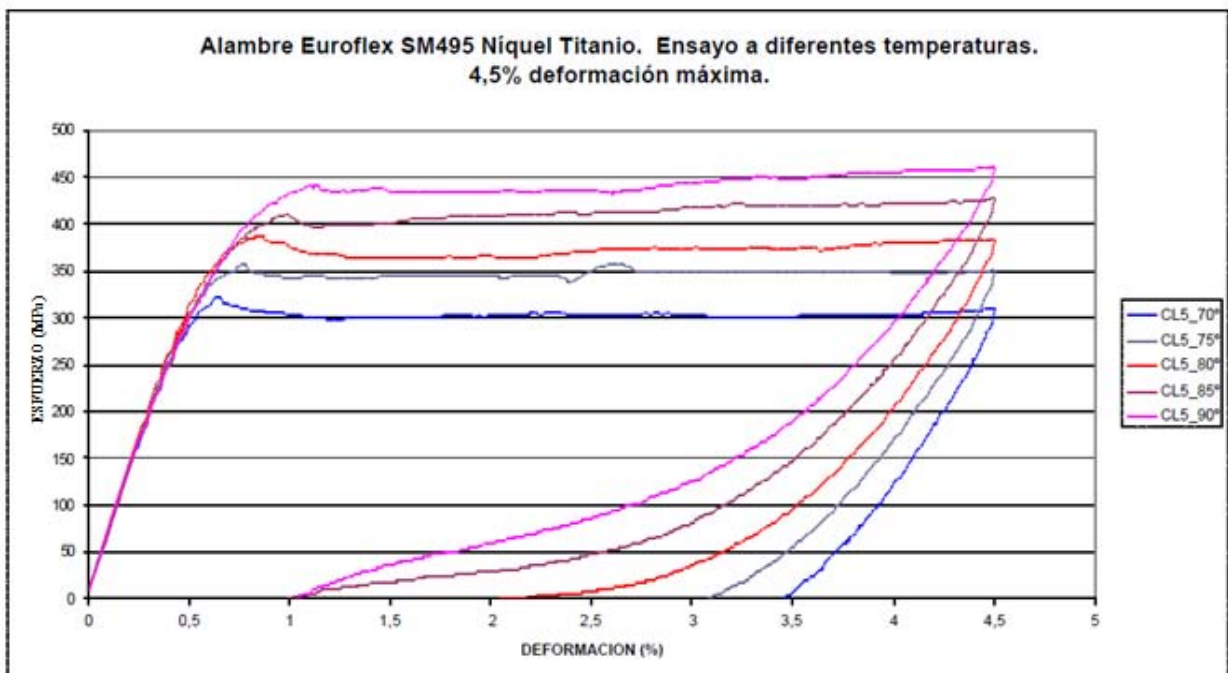


Figura 3.12 Ensayo a tracción al 4.5% de deformación máxima para una aleación con memoria de forma Níquel Titanio equiatómica. Se puede observar cómo, a medida que incrementa la temperatura, se incrementa el esfuerzo necesario para producir martensita inducida por esfuerzo.

Para las aleaciones con memoria de forma más comunes, la concordancia con la ecuación de Clausius- Clapeyron en la formación de martensita inducida por tensión es bastante obvia. Más aún, todas las temperaturas de transformación están afectadas por la tensión del mismo modo. Así, generalizando la fórmula como $d\sigma/dT$, se obtiene un importante descriptor de las aleaciones con memoria de forma llamado ratio de tensión o coeficiente de influencia de tensión.

Si se representa esta relación en una gráfica esfuerzo-temperatura (Figura 3.13(a)) se observa como las cuatro temperaturas de transformación cambian con el nivel de tensión, desplazándose hacia valores más altos en proporción lineal con la tensión. La obtención de estas relaciones tensión-temperatura, denominado gráfico tensión temperatura crítica, será fundamental para las ecuaciones constitutivas macroscópicas y la obtención de sus parámetros. Fijándonos en la figura 3.13 hay que destacar en primer lugar que, generalmente, cuando se habla de temperaturas de transición, siempre se suelen dar a esfuerzo cero, pero en muchos casos se omite el subíndice 0. En segundo lugar, pese a que en la figura se presentan las cuatro temperaturas con la misma pendiente, no es siempre así. Por último, a veces se representa este gráfico de la forma observada en la figura 3.13(b), donde, la relación entre la tensión y la temperatura para temperaturas inferiores a M_S , es una recta prácticamente paralela al eje de las temperaturas.

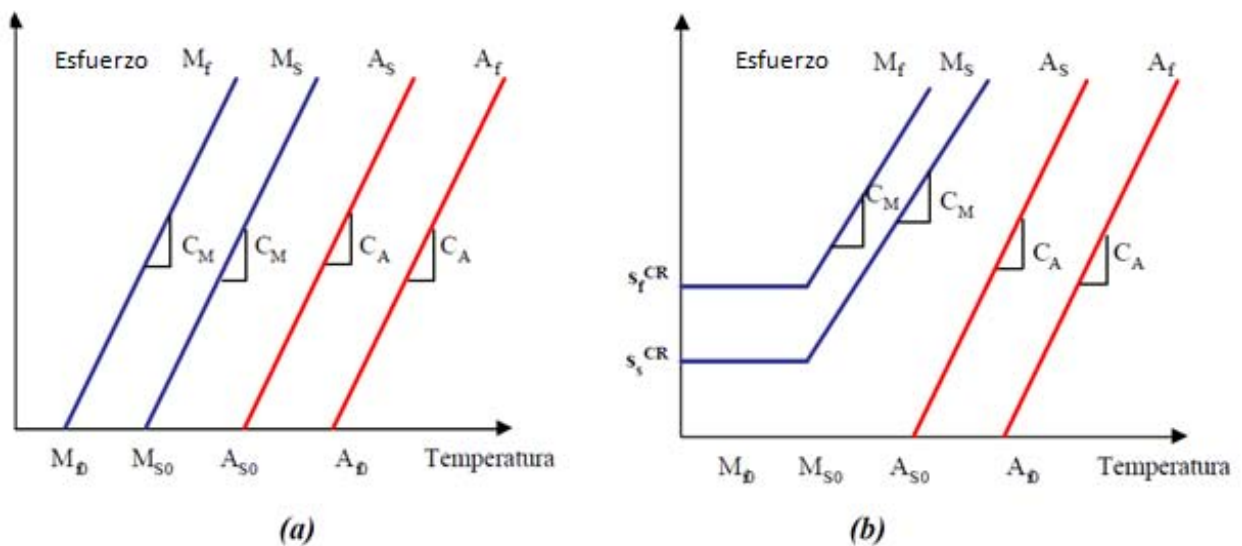


Figura 3.13 Diferentes consideraciones para el diagrama crítico tensióntemperatura para la variación de las temperaturas de transformación con la tensión.

Observando la figura 3.13, la superelasticidad aparece cuando el material es deformado por encima de A_S , pero aún por debajo de M_D . En este rango, la martensita puede hacerse estable con la aplicación de la tensión, pero se vuelve inestable otra vez cuando la tensión se elimina. La figura 3.14 muestra una curva esfuerzo-deformación "superelástica" (referida a un bucle superelástico) para una aleación con memoria de forma ideal.

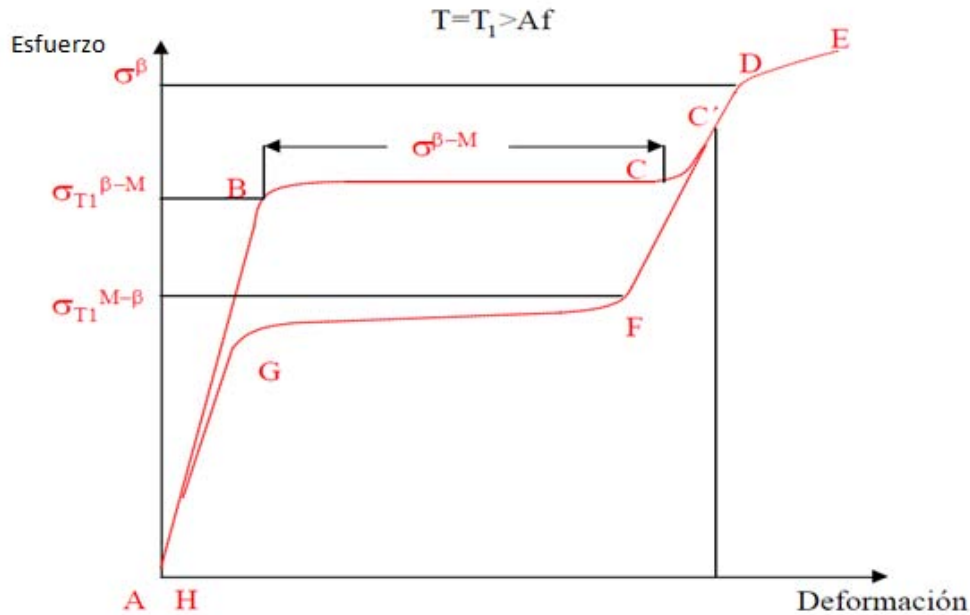


Figura 3.14 Curva esfuerzo-deformación para una aleación con memoria de forma ideal cargada por encima de la temperatura A_s y descargada, que muestra diferente comportamiento superelástico. La martensita inducida por tensión se forma durante la carga, es inestable y desaparece en la descarga.

En la figura 3.14, el estado inicial de fase es β (austenita) definido por una temperatura $T_1 > A_f$: AB es el tramo de deformación elástica de la fase original, $\sigma_{T_1}^{\beta-M}$ marca el comienzo de la formación de las primeras placas inducidas por tensión. En el punto C concluye la transformación martensítica. La pendiente BC refleja la facilidad con la que progresa la transformación β -martensita inducida por tensión. Si se sigue aumentando la tensión (punto C) el material puede estabilizar una estructura totalmente martensítica que puede ser deformada elásticamente (tramo CD). Si se sigue aplicando tensión se alcanza en el punto D (el límite elástico de la martensita σ_β), y el material martensítico empieza a deformarse plásticamente hasta que se produce la ruptura en tensiones superiores. Si se elimina la tensión antes de alcanzarse el punto D (por ejemplo C'), la deformación se recupera en diferentes etapas: la primera de ellas, C'F, corresponde a una recuperación elástica de la martensita, al alcanzarse $\sigma_{T_1}^{M-\beta}$ (punto F) se inicia la transformación reversa, es decir, la martensita vuelve a fase β ,

concluyendo totalmente la transformación en el punto G. Por último, en el tramo GH se produce la recuperación elástica de la fase madre.

Generalmente se suele hablar de comportamiento *pseudoelástico* si la deformación recuperada en el calentamiento es parcial, y comportamiento *superelástico* si esa deformación recuperada es total. El grado de recuperación informa sobre el nivel de comportamiento pseudoelástico de la aleación. También viene determinado por la diferencia entre $\sigma_{T1}^{\beta-M}$ y $\sigma_{T1}^{M-\beta}$ o el área limitada por las curvas de carga y descarga lo que proporciona información sobre la energía disipada en el ciclo mecánico. La causa principal del comportamiento pseudoelástico es porque la transformación martensítica no es completamente reversible al descargar debido a la existencia de interacciones entre placas de martensita y límites del grano o bien entre placas de martensita que crecen en distintos planos habituales. Estas interacciones producen deformación plástica localizada o, lo que es lo mismo, una martensita no fácilmente reversible que produce deformación permanente después de la descarga. Sin embargo, calentando por encima de A_F se lleva a cabo la transformación inversa en toda su extensión, surgiendo así de nuevo el efecto memoria de forma. Por lo tanto, se puede decir que existe una interrelación entre los dos fenómenos, ya que si la histéresis en el caso de una transformación pseudoelástica es tal que no se lleva a efecto completamente la transformación inversa al eliminar totalmente la tensión, puede finalizarse calentando, es decir utilizando el efecto memoria de forma.

En la figura 3.15 se presenta una gráfica esfuerzo-deformación real para una aleación níquel titanio obtenida en el laboratorio de ensayos mecánicos de la Universidad Rovira i Virgili donde se aprecia un comportamiento superelástico, a diferencia de la figura 3.12 donde se observó un comportamiento pseudoelástico.

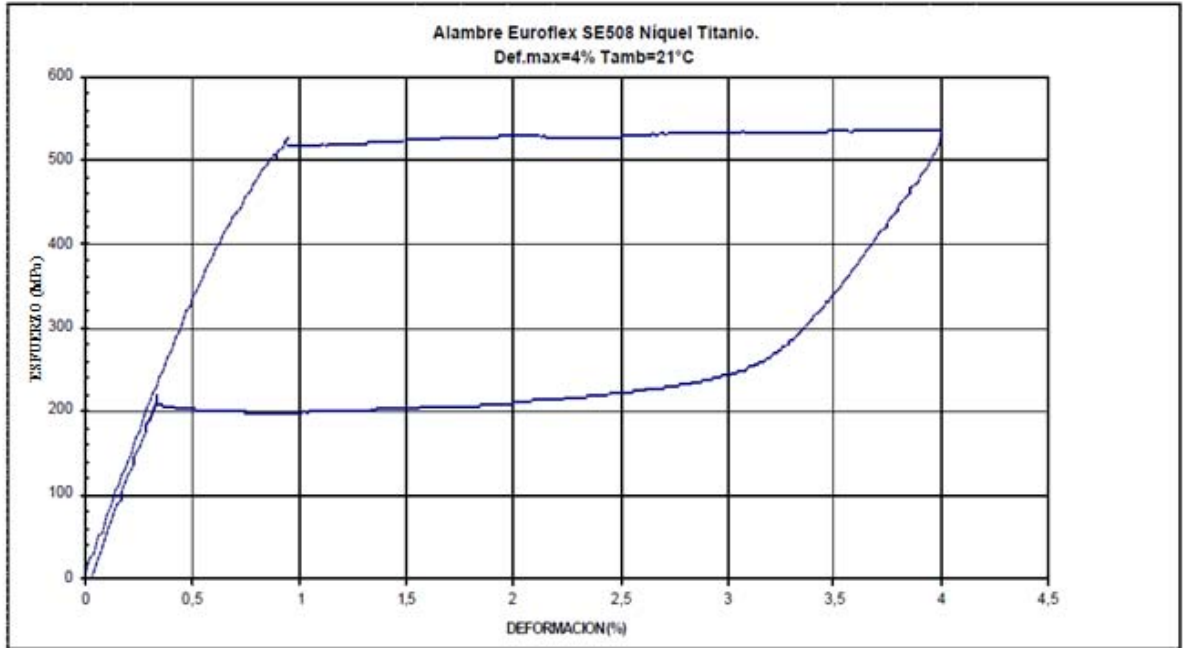


Figura 3.15 Gráfico superelástico esfuerzo- deformación para una aleación de níquel titanio de la casa Euroflex SE508 realizado en el laboratorio a temperatura ambiente.

Explicados los dos comportamientos típicos de las aleaciones con memoria de forma podemos remarcar algunos puntos fundamentales o peculiaridades de la relación tensión-deformación de estas aleaciones. Primero de todo, la relación tensión-deformación es altamente dependiente del camino. Camino, en este caso, implica historia del elemento en temperatura, deformación y condición de carga. Como ejemplo, en la figura 3.16 podemos apreciar representados los comportamientos de una aleación con memoria de forma ideal en función de la T.

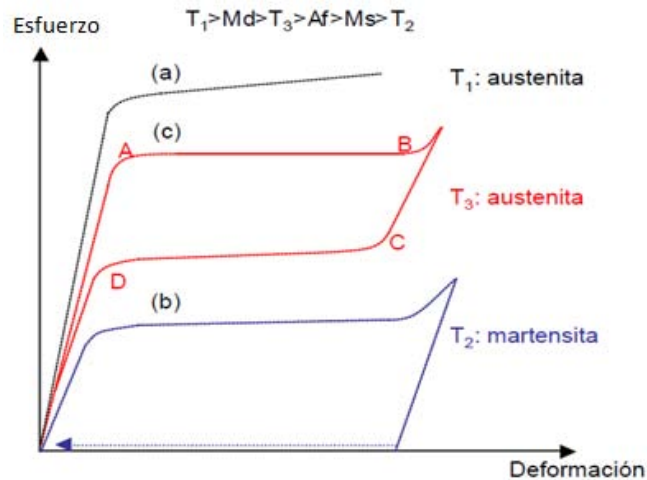


Figura 3.16 Representación conjunta del comportamiento de las aleaciones con memoria de forma a diferentes temperaturas.

En el caso de la curva (a) la temperatura está por encima de M_D , por tanto el material se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura. Existe una zona elástica lineal inicial seguida por una zona plástica. En el caso de la curva (b) se ejemplifica el efecto memoria de forma tal y como se suele utilizar: la tensión causa una gran deformación aparentemente plástica, que es totalmente recuperada sólo al calentar (línea de puntos en el gráfico). La curva (c) representa el fenómeno de la superelasticidad: la temperatura está por encima de A_F , al aplicar tensión, y después de una extensa zona lineal elástica, aparece de nuevo una aparente deformación plástica. Cuando se retira la tensión el material vuelve automáticamente a recuperar la deformación sin necesidad de calentamiento.

El mismo gráfico pero incluyendo un eje para la temperatura, se resume en la figura 3.17, adaptada al comportamiento de la aleación Ti-Ni. En el extremo del gráfico, la tensión - deformación mostrada en el plano x-y corresponde a la deformación de martensita por debajo de M_F . La deformación inducida, alrededor del 4%, se recupera entre A_S y A_F después de que la tensión aplicada haya sido eliminada en el elemento calentado, como se ve en el plano x-T. A una temperatura por encima de M_S pero por debajo de M_D se forma martensita inducida por tensión, llevando a un típico bucle superelástico con una meseta superior e inferior. A una temperatura aún más superior (por encima de M_D), plano inferior x-y, no se forma martensita inducida por tensión, en cambio, la fase madre sufre una deformación plástica ordinaria.

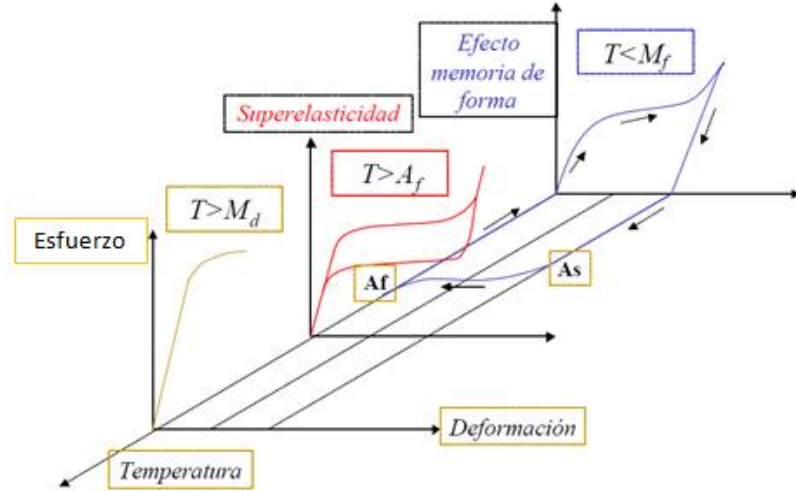


Figura 3.17 Diagrama tridimensional tensión-deformación-temperatura mostrando la deformación y el efecto memoria de forma de una aleación Ni-Ti deformada por debajo de M_F , por encima de A_F y por encima de M_D .

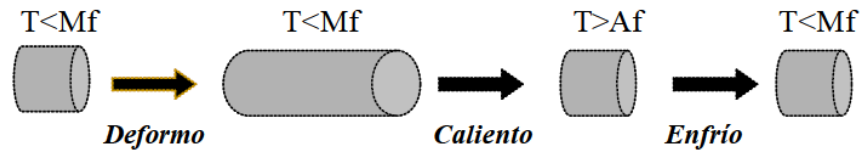
3.3 EFECTO DE MEMORIA DE FORMA DE DOBLE CAMINO

Considérese el efecto de memoria de forma de doble camino (TWSME, Two-way Shape Memory Effect) mostrado en la figura 3.18. En la parte superior de la figura un elemento totalmente comprimido (fabricado con una aleación con memoria de forma) se deforma por extensión por debajo de M_F . La forma original del elemento (contraído) se recupera calentando por encima de A_F . La forma contraída permanece cuando el elemento es enfriado de nuevo por debajo de M_F . Este es el fenómeno de memoria de forma simple, que, como se ha dicho, se realiza una sola vez. En contraste, el efecto de memoria de forma de doble camino es representado en la parte inferior de la figura, en este caso, el elemento comprimido se extiende calentado, por encima de A_F , pero ahora se contrae espontáneamente cuando se vuelve a enfriar por debajo de M_F . El elemento se extiende de nuevo cuando se calienta por encima de A_F y se contrae de nuevo cuando se enfría por debajo de M_F , repitiéndose indefinidamente.

Para producir el doble efecto memoria de forma, se necesita un tratamiento térmico especial. Aunque hay varios tratamientos que pueden usarse (llamados tratamientos de adiestramiento), todos inducen microtensiones en el material que tienden a perjudicar la nucleación y el

crecimiento del grano de la martensita, causando que algunas variantes se formen preferencialmente. En términos de la figura 3.10, el efecto de estas microtensiones es causar la estructura 3.10 (c) en lugar de la 3.10 (b).

Efecto Memoria de forma simple



Efecto Doble Memoria de forma

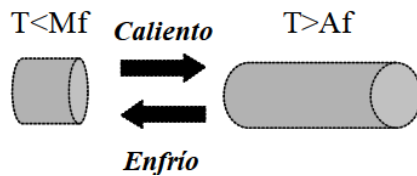


Figura 3.18 Comparación de la memoria de forma simple y doble.

Tal y como se ha dicho este efecto de doble memoria se logra haciendo muchas veces el ciclo de memoria simple. Es un proceso que se llama de *Educación o Adiestramiento del material*. Con este proceso se puede conseguir que el material recuerde sucesivamente y de forma cíclica tanto la forma caliente como la forma fría. Los procesos de adiestramiento consisten en favorecer que aparezcan unas variantes de martensita frente a otras que quedan impedidas, según parece, por las dislocaciones. Esta selección en las variantes de martensita permite la plasticidad. De forma general, y sin extendernos en el tema pues queda fuera del ámbito de este trabajo, existen dos tipos de proceso de adiestramiento o educación: el proceso de *Adiestramiento Pasivo*, cuando a lo largo de éste, se provoca la aparición de martensita inducida por tensión; o bien, el proceso de *Adiestramiento Activo*, donde la martensita que se forma es sólo por efecto térmico.

a) Proceso de adiestramiento Activo: partiendo de fase austenita ($T > A_f$) se enfría rápidamente hasta una temperatura menor de M_f , obteniendo una estructura totalmente martensítica; esta última se deforma “plásticamente” hasta la forma final que interese. Se calienta y vuelve a

obtenerse fase austenita que recupera la forma caliente inicial. Ciclando este proceso repetidas veces el material queda adiestrado de tal manera que al enfriar y calentar pasa de la forma fría a la caliente sucesivamente. En este caso, la deformación repetida sobre la estructura martensítica comporta una educación en unas orientaciones preferentes que la fase austenita, en su retransformación sucesiva, memoriza, estabilizando finalmente esta estructura martensítica con orientación preferente y con ello una forma fría prefijada.

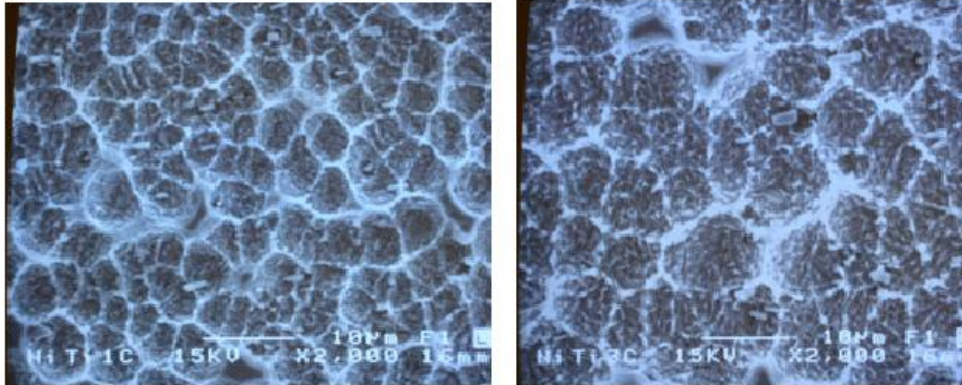
b) Proceso de adiestramiento Pasivo I: partiendo de la fase austenita ($T > A_F$) se enfría para que la estructura quede totalmente martensítica ($T < M_F$); esta estructura es deformada a la forma fría final. Acto seguido se calienta, ejerciendo a la vez una tensión, obteniéndose la fase β (austenita) con una martensita inducida (martensita inducida por tensión). Enfriando y calentando sucesivamente con la tensión y de forma cíclica, se educa el material y se obtiene una martensita orientada y con la forma que interesa.

c) Proceso de adiestramiento Pasivo II: partiendo de la fase β o austenita ($T > A_F$) se ejerce una tensión provocando la aparición de martensita inducida por tensión en la matriz de la fase β ; al descargar la tensión, desaparece la martensita inducida por tensión, obteniéndose la fase β ; esta carga y descarga se realiza varias veces; al enfriar se obtendrá martensita orientada, de la misma forma que la martensita inducida por tensión.

d) Proceso de adiestramiento pasivo III: partiendo de la fase β ($T > A_F$) se aplica tensión, obteniéndose martensita inducida en una matriz de fase β . Enfriando y aplicando tensión a la vez, se obtiene una estructura totalmente martensítica (martensita inducida por tensión y térmica). Sin tensión se calienta a una temperatura mayor de A_F , obteniendo fase β que, nuevamente tensionada, estabiliza martensita inducida en β ; al enfriar y seguir aplicando tensión vuelve a estabilizar una estructura totalmente martensítica orientada. Repitiendo sucesivas veces estos ciclos, el material se adiestra con el efecto doble memoria.

A continuación en la figura 3.19 presenta la micrografía obtenida por medio de la microscopia electrónica de barrido de una muestra de Nitinol comercial (de la marca 3M), con dimensiones de 0.16x0.22 mm. Como reactivo de ataque se utilizó 20ml de agua, 10ml de ácido clorhídrico, 0.1g de meta-bisulfito de potasio y 0.5g de cloruro férrico. El tiempo del ataque fue de 60

segundos. En la imagen se muestra el tamaño del grano el cual es de alrededor de $8\mu\text{m}$ (figura 3.19 a)) y se observa la presencia de precipitados los cuales tienen un tamaño de alrededor de $4\mu\text{m}$ (figura 3.198 b)).



a)

b)

Figura 3.19 Micrografía de alambre de la marca comercial 3M. En las imágenes se muestra la fase austenítica de la muestra.

CAPITULO 4

PROPIEDADES DEL NITINOL

4.1 CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DEL NITINOL

Es importante presentar las principales características que posee el Nitinol dentro, esto con el fin de poder hacer una buena aplicación del mismo, a continuación se indicaran las propiedades tanto físicas como térmicas y eléctricas del Nitinol en las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4

Tabla 4.1 Propiedades Físicas del Nitinol

Propiedad	Valor
Punto de fusión	1300 C° (2370 °F)
Densidad a temperatura ambiente	6.45 g/cu.cm (0.233 lb/cu.in)
Conductividad térmica:	
Austenita	0,18 W/cm * °C (10.4 BTU/ft * h * °F)
Martensita	0.086 W/cm * °C (5.0 BTU/ft * h * °F)
Coefficiente de expansión térmica :	
Austenita	11.0E-6/ °C (6.116/ °F)
Martensita	6.6E-6/ °C (3.67E6/ °F)
Calor específico	0,20 cal/g * °C (0,20 BTU/lb *°F)
Rendimiento a la corrosión	Excelente*

*Similares a los de acero inoxidable serie 300 o al titanio

Tabla 4.2 Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Nitinol

Propiedad	Valor
Resistividad de conductor [resistencia = resistividad * longitud / transversal área]:	
Austenita	aprox. 100 micro-ohmios * cm (39 micro-ohmios * pulgada)
Martensita	aprox. 80 micro-ohmios * cm (32 micro-ohmios * pulgada)
Permeabilidad magnética	< 1.002
Susceptibilidad magnética	3 .0E6 emu/g

Tabla 4.3 Propiedades Mecánicas Nitinol

Módulo de Young (Altamente no lineales con respecto a la temperatura):	
Austenita	aprox. 83 GPa (12E6 psi)
Martensita	aprox. 28 a 41 GPa (de 4E6 a 6E6 psi)
Rendimiento de la fuerza:	
Austenita	195 a 690 MPa (28 a 100 ksi)
Martensita	70 a 140 MPa (10 a 20 ksi)
Resistencia a la tensión máxima:	
completamente endurecido	895 MPa (130 ksi)
endurecido por trabajo	1900 MPa (275 ksi)
Relación de Poisson	0,33
Elongación hasta la falla:	
Completamente endurecido	25 y el 50 %
Endurecido por trabajo	5 a 10 %
Maleabilidad en caliente	bastante bueno
Maleabilidad en frio	dificil debido al endurecimiento rápido de trabajo
Maquinabilidad	técnicas difíciles, abrasivas preferentemente

Tabla 4.4 Propiedades de transformación de Nitinol

Propiedad	Valor
Calor Latente de transformación	5,78 cal/g
Transformación de tensión (para material policristalino):	
para un único ciclo	max 8 %
para 100 ciclos	6%
para 100 000 ciclos	4%
Histéresis	30 a 50 °C *
Temperatura de transformación	-200 a 110 grados C

* Los valores enumerados son para una plena martensita a la transición de austenita.

4.2 MEDICIÓN DE TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN EN ALEACIONES DE NITINOL

Para casi cualquier uso de una aleación de memoria de Nitinol, es muy conveniente que se conozcan las temperaturas de transformación (TTRs) de la aleación. Los TTRs son las temperaturas a las que la aleación cambia de austenita a alta temperatura a martensita de baja temperatura, o viceversa. Hay muchas maneras de realizar la prueba de temperatura de transformación, pero tres son de uso común con las aleaciones de Nitinol para proporcionar datos útiles para los diseñadores de productos: carga constante, DSC y Af activo.

La primera, es sencilla, consiste en aplicar una carga a la aleación y el llevar un seguimiento de su deformación y la recuperación de forma simultánea con la temperatura, mientras que el material se enfría y se calienta a través del rango de transformaciones. Por ejemplo, la elongación y contracción de un alambre (de una aleación con memoria de forma) bajo una carga de tensión (se muestra en la Figura 4.1), mientras la temperatura es reducida y posteriormente elevada de vuelta. En general la carga específica destinada en la aleación en su aplicación real es usada en las pruebas para simular las condiciones bajo las cuales se encontrara en la práctica. Los puntos de temperatura observadas son los utilizados con frecuencia para describir el comportamiento de una aleación especial. Como ya dijimos anteriormente M_s es la temperatura a la cual la martensita comienza a formarse durante el enfriamiento y M_f es el punto donde la transformación martensítica termina, de la misma manera A_s indica el inicio de la transformación austenítica durante el calentamiento, mientras que A_f nos marca el final de la formación de austenita y una completa recuperación de la forma en la aleación. Este tipo de prueba se utiliza generalmente para aplicaciones que utilizan el efecto memoria de forma (no superelasticidad) en Nitinol.

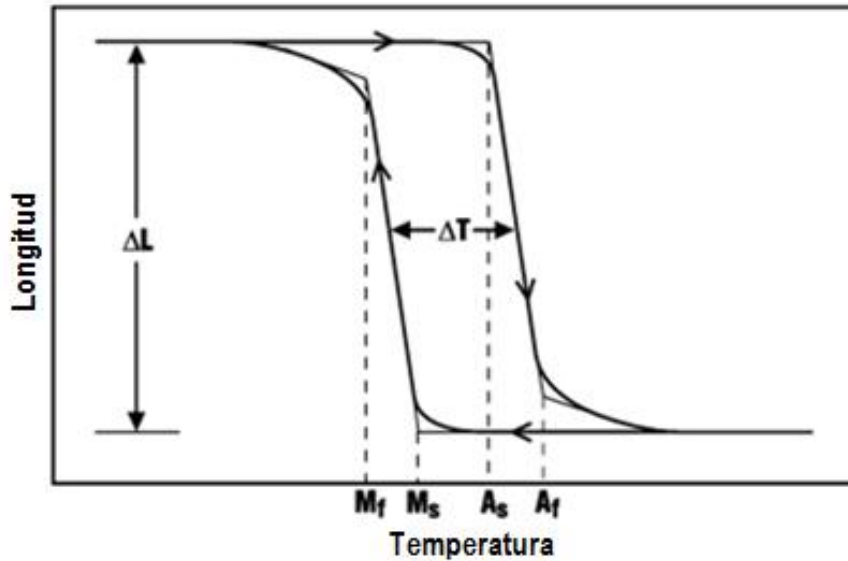


Figura 4.1 Longitud de la pieza frente a la temperatura en una prueba de carga constante de Nitinol

Tenga en cuenta que el estrés en TTRs posee parámetros dependientes, es decir, el TTRs será diferente bajo diferentes cargas. Con el fin de determinar la TTRs a la tensión cero, una curva como la mostrada en la Figura 4.1 deberá ser obtenida en dos o más niveles de estrés. El punto de transformación particular de interés puede luego ser extrapolado a cero estrés. Un beneficio adicional de la transformación de naturaleza dependiente de la tensión es que la temperatura de transformación puede ser ajustada con precisión en aplicaciones de actuadores, en la mayoría haciendo pequeños ajustes a la fuerza de corte que actúa contra el elemento de memoria de forma.

Otro método preciso para determinar los valores de las temperaturas de transformación en cero estrés, es utilizar un calorímetro diferencial de barrido, desgraciadamente el equipo resulta extremadamente costoso. Este método (conocido también como DSC, por sus siglas en inglés, differential scanning calorimetry) proporciona una serie de valores (como en la figura 4.2), midiendo la cantidad de calor emitida o absorbida por una pequeña muestra de la aleación mientras que es enfriada o calentada a través de su fase de transformaciones. El excelente rendimientos del DSC, dando resultados repetibles en muestras completamente recocidos (recocido a temperaturas superiores a 700°C durante un tiempo suficiente para lograr un recocido completo, por lo general unos 10 a 15 minutos para muestras pequeñas). Un inconveniente importante para el método de DSC es que las pruebas sobre los materiales

parcialmente trabajados en frío, como los que se utilizan para optimizar superelasticidad, puede dar resultados pobres, no muy concluyentes. Este inconveniente mismo puede observarse también en las muestras que han sido sometidos a un tratamiento térmico en el rango de 400 a 600 grados C después de trabajo en frío. La carga constante o pruebas de A_f activo se recomiendan para los materiales en estas condiciones. Los resultados en curvas producidas por esta técnica para materiales totalmente recocidos se utilizan a menudo como la base para la selección de NiTi, porque en efecto caracterizan las propiedades de línea de base del material antes de ser trabajado en frío o recibir un tratamiento térmico.

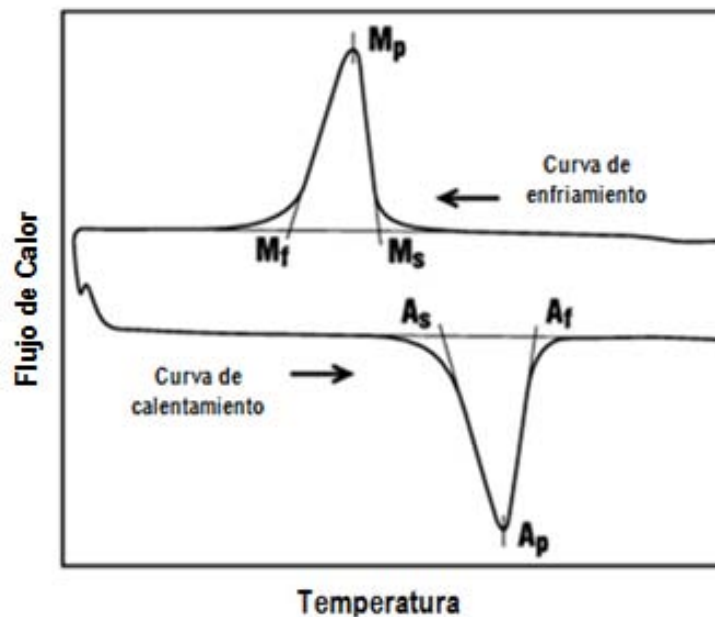


Figura 4.2 Curva DSC típica para una aleación con memoria de forma NiTi

El tercer método común para determinar TTRs se conoce como prueba de A_f activo (o A_f funcional), también conocido como un baño de agua o una prueba de baño de alcohol. Esta prueba se realiza con sólo doblar una muestra de la aleación, tales como un cable, por debajo de la M_s y monitoreando la recuperación de la forma, mientras se calienta. Por ejemplo, si un cable es ligeramente doblado en forma de horquilla (una curva 180 grados) por presión de los dedos, y luego calentado lentamente en un baño líquido agitado mientras se monitorea la temperatura del baño, se puede fácilmente medir el ángulo de plegado a una temperatura específica. Trazando estos datos se obtendrá una curva (como en la figura 4.3), se encuentra que el ángulo llega a cero

cuando en la temperatura alcanza a A_f . El radio de la curva inicial de 180 grados no debe ser inferior a 10 veces el diámetro del alambre para tener una completa recuperación. Este método, aunque no muy sofisticado, sorprendentemente ofrece resultados muy precisos y repetibles (si es realizado con cuidado), y se exige muy poco en cuanto a aparatos experimentales se refiere. Tenga en cuenta que las pruebas a materiales superelásticos por este método requiere partir de alrededor de -50 grados C. Un baño de hielo picado seco y alcohol se recomienda para las pruebas en este rango. Un baño de agua puede ser apropiado para las aleaciones de mayor temperatura. Este método de prueba se utiliza con frecuencia para el registro de la A_f de materiales superelásticos para guías y otras aplicaciones.

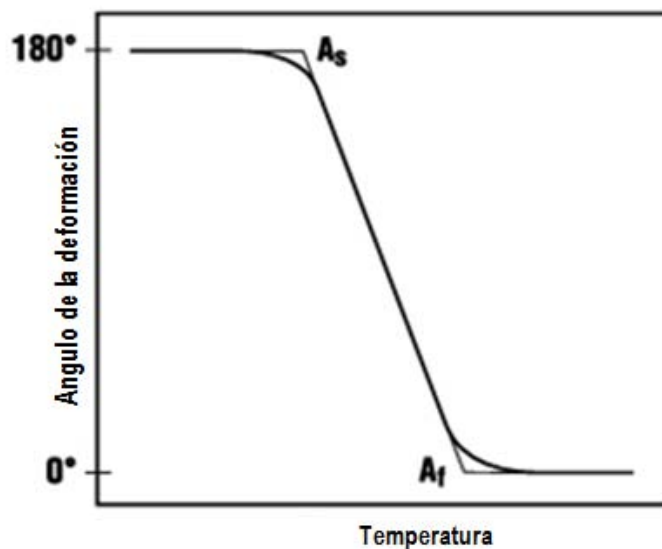


Figura 4.3 Una típica curva de A_f activo para aleaciones de tipo NiTi

Otros métodos como la medición de los cambios de resistividad se han utilizado para medir TTRs. Sin embargo, las tres técnicas aquí expuestas servirán correctamente a la mayoría de las necesidades de los investigadores y los ingenieros de desarrollo que necesitan para caracterizar las aleaciones o realizar pruebas de control de calidad en sus materiales.

4.3 HISTÉRESIS DE TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN EN ALEACIONES DE NITINOL

Por calentamiento o enfriamiento, las aleaciones de NiTi no someten completamente su transformación de fase a una temperatura dada. En su lugar, comienza la transformación a una temperatura (conocida como la temperatura de inicio) y se completa a una temperatura diferente (conocida como la temperatura del final). Además, existe una diferencia en las temperaturas de transformación sobre el calentamiento de martensita a austenita y el enfriamiento a partir de austenita en martensita, dando lugar a un retraso conocido como "lag" en la transformación. Esta diferencia, conocida como la histéresis de temperatura de transformación, se define generalmente como la diferencia entre las temperaturas a las que el material es transformado en austenita al 50% mediante calentamiento y la temperatura a la que es transformado en martensita al 50% por enfriamiento. Este valor se puede aproximar por la diferencia entre A_p y M_p en una curva de DSC. Los valores típicos para las aleaciones binarias de NiTi son entre 25 a 50 C°.

En la tabla 4.6 se dan algunos ejemplos de temperaturas de transformación del Nitinol

Tabla 4.6 Ejemplos de temperaturas de transformación del Nitinol

Numero	M_f	M_p	M_s	A_s	A_p	A_f	Histéresis ($A_p - M_p$)	Global Temp. Envergadura ($U_n - M_f$)
1	-53	-40	-33	-24	-14	-5	26	48
2	-45	-30	-24	-15	-3	+7	27	53
3	-3	+3	+6	+23	+30	+35	27	38
4	24	31	36	54	66	71	35	45
5	59	68	79	100	114	121	46	62

Estos números deben proporcionar algún tipo de asistencia en el diseño de un dispositivo que utiliza el efecto memoria de forma. Por ejemplo, si uno estuviera diseñando un dispositivo que se activara al alcanzar la temperatura de ebullición del agua (100 grados C), también deben ser plenamente re transformada en martensita a temperatura ambiente (20 a 25 grados C), existe un

conjunto limitado de aleaciones binarias que cumplen los criterios. En el cuadro anterior, se puede estimar que se debe considerar como aleaciones con As de aproximadamente 60 a 80 grados C, para satisfacer ambos criterios. Del mismo modo, una aleación diseñada para ser completamente transformada por la temperatura del cuerpo cuando se calienta ($A_f < 37$ grados C) requeriría enfriarse cerca de -10 grados C para re transformarse completamente en martensita.

4.4 COMPARACIÓN ENTRE EL NITINOL Y EL ACERO INOXIDABLE

En muchos casos, Nitinol se sustituye en una aplicación que ha utilizado tradicionalmente de acero inoxidable. En la mayoría de los casos, el Nitinol es sustituido para aprovechar sus capacidades únicas o superelasticidad memoria de forma. En la tabla 4.2. se presenta un cuadro representando una breve comparación entre las propiedades de estos dos materiales.

Tabla 4.7. Comparativa de propiedades entre acero inoxidable y nitinol

Propiedad	Nitinol	Acero inoxidable
Recuperación a la elongación	8%	0.8%
Biocompatibilidad	Excelente	Justo
Módulo eficaz *	aprox. 48 GPa	193 GPa
Maquinado por troquel	Excelente	Pobre
Densidad	6.45 g/cm ³	8.03 g/cm ³
Magnético	No	No
Resistencia máxima	aprox. 1,240 MPa	aprox. 760 MPa
Resistividad	80 a 100 micro-ohm * cm	72 micro-ohm * cm

* El módulo de nitinol es altamente no lineal, y no es tan rígido como el acero inoxidable.

CAPITULO 5

APLICACIONES EN LA ROBOTICA

5.1 ANTECEDENTES

El vuelo de las aves ha inspirado y guiado el diseño y la fabricación de la aeronáutica desde su nacimiento. Sin embargo, es evidente como estas maquinas fabricadas por el hombre resultan primitivas en comparación con sus contrapartes naturales en términos de eficiencia, agilidad, coordinación, autonomía y adaptabilidad. Tanto en aves como en insectos, la naturaleza a evolucionado en asociación entre los sistemas musculares (actuadores), alas (estructuras) y cerebro (control), esto no a podido ser alcanzado aun en los mejores y más avanzadas aeronaves. En la naturaleza cualquier organismo es capaz de producir sustentación por la simple agitación de sus alas. Una ventaja significativa de la propulsión por alas es que se puede producir una sustentación con poca o nula velocidad de avance, y con relativamente pequeñas dimensiones en las alas.

En lo que al diseño de vehículos subacuáticos se refiere, el diseño de pequeños vehículos con gran maniobrabilidad es ciertamente un tema de interés. Su diseño es basado en la locomoción por el movimiento ondulatorio del cuerpo, técnicas de nado y la estructura anatómica de pez, primariamente las altamente controlables aletas y la larga cola de forma semilunar. Estos supuestos tanto en los vehículos aéreos como subacuáticos despertaron una emergencia en los estudios ciencia biomimética, que es el estudio de los sistemas naturales con el fin de mejorar el diseño y el funcionamiento de los sistemas artificiales. El análisis y la implementación del conocimiento acumulado en torno a la biomimética de los vehículos es sin duda una tarea de naturaleza multidisciplinaria.

En la biomimética, el uso de sistemas de engranes y servomotores para producir movimiento deja muy poco espacio interior en el interior del equipo para los sistemas de control y carga. Especialmente en el caso de los micro vehículos aéreos, el poder de sugestión y movimiento es un parámetro crucial en el diseño. En el área de la transmisión de fuerza, los materiales inteligentes han abierto un nuevo horizonte en lo que a simpleza se refiere.

Con los avances actuales en las aleaciones con memoria de forma en lo que mecanismos se refiere, las aleaciones con memoria de forma son probablemente la mejor opción para las aplicaciones biomiméticas.

Para ilustrar brevemente los beneficios de los mecanismos de aleaciones con memoria de forma sobre otros materiales tales como piezocerámicos y magnetostrictivos, permítanos considerar dos ejemplos de sistemas biomiméticos: primero un micro vehículo de propulsión por aleteo (FWmAV), con una envergadura de 6 a 12 pulgadas con gran distancia de aleteo. Esto quiere decir que durante el aleteo, actuadores con gran rango de movimiento son preferibles. De la misma forma el pequeño espacio a bordo implica sistemas de gran energía.

Los materiales piezocerámicos y magnetostrictivos tienen un bajo nivel de energía y grandes frecuencias de trabajo, lo cual no es requerido para estas aplicaciones. Los materiales con memoria de forma pueden trabajar con cantidades de energía mucho más elevadas que los materiales piezocerámicos. Más aun, los materiales piezocerámicos y magnetostrictivos solo son capaces de producir pequeños esfuerzos y pequeños desplazamientos (fracciones de 1%) comparados con los esfuerzos y desplazamientos producidos por las aleaciones con memoria de forma (hasta de 8% para memoria de forma de un solo camino y 4% para la memoria de forma de dos caminos). A primera vista, las frecuencias (del orden de 10 Hz) pueden parecer muy altas para las aleaciones con memoria de forma. Pero como mostraremos más adelante esto no es precisamente cierto. Ya que bajo ciertas condiciones las aleaciones con memoria de forma pueden trabajar con frecuencias incluso más altas de 10 Hz.

Como segundo ejemplo tenemos un vehículo autónomo subacuático con forma de pez de alrededor de un metro de largo. El vehículo es propulsado por un sistema equivalente a una aleta, con una relación de las dimensiones de la aleta y el tamaño del vehículo mantenido similar a sus contrapartes naturales. Con tales condiciones las velocidades del vehículo subacuático produce velocidades entre 3 y 7 nudos (1.5m/s hasta 3.5 m/s), con una frecuencia de oscilación en un rango desde 1.5 Hz hasta 5Hz. Dicha frecuencia de oscilación combinada con la amplitud del movimiento (0.25m) de la aleta hace de las aleaciones con memoria de forma ideales para estas aplicaciones en particular.

Las pequeñas dimensiones y las grandes fuerzas producidas por los actuadores basados en aleaciones con memoria de forma (comparados con los actuadores convencionales) resultan en una mayor disponibilidad de volumen interno en el vehículo. Este volumen interno permite vehículos con mayor capacidad de carga. Ventajas adicionales proporcionadas por aleaciones con memoria de forma incluyen:

- a) Simpleza en los mecanismos. Las aleaciones con memoria de forma permiten el uso de sistemas todo-eléctrico y pueden ser usados en “accionamiento directo del actuador lineal”, lo que implica un pequeño o nulo sistema de reducción o amplificación de movimiento. Esto permite a su vez la realización de sistemas pequeños o incluso en miniatura para superar las limitaciones de espacio.
- b) Movimientos silenciosos. Debido a que ninguna señal acústica es asociada con estos sistemas de propulsión, la emoción acústica es reducida en gran medida.
- c) Bajos voltajes de manejo, cuando son activados eléctricamente. El Nitinol puede ser activado con voltajes muy bajos (10 a 20 V), por lo que requieren suministros de energía muy simples. En contraste, los materiales piezocerámicos requieren voltajes de alrededor de 100 V. Sin embargo, para grandes sistemas de aleaciones con memoria de forma pueden requerir sistemas de calentamiento, dependiendo de las dimensiones del actuador, obligándonos a un gran suministro de energía.
- d) Las aleaciones con memoria de forma son activados por calor, lo que implica que no necesariamente requieren de poder eléctrico. El requerimiento eléctrico de un actuador de aleaciones con memoria de forma con cargas, frecuencias y fatigas (es decir para aplicaciones dinámicas), demanda el uso de sistemas relativamente grandes de alimentación, lo que se traduce como mayor peso y menor capacidad. Pero como motores a base de calor, pueden utilizar calor residual, si es que se tiene, para producir trabajo mecánico. De no contar con calor residual de cualquier forma pueden trabajar con energía química proveniente de combustibles, que poseen enormes capacidades energéticas (en el orden de 13000 Wh/kg o 46800 kJ/kg) comparado con baterías compactas (125-300) Wh/kg o (450-1080) kJ/kg. Como ejemplo, un esquema de ciclos de calentamiento y enfriamiento con esta configuración se muestran en la figura 5.1

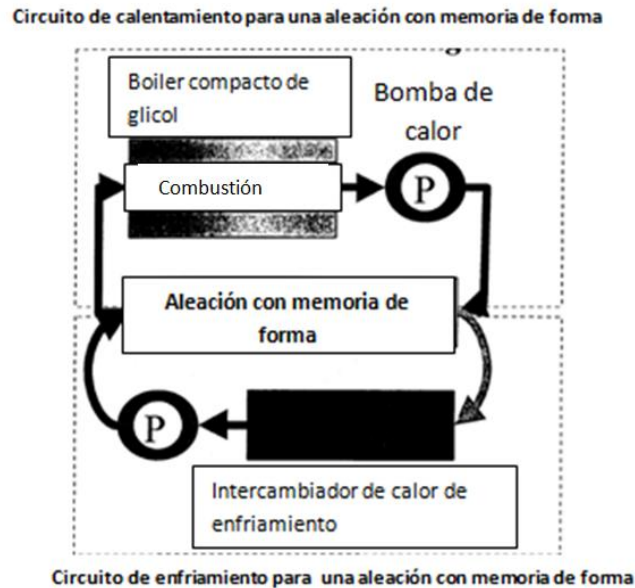


Figura 5.1 Sistema de actuador de aleación con memoria de forma compacto

Sin embargo las aleaciones con memoria de forma no están libres de inconvenientes. Algunas tales como, pérdida de movilidad y fatiga por ciclos de carga repetitivos. Muchos investigadores han realizado estudios respecto al efecto de ambos ciclos de carga (el mecánico y el térmico) en la respuesta termomecánica del NiTi. Sin embargo estas pruebas fueron primariamente enfocadas en el desarrollo y la estabilidad del efecto de memoria de dos caminos, la evolución de la deformación plástica, o el endurecimiento en la respuesta al fenómeno de esfuerzo-deformación.

La extensión de la ruta de carga cíclica hasta el fallo del ejemplar ha sido estudiado por un estrecho número de investigadores, con el énfasis primariamente en la transformación mecánica por fatiga (transformación de fase inducida por estrés). Las constantes de resultados de amplitud de fatiga (curvas de estrés deformación) para NiTi, mostraron que los límites de fatiga por carga cíclica fueron alcanzados a ciclos de 107 por niveles de estrés que no inducen transformación de fase. Para niveles de estrés que inducen la transformación de fase se reduce a ciclos de 103 hasta 104. Los resultados de las constantes de deformación por la amplitud de fatiga que incluyeron una transformación de fase demostraron que para ciclos bajos de fatiga se obedecía la ley de Coffin Manson relacionada con deformación plástica y ciclos hasta a la falla.

Podemos decir que la fatiga por transformación inducida por temperatura en las aleaciones con memoria de forma requiere de estudios más profundos.

5.2 BREVE PANORAMA DE LOS ACTUADORES DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Como hemos mencionado con anterioridad el efecto de memoria de forma es derivado de las diferencias en la estructura cristalina entre la martensita y la austenita como se muestra en la figura 5.2, por lo cual las propiedades de las aleaciones con memoria de forma varían en dependencia de la cantidad de martensita y austenita presente, el porcentaje de cada fase depende de la temperatura y el esfuerzo al que ha sido sometida la muestra.

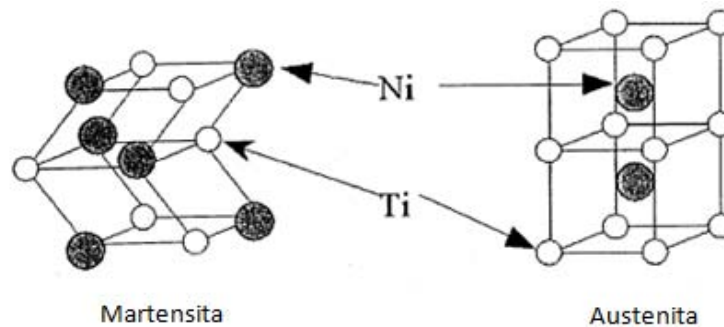


Figura 5.2 Estructuras cristalinas de la martensita y la austenita

Una importante consideración es que de no ser adecuadamente aplicados los efectos de memoria de forma es posible que sobrevenga una deformación plástica pueda ser producida y el desplazamiento o la fuerza requerida en el actuador no sea posible.

5.3 TRANSFORMACIÓN TERMOMECAÁNICA Y POR ESFUERZO DE LOS ACTUADORES DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

En numerosas aplicaciones las aleaciones con memoria de forma requieren ser sometidas múltiples veces a calentamiento, enfriamiento y ciclos de carga. Los distintos caminos de carga a los que una aleación con memoria de forma puede ser sometida son representados en la figura 5.3.

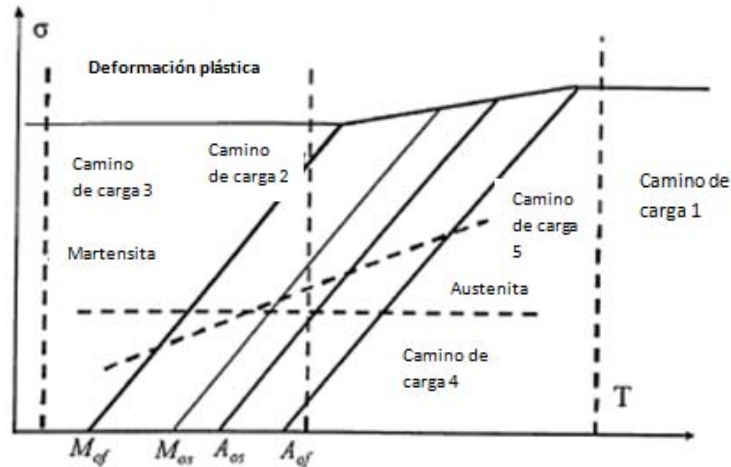


Figura 5.3 Caminos de carga para una aleación con memoria de forma en un diagrama esfuerzo temperatura

Los caminos 1 y 3 no poseen ningún tipo de transformación, por lo tanto se asume que en dichas circunstancias el material se comportara con una respuesta típica a la fatiga. El camino 2 muestra una transformación de fase (martensita inducida por estrés). Mientras que los caminos de cargas 4 y 5 representan una transformación de fase inducida por temperatura.

5.4 CONTROL PARA ACTUADORES A BASE DE CABLES DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

La exposición de las aleaciones con memoria de forma al medio ambiente en múltiples ocasiones puede resultar perjudicial para el control de la misma. Esto es debido a que al ser la aleación altamente susceptible a los cambios de temperatura, puede que no obtengamos la respuesta que deseamos, es decir. Si el ambiente es demasiado caliente puede que el sistema de enfriamiento para nuestra aleación resulte insuficiente, mientras que si el ambiente es demasiado frío la energía invertida para producir la transformación pueda ser demasiada.

En orden de poder obtener una buena frecuencia de movimiento en los actuadores con memoria de forma es necesaria la utilización de sistemas de enfriamiento por convección forzada. De la misma manera se requiere tener un buen sistema de aislamiento térmico para los actuadores de aleaciones con memoria de forma, de no ser así el control sobre el actuador será irregular.

En situaciones donde se produce un calentamiento por electricidad para hacer al transformación de martensita a austenita, y un sistema de enfriamiento forzado para realizar al transformación de austenita a martensita, se presenta una dificultad, y esta consiste en que las medidas de temperatura no pueden ser determinadas por termocoples. Esto hace que el control sobre la temperatura sea complicado. Es por esta razón que en la mayoría de las circunstancias el nivel de la transformación se determina en base al desplazamiento obtenido y no en base a la temperatura.

5.5 CONSIDERACIONES ENERGETICAS PARA ACTUADORES DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Como mencionamos con anterioridad al ser las aleaciones con memoria de forma activadas mediante los cambios de temperatura, y no únicamente por energía eléctrica, esto nos provee una nueva gama de posibilidades en cuanto a lo que fuentes de energía se refiere permitiendo obtener mediante ciclos térmicos grandes cantidades de energía mecánica, lo cual permite la reutilización de calor disipado, o intercambiadores de calor, ventaja que sitúa a las aleaciones con memoria de forma muy por encima de otro tipo de mecanismos, tales como servomotores.

Es importante hacer recalcar que las aleaciones con memoria de forma han demostrado poseer una ventaja singular por encima de otros sistemas en una escala pequeña, pero al aumentar la escala de las necesidades de trabajo resulta evidente que las complicaciones aumentan en gran medida, es por esto que antes de elegir la utilización de un actuador que funciona a base de aleaciones con memoria de forma (tales como alambres musculares) se realice una evaluación de las condiciones de trabajo y de esta forma determinar si es realmente la mejor opción.

CAPITULO 6

APLICACIONES BIOMEDICAS

6.1 APLICACIONES BIOMEDICAS

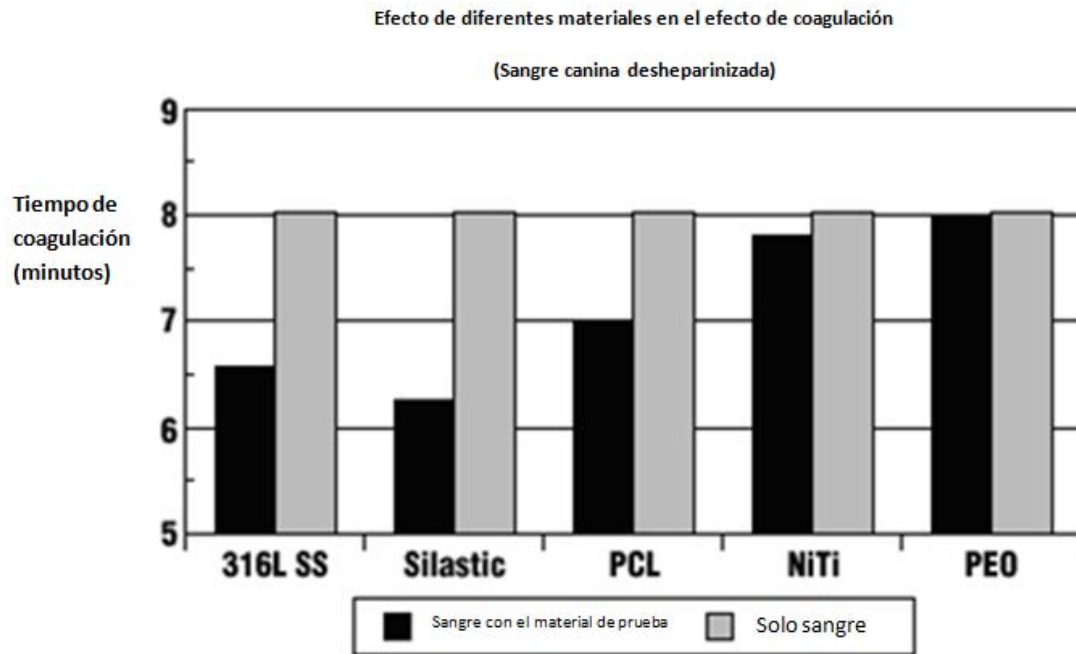
Existe un variado campo de aplicación para estas aleaciones con memoria de forma (fusibles térmicos, detectores y accionadores de dispositivos de control térmico como alambres contra incendios, detectores de calentamiento excesivo de celdas en cuñas electrolíticas, anillos de ensamblaje rápido de tubería, etc.). Pero sin duda el sector biomédico es el que más emplea aleaciones con memoria de forma base NiTi.

La aleación NiTi es la aleación más utilizada en aplicaciones biomédicas porque tiene buenas propiedades mecánicas, químicas (resistente a la corrosión, disolución y descomposición) y biológicas (biocompatibilidad, citotoxicidad, carcinogenicidad, etc). Las aplicaciones biomédicas actualmente propuestas se pueden dividir en diferentes campos: ortopedia, cirugía vascular y odontología.

Las propiedades únicas de Nitinol han proporcionado la tecnología instrumental para muchas aplicaciones innovadoras en las industrias médica y dental. Estas aplicaciones han incluido todo, desde herramientas quirúrgicas a los implantes permanentes, incluyendo los implantes en el torrente sanguíneo.

La excelente biocompatibilidad, resistencia a la corrosión muy alta, y la excelente citocompatibilidad del Nitinol ha hecho estas aplicaciones únicas posibles. El níquel en Nitinol es químicamente unida al titanio en un enlace intermetálico fuerte, por lo que el riesgo de una reacción, incluso en pacientes con sensibilidad de níquel, es extremadamente bajo. Por supuesto, las aprobaciones reguladoras necesarias aún deben ser recibidas para cada nueva aplicación. En la tabla 6.1 se muestra el efecto que tienen en el tiempo de coagulación de un organismo la presencia de distintos materiales.

Tabla 6.1 Efecto de distintos materiales en el tiempo de coagulación de un organismo



Las propiedades asociadas a la transformación martensítica termoelástica (memoria de forma, superelasticidad, pseudoelasticidad...), así como una buena resistencia a la corrosión, al desgaste, y aceptables propiedades mecánicas, hacen a las aleaciones Ni-Ti las más empleadas para las aplicaciones biomédicas.

Se puede notar que un biomaterial se define como un material sintético que se pretende actúe interfacialmente con sistemas biológicos, con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo.

Asimismo, la biocompatibilidad se define como la capacidad de un material para llevar a cabo sus prestaciones con una respuesta apropiada del huésped en una situación específica.

Es decir que no hace falta que la respuesta del huésped sea óptima, pero sí que presente una buena propiedad principal deseada para la aplicación.

Las aleaciones NiTi pueden contener una proporción de fase Ni puro. Esto es un inconveniente, pues se trata de una fase tóxica. Sin embargo, la liberación de átomos de Ni es en general baja, pues el NiTi es un compuesto intermetálico, donde las fuerzas de enlace entre el Ni y el Ti son mucho más fuertes que entre átomos de un solo elemento. Además, normalmente el NiTi sufre un tratamiento de oxidación superficial, para pasivar la superficie con una fina capa de TiO_2 , de manera que se obtiene una superficie libre de níquel.

Sus principales aplicaciones son:

-Cirugía cardiovascular. Principalmente se emplea para fabricar stents coronarios. Los stents (Fig.6.1) son generalmente implantes permanentes, que son insertados con la ayuda de un catéter que mantiene el dispositivo a una temperatura por debajo de A_s , y en fase martensítica, hasta el momento del despliegue. Cuando el stent sale del catéter es calentado por el medio fisiológico y cambia de forma.

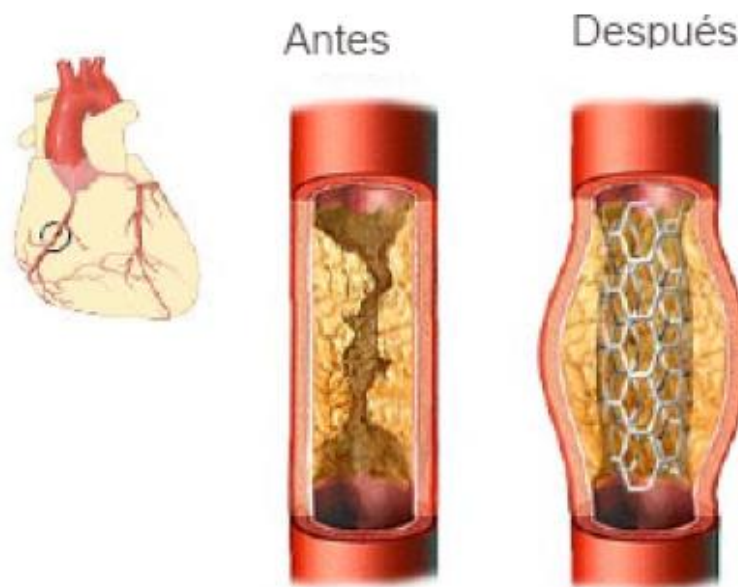


Figura 6.1. Stent coronario introducido en vena obstruida

El principio de los stents cardiovasculares es mantener las arterias coronarias abiertas, cuando estas se encuentran obstruidas, y así normalizar la circulación sanguínea.

-Ortopedia. Presentan múltiples aplicaciones en este campo:

- Placas de osteosíntesis. Éstas se fijan con tornillos al hueso en ambos lados de la fractura (Figura 6.2). El hueso se repara más rápidamente cuando las caras de fractura están sometidas a tensiones de compresión continuas. Utilizando un material con memoria de forma, una compresión de este tipo está asegurada por el retorno del material a su forma

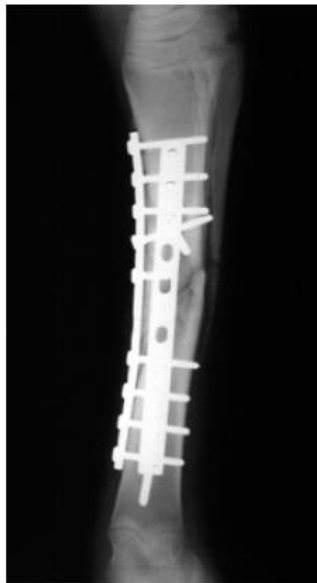


Figura 6.2 Fractura metatarsal fijada con placas de osteosíntesis.

- Clavos de fijación intramedular. Se colocan en la cavidad medular a fin de fijar huesos fracturados. Si la fijación del clavo en la cavidad medular está demasiado ajustada, es posible que el clavo no se pueda sacar sin dañar la estructura del hueso. Este problema se soluciona con el efecto de memoria de forma reversible. Primero, los clavos tienen que ser deformados en un diámetro más grande que el de la cavidad medular. En seguida el clavo se enfría, de manera que su diámetro disminuye. En el sitio deseado, se inserta el clavo, que calentado por el cuerpo, recupera su diámetro original y se fija así el hueso. Una vez curado el hueso, se puede sacar el clavo al enfriarlo de nuevo para disminuir su diámetro.
- Grapas de fijación ósea para simplemente juntar partes de huesos fracturados (figura 6.3). Se fabrican en su forma original (estado austenítico). En frío, es decir en estado

martensítico, la grapa está deformada, está abierta, y se inserta en ambos lados de la fractura sin aplicar fuerza. Por el calor del cuerpo, la grapa vuelve a tener su forma inicial austenítica, de modo que se cierra y junta así las dos partes del hueso fracturado. Las propiedades pseudoelásticas de la grapa permiten una fuerza constante en las superficies del hueso en contacto.

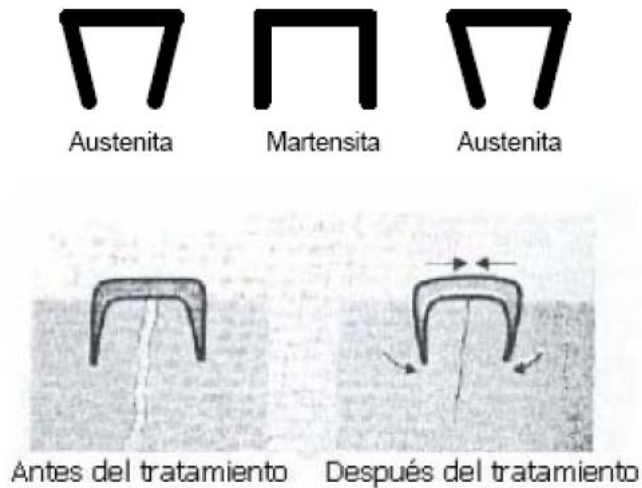


Figura 6.3 Principio de funcionamiento de las grapas de fijación ósea.

- Espaciadores para cirugía de columna vertebral. Se utilizan para abrazar las vértebras. El disco se inserta deformado por compresión (figura 6.4), una vez en el interior del cuerpo, cambia de forma por efecto del calor y se vuelve más circular

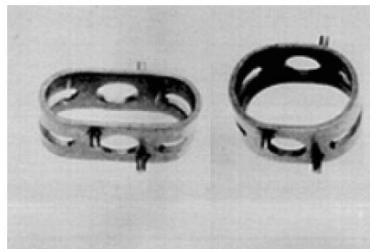


Figura 6.4 Espaciador de columna vertebral en estado martensítico y austenítico.

- Varillas de Harrington (figura 6.5) para corregir la escoliosis. Se trata de varillas que se colocan a lo largo de la columna vertebral para corregir la desviación de ésta.

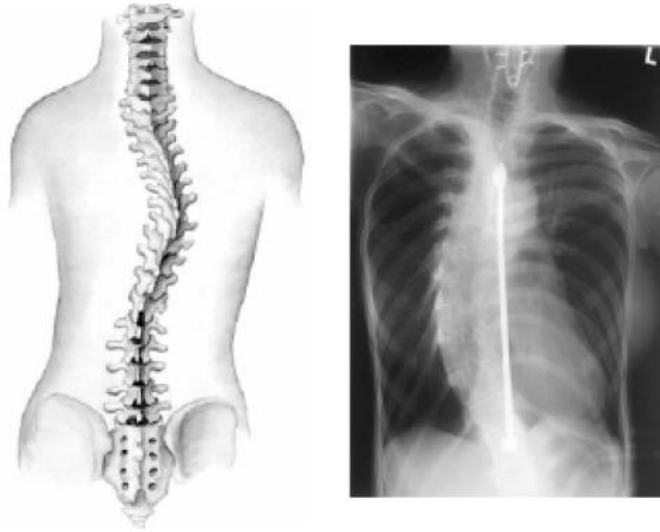


Figura 6.5 Columna desviada corregida mediante varilla de Harrington.

- Ortodoncia. La odontología es otro de los campos donde hay muchas aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma. Implantes orales e hilos de ortodoncia (figura 6.6) son dos de los ejemplos más comunes en odontología.

Los movimientos de los dientes en una terapia de ortodoncia se consigue aplicando tensiones sobre los dientes y eso se traduce en una remodelación del hueso. Los hilos de ortodoncia de NiTi permiten aplicar cargas débiles y casi constantes aprovechando el comportamiento superelástico de estas aleaciones.



Figura 6.6 Ejemplos de usos en odontología: Resorte K (izquierda) e hilo de ortodoncia (derecha).

Dos dispositivos de Nitinol que han resultado un éxito particular para la salud son el filtro de Nitinol Simon y el ancla de sutura ósea Mitek. El filtro de Nitinol Simon (SNF por sus siglas en inglés) es un dispositivo en forma de paraguas desplegados a través del efecto de memoria de forma (como se muestra en la figura 6.7 y 6.8) que se encarga de atrapar los coágulos de sangre

en la vena cava. El SNF se desarrolló en la década de 1970 y desde entonces se ha implantado con éxito en cientos de pacientes.

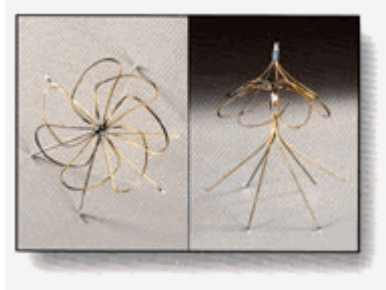


Figura 6.7 Filtro de Nitinol Simon en su forma original

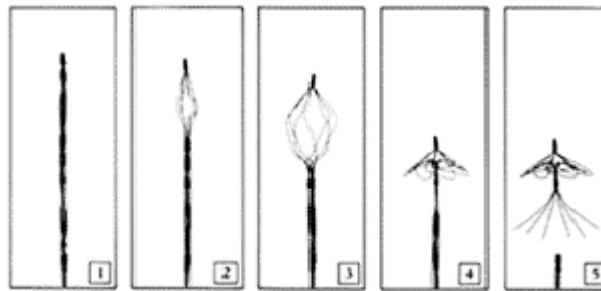


Figura 6.8 Mecanismo de recuperación de forma en un filtro Simon, el mecanismo se inserta en la vena con la configuración 1 y por el calentamiento con la temperatura corporal llega hasta la configuración 5.

Las anclas de sutura ósea Mitek han revolucionado el campo de la cirugía ortopédica, proporcionando una fijación segura y estable para los tendones, ligamentos y otros tejidos blandos al hueso. Consta de un cuerpo de titanio o nitinol con dos o más arcos de alambre de Nitinol (como se muestra en la figura 6.9), el ancla Mitek se inserta a través de una pequeña incisión en un agujero perforado en el hueso. Desde su introducción en 1989 para la cirugía de hombro, el uso del ancla Mitek se ha ampliado para incluir a 25 aplicaciones ortopédicas y una aplicación urológica.



Figura 6.9 Ancla de sutura ósea Mitek.

6.2 APLICACIONES DE ALEACIONES DE NiTi POROSAS.

Las aleaciones de NiTi de estructura interna porosa se vienen utilizando desde hace aproximadamente una década en diferentes procedimientos ortopédicos (figura 6.10) y maxilofaciales. Sin embargo las propiedades de memoria de forma hacen que su campo de aplicación vaya en aumento en los próximos años, sobre todo en implantes con requerimientos especiales.

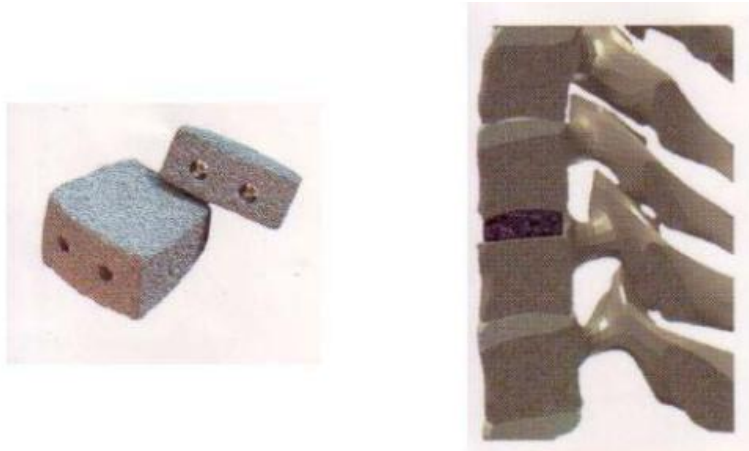


Figura 6.10 Prótesis discal para la sustitución de un disco dañado.

Uno de los factores clave para la buena osteointegración es su capilaridad.

Este factor permite la penetración de la médula del hueso en la estructura interna del implante. Esto ocasiona un buen anclaje tejido-implante, así como permite la circulación de fluidos.

Otro factor positivo son las propiedades mecánicas del material, mucho más parecidas a las del propio hueso ($E_{\text{Hueso}} = 9.6 \text{ GPa}$) que la aleación maciza ($E_{\text{Martensita}} = 28 \text{ GPa}$, $E_{\text{Austenita}} = 75 \text{ GPa}$). Esto permite evitar la aparición de fenómenos como el apantallamiento de tensiones (stress shielding), y los problemas aparejados de reabsorción ósea.

CAPITULO 7

PROCESO DE FABRICACIÓN DE NiTi

7.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE NiTi

La aleación NiTi ha sido obtenida mediante diversos procedimientos desde su desarrollo hasta el día de hoy, existiendo varias líneas de investigación abiertas en la actualidad para mejorar dichos procedimientos abaratando los costos todo lo posible. El Nitinol se encuentra disponible en forma de alambre, varilla y barra de material, y de capa fina.

En sus inicios (años 60), el NiTi se fabricaba a partir de la fusión de polvos elementales de Ti y Ni. Estos se fundían mediante varios sistemas basados en el arco eléctrico: *high frequency induction melting* (fusión por inducción de alta frecuencia), *electron beam melting* (fusión por haz de electrones), *argon arc melting* (fusión por arco en atmósfera de argón) y *plasma arc melting* (fusión por arco de plasma).

Estos procesos precisan enormes cantidades de energía, presentando además problemas derivados de la propia fusión. Por un lado tenemos una segregación entre los elementos aleados difícil de controlar, además de producirse un aumento del tamaño de grano no deseado. Todo esto unido a la baja maquinabilidad de las piezas obtenidas.

Los problemas derivados de los métodos por fusión abrieron el camino a investigar técnicas pulvimetalúrgicas para la obtención del NiTi a finales de la década de los 80. Se buscaba tanto un ahorro en materiales y energía, como un proceso sobre el que tuviéramos un mayor control en composición y estructura.

A finales de la década de los 80, se investigó el proceso de *combustión sintering* o *self propagating high temperature (SHS)*, para fabricar NiTi poroso. Consiste en la mezcla y aleado mecánico de polvos elementales de Ni y Ti, que posteriormente se compactan. Según la presión ejercida podemos variar la porosidad. En ese mismo molde se conecta un electrodo y un agente de ignición (TiC) que iniciará la reacción de combustión que se propagará a lo largo de todo el compacto.

Este método tiene dos inconvenientes principales:

- La aparición de la fase líquida (se alcanzan temperaturas cercanas a los 1300°C), y ya se comentaron los problemas que presenta.

-Una porosidad excesiva en muchos casos, y con una morfología preferente y paralela a la onda de combustión, figura 7.1

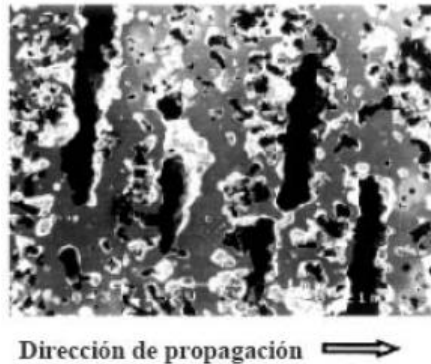


Figura 7.1 Micrografía de NiTi obtenido mediante SHS donde se observa porosidad perpendicular a la dirección de propagación de la combustión.

A comienzos de la década de los 90, se retoma la investigación sobre la vía pulvimetalúrgica, centrándose en el proceso de sinterización convencional, evitando la violenta reacción exotérmica del proceso SHS. Los inconvenientes respecto a éste son causados por la baja densidad lograda y la difícil homogeneización.

En 1992, se intentó combinar la presencia de fase sólida con fase líquida realizando la sinterización en dos etapas. La primera en fase sólida, controlando el tamaño de grano y la porosidad, y la segunda a mayores temperaturas, formándose fase líquida durante un corto espacio de tiempo, que ayudaba a homogeneizar la aleación. La densidad de las muestras no fue muy satisfactoria, pero sí sus propiedades asociadas a la transformación martensítica (memoria de forma y superelasticidad).

A raíz de estas experiencias quedaron claras dos cosas:

-La aparición de fase líquida es indeseable durante la sinterización. Según el diagrama de fases, se tiene un eutéctico a 942°C, siendo esta fase líquida muy rica en Ti. Este líquido genera una porosidad de difícil control debido a las fuerzas de capilaridad, e induce la aparición de la fase Ti₂Ni. Por tanto, se debe evitar sinterizar por encima de esta temperatura, pero no muy por debajo para favorecer la difusión sólida.

-La rampa de calentamiento no debe tener una pendiente muy acusada, pues las reacciones $x\text{Ni}+y\text{Ti} \rightarrow \text{Ni}_x\text{Ti}_y$ son exotérmicas y con energías de formación más bajas que la $\text{Ni}+\text{Ti} \rightarrow \text{NiTi}$, luego una velocidad de calentamiento baja evita la formación de fases no 1:1.

Durante la última década se han producido numerosos avances e investigaciones relativos a la fabricación de NiTi.

Se han ensayado procesos como el Hot Isostatic Pressing (HIP), basado en una aplicación controlada de presión para lograr estructuras de porosidad alta, presentando una distribución de poros no uniforme y con formas irregulares.

El Metal Injecting Molding (MIM), tampoco dio resultados satisfactorios. El proceso de Vacuum Induction Melting (VIM) no fue eficaz ya que se trata de una reacción en fases líquida y sólida, aunque se puede emplear seguido de procesos de realeado posteriores, como el Vacuum Arc Remelting (VAR), para homogeneizar la estructura.

Es por todo esto que las investigaciones se centraron en el proceso del Aleado Mecánico (AM). En el año 2000 se comenzaron a utilizar hidruros de titanio (TiH_2) como agente formador de poros. Gracias a su uso se parte de polvos de Ti de muy alta pureza al producirse la deshidrogenación. Además el H_2 que escapa de la aleación genera nuevos poros, consiguiendo así altas porosidades o incluso espumas.

En el año 2005, la utilización del calcio como fuente de reducción del TiO_2 en atmósfera de argón durante la sinterización, el llamado proceso VPRC (calcium reductant source during sintering in argon atmosphere, reductor de calcio de origen durante la sinterización en atmósfera de argón), consiguió una mejor homogeneidad en la aleación final gracias a la disminución de oxígeno en la misma. En efecto, el oxígeno favorece la formación de la fase $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ ($0 < x < 1$), la cual es difícil de detectar, ya que posee la misma estructura cristalina que el NiTi_2 . Esto provoca que el resto de la aleación se enriquezca con níquel. Este exceso de níquel tiene efectos indeseables tanto en la temperatura de transformación martensítica, que disminuye, como de cara a su biocompatibilidad, por la toxicidad del níquel puro.

Para que las aleaciones de NiTi presenten propiedades de memoria de forma hace falta que su contenido en Ni esté comprendido entre un 49 y un 52% atómico. Al variar este contenido, las aleaciones se pueden encontrar en fases distintas.

Este estudio combinó la deshidrogenación del TiH₂ con el VPCR, realizando la sinterización en dos etapas, la primera para deshidrogenar la matriz (a 500°C y 10⁻³Pa) y la segunda para que se produjese la difusión en estado sólido. Los resultados mostraron una buena homogeneidad en el NiTi, y una alta porosidad, que no siempre es deseable.

En el 2008, se constató la necesidad de templar el material obtenido por AM (aleado mecánico) para que se pueda producir la transformación martensítica. Esto es debido a que el material que se obtiene no es cristalino, y recristaliza tras el temple.

Por las mismas fechas se investigó el Low Press Sintering (LPS), que condujo a una aleación con buenas propiedades mecánicas, superelasticidad y porosidades menores que al usar sinterización convencional.

Otros estudios se centran en añadir otros aleantes (Cu y Fe) para modificar las temperaturas de transición (A_S , A_F , M_S , M_F). Estos elementos pueden bajar la temperatura de transformación martensítica, lo que puede ser útil en según qué aplicaciones le demos.

Las aleaciones de NiTi son sistemas binarios equiatómicos, que presentan un rango de solubilidad moderado en Ni o Ti (y la mayoría de otros elementos metálicos) y además presentan una ductilidad comparable con aleaciones ordinarias. La solubilidad permite elementos aleantes que modifican las propiedades mecánicas y de transformación del sistema. Normalmente, se añade un exceso de níquel, en niveles hasta 1%, para bajar la temperatura de transformación y aumentar el límite elástico de la austenita. Otros elementos frecuentemente utilizados son el hierro y el cromo, para bajar la temperatura de transformación, y el cobre para disminuir la histéresis de transformación y disminuir la tensión de deformación de la martensita. Se desea minimizar la cantidad de elementos contaminantes como el oxígeno y el carbono, porque cambian la temperatura de transformación y degradan las propiedades mecánicas.

7.2 EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN

Es posible variar las temperaturas de transición crítica, ya sea por pequeñas variaciones de la composición Ni/Ti o por la sustitución de níquel por cobalto metálico. La reducción de la AF es posible gracias a la adición de níquel. Si el níquel se añade por encima de 55.6% en peso, una segunda fase estable (Ti-Ni₃) puede formarse y las propiedades de NiTi pueden perderse. Para evitar este problema, la sustitución de cobalto puede ser utilizada para reducir la temperatura de transición. Las propiedades del NiTi también pueden ser modificadas en gran medida por el trabajo mecánico y mediante tratamiento térmico (tiempo y temperatura).

7.3 EL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL NiTi MEDIANTE ALEADO MECANICO.

El proceso de aleado mecánico tiene como finalidad alear dos o más metales a baja temperatura, consiguiendo partículas constituidas por las distintas especies formando una única solución sólida. El tamaño de partícula al finalizar el proceso no tiene por qué coincidir con los iniciales.

7.3.1 EL EQUIPO

Existen tres equipos principales para realizar el proceso de aleado mecánico:

1. *Spex shaker mill*. Se trata de una vasija en la que se introducen bolas de acero y los polvos a alear. Esta vasija es movida enérgicamente alrededor de dos ejes. Este movimiento de la vasija es el que transmite la energía a las bolas, que impactan sobre los polvos, triturándolo y mezclándolo.
2. *Planetary ball mill*. Este equipo está formado por una vasija situada sobre un disco, simulando los movimientos de los planetas, pues existe un movimiento alrededor del eje principal de la vasija (rotación) junto al del disco sobre el que está situada (traslación). Permite colocar varias vasijas sobre el disco de forma simultánea.
3. *Attritor mill*. Consiste en un tambor vertical que contiene bolas de pequeño diámetro y un rotor vertical con varios impulsores, (figura 7.2). El rotor gira y transmite energía a las bolas, que chocan contra el polvo (entre ellas y contra las paredes de la vasija) y permiten entonces una reducción del tamaño de partículas. A mayor velocidad de giro del rotor más energía se transmite a las bolas (a condición que la fuerza centrífuga no sea

demasiado grande ya que en ese caso las bolas se pegarían a las paredes de la vasija) y por tanto más energética será la molienda. Durante este proceso el tamaño de las partículas del polvo va disminuyendo gracia a los impactos de las bolas de acero y sobre las paredes de la vasija. Así mismo, se van creando defectos en las estructuras cristalinas de los materiales que promueven la difusión atómica de los elementos, permitiendo la formación de nuevas fases con mayor facilidad.

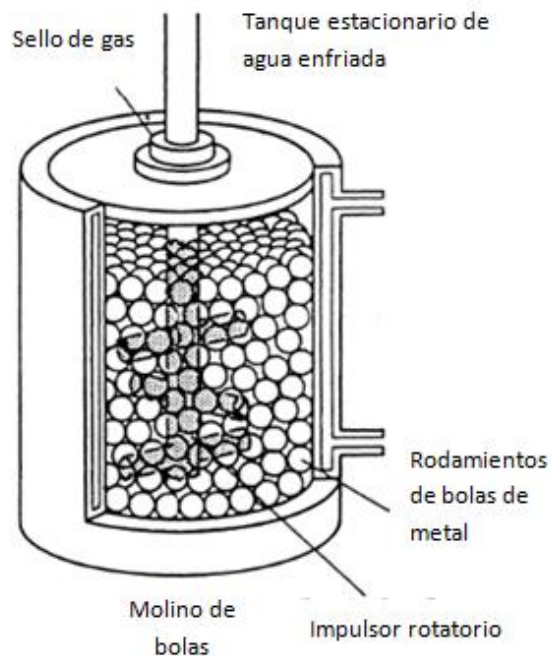


Figura 7.2. Molino tipo attritor

7.3.2 EL MECANISMO DEL ALEADO MECANICO

Durante el proceso de choque entre bolas, el polvo que está entre estas se va deformando, endureciendo, fracturando y/o soldando. En una primera etapa, el tamaño de partícula tiende a aumentar. El polvo, deformado, endurecido y fracturado (figura 7.3) genera una rápida producción de partículas pequeñas.

Por tanto, la energía superficial de las partículas aumenta y se crean aglomerados. Esto provoca que el tamaño de partículas aumente. Las partículas formadas son entonces una mezcla de los polvos iniciales introducidos en la molienda.

En una segunda etapa, esas grandes partículas constituidas de varias partículas iniciales de polvo sufren cada vez más los choques, siendo endurecidas y fracturadas por fatiga. El tamaño de partícula por tanto tiende a disminuir. Este tamaño de partícula tiene un límite inferior definido por el radio de las bolas, y el espacio más pequeño que queda entre ellas al chocar.

Durante todo el proceso de AM, los defectos en el material aumentan por la energía recibida durante el proceso. Esos defectos mejoran la difusión de los elementos en la matriz. Además, la distancia de difusión se reduce al producirse microsoldaduras en los polvos.

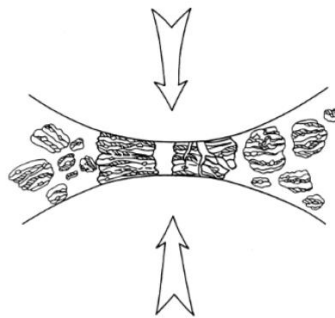


Figura 7.3 Impactos entre dos bolas y polvos durante el aleado mecánico

7.3.3 LOS PARAMETROS DEL ALEADO MECÁNICO

Existen diferentes parámetros en el aleado mecánico que influyen sobre el producto al final del proceso: el tiempo de molienda, la velocidad de giro del rotor, la relación de bolas, la atmósfera de molienda, los materiales de los equipos, el agente de control del proceso, la temperatura, etc.

7.3.3.1 EL AGENTE CONTROLADOR DEL PROCESO (ACP).

Suele tratarse usualmente de un compuesto orgánico formado por moléculas de cadena larga en forma de polvo, que se introduce en la vasija junto a las bolas antes de iniciar el proceso de aleado mecánico. Al recubrirlas, dificulta la soldadura, tanto entre las propias bolas, como entre estas y la vasija y los elementos a alear. De este modo, favoreciendo o limitando los procesos de fractura y soldadura durante la molienda, ayuda a controlar el tamaño medio de partícula de los polvos molidos, pues favorece la formación de fases frágiles que ayudan a romper las partículas. Además tiende a disminuir la tensión superficial.

El agente controlador del proceso se elige en función de las propiedades del material a moler, de las propiedades que uno desea obtener y de la pureza necesaria.

En el presente trabajo se va a suponer una muestra a baja energía con el fin de reducir al mínimo la necesidad de emplear un agente controlador del proceso, aunque siempre será empleado, a proporciones muy bajas con respecto a la cantidad de polvo inicial para no comprometer el proceso de aleado mecánico. El objetivo es intentar reducir al mínimo la contaminación, ya que esta puede ser contraproducente durante la etapa de la sinterización. Al contener oxígeno o carbono, se puede formar fases como $Ti_4Ni_2O_x$ o $TiC_{1-x}N_x$ que van a debilitar el producto.

7.3.3.2 LA VELOCIDAD DE GIRO.

Al aumentar la velocidad de giro, se aumenta la energía de impacto entre las bolas, pero controlando que la velocidad no sea demasiado alta. En ese caso se podrían pegar las bolas a las paredes de la vasija o causar un aumento de la temperatura que puede ser nefasta según los casos.

7.3.3.3 LA TEMPERATURA

La temperatura de molienda es un factor importante respecto al aleado. Al aumentar la temperatura se aumentan los coeficientes de difusión, pero puede tener también un efecto sobre la solubilidad en fase sólida de las especies y sus estructuras (amorfas o cristalinas). En el caso del NiTi, al aumentar la temperatura de molienda se necesita más tiempo para tener una estructura amorfa. Esto sucede porque a bajas temperaturas se forma más rápidamente una estructura nanocristalina por aumento de la energía superficial del grano, y por tanto se alcanza más rápido una estructura técnicamente amorfa.

7.2.3.4 RELACIÓN DE BOLAS

Al aumentar la proporción de bolas respecto al polvo, se aumenta el número de colisiones con las bolas luego el proceso de molienda se desarrolla de manera más rápida, lo que hace que aumentar la cantidad de bolas sea equivalente a disminuir el tiempo de molienda. Por dar un orden de magnitud, para una pequeña vasija se emplea una proporción de bolas en peso del orden de 10:1, 20:1 mientras que para mayor capacidad se emplea una proporción del orden de 50:1 o 100:1.

7.3.3.5 TIEMPO DE MOLIENDA

El tiempo de molienda es el factor más importante para evaluar la evolución microestructural del polvo y el grado de aleado. Se debe intentar que el producto no esté aglomerado, pero a su vez la reducción de tamaño obtenida tiene que ser suficiente. Hay también que cuidar que el tiempo no sea demasiado grande para que no aparezcan fases indeseables o alcanzar niveles de contaminación elevados.

7.3.3.6 LA ATMOSFERA

Para disminuir al máximo la contaminación o la oxidación del polvo se puede trabajar con atmósferas inertes. Otro tipo de atmósfera, como la de hidrógeno puede permitir obtener la formación de hidruros metálicos, TiH_2 en nuestro caso. Las partículas que se van rompiendo acumulan defectos y por efecto de la atmósfera de H_2 , las nuevas superficies de las partículas reaccionan con el H_2 para formar una capa de TiH_2 . La energía de Gibbs de la formación del TiH_2 es en efecto de $-105,073$ KJ/mol a la temperatura de $298,15K$, lo que permite la reacción del titanio con el hidrógeno.

7.3.3.7 TASA DE LLENADO DE VASIJA

Para tener una molienda óptima no se debe llenar en totalidad la vasija. Si la vasija estuviese completamente llena las bolas no podrían chocar correctamente para moler el polvo. Se conoce que la tasa óptima es cerca del 50%. Se puede también moler con una tasa de llenado inferior, pero la productividad será en ese caso menor.

7.3.4 SINTERIZACIÓN

La sinterización es el proceso mediante el cual un cuerpo formado por polvos metálicos, cerámicos o una combinación de estos, densifica, empleando para ello la temperatura como medio de activación difusional. Una consecuencia inmediata de la sinterización es la reducción de poros al igual que un aumento en las propiedades mecánicas.

Existen tres tipos de sinterización: en fase sólida, en fase líquida y por vitrificación.

La sinterización en fase sólida se define como el tratamiento térmico de un polvo compacto, a temperatura inferior a la de fusión de la aleación, que va a permitir una difusión atómica, en

estado sólido, de las especies presentes. Como se comentó en el apartado 2.3 sobre la fabricación del NiTi, la sinterización sólida es la óptima para reducir la formación de los poros.

Estos procesos son afectados por varios factores: la solubilidad, las energías superficiales, los tratamientos térmicos, el conformado de las piezas, la velocidad de calentamiento, el tiempo de sinterización.

Los factores más influyentes durante el proceso de sinterización son:

- La rampa de calentamiento:

La rampa de calentamiento tiene un gran efecto sobre el compacto. En efecto, la reacción de formación del TiNi es exotérmica y el tener una velocidad de calentamiento elevada favorece las reacciones exotérmicas y violentas en el titanio y el níquel, con la consiguiente pérdida de control del proceso.

- La temperatura de sinterización (T_s):

Como se comentó anteriormente, para evitar la aparición de la fase líquida, hay que trabajar a una temperatura inferior a la de su aparición (942°C). Además hay que elegir una temperatura elevada para facilitar la difusión de las especies, luego se sinterizará a temperaturas próximas a los 940°C .

- La difusión:

La sinterización se realiza a temperatura inferior a la de fusión de los elementos individuales. A esa temperatura, hay difusión entre los átomos de Ti y Ni, lo que permite tener una sola fase NiTi y enlaces fuertes entre las partículas.

- La formación de los poros:

Durante la sinterización, la cantidad de poros tiende a disminuir, pero siempre aparecerá una cantidad de poros del orden del 10-40%, cosa que parece inevitable. Varias causas explican esta porosidad final del compacto.

En presencia de una fase líquida durante la sinterización se produce el fenómeno de capilaridad. Esa fase líquida podría aumentar el efecto de la homogeneización, pero también lo hace con la proporción de poros.

La diferencia entre los coeficientes de difusión del titanio y el níquel, siendo mayor el de éste último, justifica la aparición del efecto Kirkendall, en forma de huecos diminutos (pocas micras) dentro de las fases ricas en níquel.

Los poros pueden también aparecer durante el proceso de compactación ya que no se pueden alcanzar densidades relativas cercanas al 100%, y también porque las densidades finales de la fase de NiTi y del TiH₂-Ni completamente denso son muy diferentes.

7.3.5 LA FORMACIÓN DE TiH₂ POR ALEADO MECÁNICO

El método tradicional para producir TiH₂ consiste en desoxidar los óxidos de Titanio a temperaturas del orden de 1000°C y posteriormente exponerlo a una atmósfera de H₂ a 400°C durante varias horas, y enfriar de manera lenta. Este proceso además de lento implica el gasto de mucha energía (y por tanto dinero).

Sin embargo actualmente se puede obtener TiH₂ mediante aleado mecánico a temperatura ambiente. Esto es posible gracias a los defectos introducidos en el titanio al alearlo mecánicamente, facilitando la difusión del hidrógeno en solución sólida. Esta difusión se ve además favorecida por la disminución del tamaño de cristal, lo que disminuye las distancias de difusión.

La ventaja que presenta el hidruro de titanio es la alta capacidad de almacenaje que se consigue, y la posibilidad de doparlo con diferentes proporciones de hidrógeno.

En el presente trabajo el TiH₂ será obtenido a partir del aleado mecánico del Ti en atmósfera de H₂ a 2 bares. Este hidruro de titanio posee unas propiedades diferentes del hidruro industrial debido a la energía de deformación acumulada por los defectos introducidos en la estructura cristalina tras los impactos de las bolas de acero.

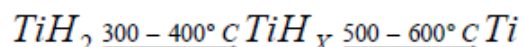
Respecto al tiempo necesario para producir el TiH_2 , procesos de aleado mecánico de 0.5 horas presentan $TiH_{1,8}$, y tras 3 horas, ya se tiene TiH_2 .

Experimentalmente se constató en 2003 que la temperatura de deshidrogenación difiere según el tiempo que dure el proceso de aleado mecánico.

Esta deshidrogenación se produce en dos etapas, eliminándose una cantidad diferente de H en cada etapa. De forma experimental se comprueba que el rango de temperaturas de la deshidrogenación se sitúa en los 400-600°C, aunque investigaciones del año 2006 relacionan estas temperaturas con la presión parcial de H_2 , partiendo de 300°C a 7.5×10^{-2} Pa y aumentando conforme aumenta la presión. Pese a todo, el rango de temperaturas de deshidrogenación se inicia a 150°C aproximadamente.

El proceso se produce en dos etapas, eliminándose un átomo de H en la primera y el resto en una segunda (en el caso de lograr una deshidrogenación completa). Ambas etapas son espontáneas al ser la energía libre de Gibbs negativa para las dos fases.

Esquemáticamente tendríamos la siguiente reacción:



Siendo x un valor entre 0.7 y 1.1

7.3.6 REDUCCIÓN DEL OXIGENO PRESENTE

En un principio, el método de desoxidación en atmósfera reductora fue investigado entre los años 1985 y 1990 para ahorrar energía y aumentar la producción del titanio metálico con respecto al método Kroll (1950). Este método consiste en la conversión de TiO_2 (presente en la naturaleza) en $TiCl_4$ y la conversión de $TiCl_4$ en una esponja de Ti gracias al magnesio líquido. Con la reducción del TiO_2 se ahorra la etapa con el $TiCl_4$ y el reciclaje del $MgCl_2$ por electroquímica. En 1936 se intentó la reducción del TiO_2 con calcio pero el titanio formado era frágil al quedar una gran cantidad de oxígeno dentro del material

A partir de mediados de la década de 1980, fue investigada de nuevo la desoxidación del titanio con calcio. El calcio elemental tiene las siguientes propiedades:

- La formación del óxido de calcio es termodinámicamente más favorable que el óxido de titanio, según el diagrama de Ellingham (figura 7.4)

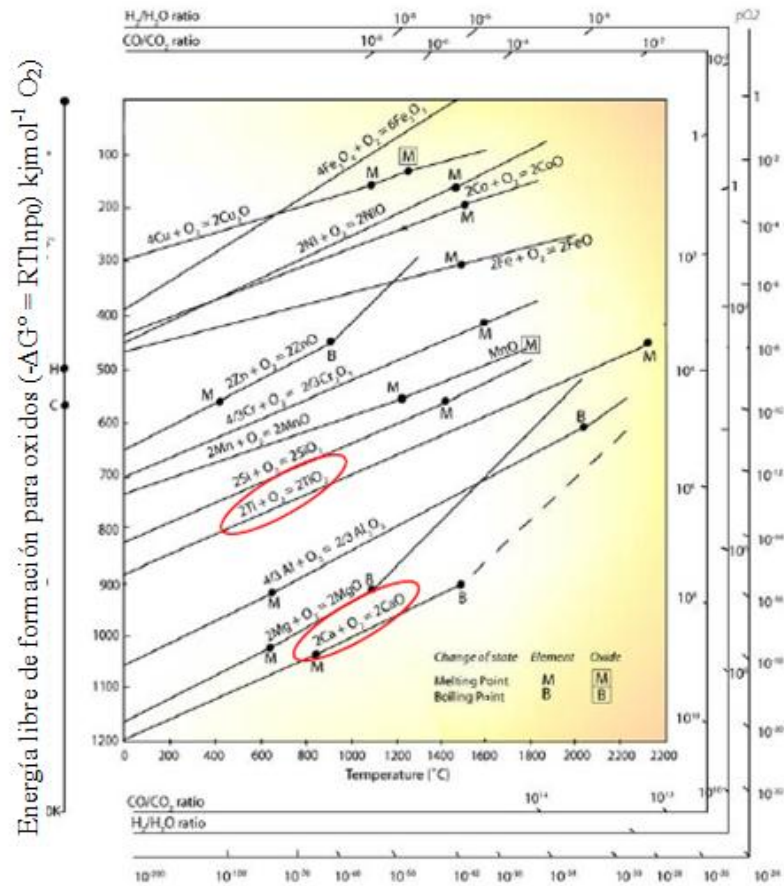


Figura 7.4 Diagrama de Ellingham

- Tiene una solubilidad muy pequeña con el titanio, lo que evita el uso del magnesio, vía investigada en 1957.
- Permite la desoxidación total del TiO₂.

Además de esos criterios existen otros como el precio, la toxicidad y el grado de reciclaje (las tierras raras son demasiado caras y elementos radioactivos son excluidos también).

La desoxidación del titanio se realiza por la transferencia lenta de masa a la superficie de las partículas de titanio. Además el calcio puede ser capturado fácilmente en las superficies de los granos de titanio y eliminado por ataque ácido.

7.4 FABRICACIÓN DE RESORTES DE MEMORIA DE FORMA

Con la posible excepción de alambre recto, la forma más popular y útil de la aleación con memoria de forma Nitinol para los actuadores es en forma de resortes helicoidales. Dichos resortes se pueden utilizar ya sea en extensión (tensión) o para soportar compresión, puede proporcionar una carrera impresionantemente grande, y puede diseñarse para ejercer fuerzas significativas. El método de fabricación de resortes con memoria de forma se elige en gran medida por la cantidad requerida. Si sólo uno o unos cuantos resortes son necesarios, es más fácil, enrollar el hilo elegido en un mandril cilíndrico, Ambos extremos del cable deberá ser fijada al mandril, tal como si se capturan bajo una cabeza del tornillo, y enredando el cable sobre el mandril de forma firme y con el tono deseado (espaciando el alambre). Dando un tratamiento térmico posteriormente en el mandril, entonces se establece la forma del resorte.

Para un mayor número de resortes, se utiliza una máquina para enredar los resortes de manera estandarizada. El alambre con memoria de forma debe de encontrarse en la condición de tracción para responder mejor al proceso de enredado, y debido a la elasticidad muy elevada de estas aleaciones usted encontrará que es necesaria para configurar la máquina cerrar apretar más las espiras de lo que se puede esperar para conseguir un tamaño deseado. Los resortes pueden ser sometidos a tratamientos térmicos de dos maneras diferentes. En la primera, puede mantener las dimensiones de las espiras, mediante un sujetador del tamaño elegido y después de tratamiento térmico de las espiras podrán conservar el tamaño elegido. El segundo método conciste en colocar las espiras de manera más apretada que el tamaño final deseado y, a continuación realizar el tratamiento térmico del resorte sin confinamiento. Debido al efecto memoria de forma, las espiras se separaran significativamente del diámetro (en el orden del 25%) durante el tratamiento térmico. Este método requiere más prueba y error para lograr el tamaño final deseado, y le da un peor control de tamaño, pero es menos costoso que el primer método.

El tratamiento térmico elegido para establecer la forma y las propiedades del resorte es crítica, y por lo general debe determinarse experimentalmente para cada uno de los requisitos deseados de los resortes. En general, las temperaturas tan bajas como 400 grados C y los tiempos tan cortos como 1-2 minutos puede establecer la forma, pero por lo general se usa una temperatura más cercano a 500 grados C y los tiempos de más de 5 minutos. El enfriamiento rápido de alguna

forma se prefiere mediante agua o aire frío rápido (siempre y cuando tanto los resortes como el artefacto sean pequeños). Realizar un tratamiento térmico a mayor temperatura aumentara la temperatura de accionamiento del resorte y con frecuencia da una respuesta térmica más nítida, pero por lo general hay una disminución simultánea en el pico de fuerza de los resortes y en la capacidad para resistir la deformación permanente. Recordemos que las propiedades térmicas de las aleaciones con memoria de forma están directamente relacionadas con las temperaturas a las que se someten durante los tratamientos térmicos.

CONCLUSIONES

Después del trabajo realizado se pueden establecer las conclusiones siguientes:

- Si bien el campo de posibilidades de utilización de los materiales con memoria de forma parecería basto e ilimitado, resulta evidente que esto no sucede de esta forma. Las razones son varias: empezando por la falta de investigaciones con respecto a estos materiales, así como el hecho que el campo de las aleaciones con memoria de forma parecería estar centrado únicamente para especialistas del tema, siendo muy complicado su utilización por personas que no han tenido contacto en profundidad con el tema. Es por estas razones que resulta imperativo la estandarización y recolección de los estudios con respecto a estas aleaciones ya que la falta de las mismas resulta en una gran dispersión de trabajos e investigaciones con respecto a este tema, así como una falta de cohesión en cuanto a la información existente.
- Se puede decir que se requiere un mayor esfuerzo para abrir el campo de las aleaciones con memoria de forma para nuevos y potenciales usuarios que deseen aplicar estas aleaciones para diseños ingenieriles. Para ellos, hay que extender los conocimientos de las mismas basándonos en dos principios: estandarización de la caracterización de los materiales por determinación experimental y generalización del modelado constitutivo de estas aleaciones. Con esto se puede conseguir que aparezcan nuevos diseños, nuevas ideas, y aplicaciones realmente interesantes de las aleaciones con memoria de forma.
- No importa si tu área de estudio es la ingeniería, la medicina o cualquier otra, el entendimiento y la correcta investigación acerca de los materiales resulta de gran provecho, recordemos que ulteriormente somos nosotros como usuarios quienes decidimos las aplicaciones que le damos a los materiales que desarrollamos y no los materiales por sí mismos. Es por esta razón que su utilización solo se encuentra limitada por nuestro entendimiento sobre sus características y nuestra creatividad, sin una correcta comprensión acerca de estos y una facilitación de la información con respecto de ellos, jamás seremos capaces de aprovechar el más profundo potencial de las aleaciones con memoria de forma.

BIBLIOGRAFÍA

- Ciencia e Ingeniería de los Materiales
Donald Askeland
Editorial Thomson. México. 2007.
- Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales
William F. Smith.
McGraw-Hill. México. 2000
- Resistencia de Materiales
James M. Gere.
Editorial Paraninfo. México. 2002
- Mecanismos de memoria de forma y superelasticidad en materiales con memoria de forma.
Otsuka, K.; Wayman, C. M.
Ed Otsuka, Cambridge University Press. Cambridge.
- Comparación de NiTi superelástico y acero inoxidable multitrenzado alineación inicial.
Jones ML.
The JCO 1990
- Aplicación De La Superelasticidad Del Niti A Los Stents: Consideraciones Termomecánicas.
Domingo, S.; Puértolas, S., Sánchez, F.; Gracia-Villa, L.; Puértolas, J.A.
VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002
- Simplificación y comparación de aleación con memoria de forma
Modelos constitutivos.
Brinson, LC - HUANG, MS
Diario de materiales inteligentes sistemas y estructuras.1996
- Caracterización termo-mecánica de la aleación NiTi para aplicaciones en Medicina.
J. López-Longás, J. Canut, R. Ríos, J.A. Puértolas.
Biomecánica VI, 1998.

- Aspectos de ingeniería de las aleaciones con memoria de forma.
Duerig TW, Melton KN, Stockel D, Wayman CM
Butterworth-Heinemann. Londres. 1990.
- Revista Latinoamericana de Ortodoncia y Odontopediatría
Caracterización Metalográfica de Alambres Termoactivados Ni-Ti de Marcas Comerciales Para Aplicaciones Ortodónticas disponible en:
<http://www.ortodoncia.ws/publicaciones/2009/art4.asp>
- Nitinol superelástico para dispositivos médicos.
- Duerig, T.W., Pelton, A.R., Stöckel, D.
Revista de plásticos médicos y biomateriales (marzo), 1997.
- NiTi Comportamiento a la fatiga.
McNichols, J. L. and Brooks, P. C.
Diario de Física aplicada volumen 52, 1981.
- Transformación termomecánica por fatiga de los actuadores con memoria de forma.
Lagoudas, D. C., Miller, D. A., Rong, L., Li, C.
Presentado para la conferencia de procedimientos para materiales y estructuras inteligentes. 2000.
- Los Materiales Hoy. [artículo] disponible en:
http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/protesis/iv._los_materiales_hoy.pdf
- Cables Musculares [artículo] disponible en:
<http://revista.eia.edu.co/articulos4/art%209%20N4.pdf>
- Aplicación de la superelasticidad del NiTi a los Stents: consideraciones Termomecánicas. [artículo] disponible en:
http://www.upv.es/pms2002/Comunicaciones/028_DOMINGO.PDF
- Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas.
Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro.
Disponible en:
http://www.tesisexarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0917107-122602//02Am02de11.pdf

- Ensayos para la caracterización de las aleaciones con memoria de forma NiTi
Disponible en:
http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0629105-094737//09Sf109de14.pdf
- Aleaciones con Memoria de Forma: Metales Inteligentes
Disponible en:
http://metalactual.com/revista/15/aleaciones_con_memoria.pdf
<http://www.nitinol.com>
- Modelado de la torsión inducida en vigas utilizando alambre de aleación con memoria de forma.
Disponible en:
<http://www.cimec.org.ar/ojs/index.php/mc/article/view/918/872>