

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

ING. WILSON VESGA RIVERA.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.**

2008

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

ING. WILSON VESGA RIVERA.

**Trabajo de Investigación, para optar al título de Magíster en Ingeniería
Metalúrgica.**

Director.

PhDC. MSc. Ing. Luis Emilio Forero Gómez.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.**

2008

A mis dos mayores amores Luz Dary y Lina Gabriela fuente de amor e
inspiración

WVR

Dedicatoria

A Dios, por llenarme de bendiciones y permitirme alcanzar una nueva meta, ser mi guía, protector, escudo y respaldo a cada momento; por enseñarme que los éxitos se cosechan superando fracasos. Por hacer de los momentos difíciles una nueva opción de vida, cambio y aprendizaje que han hecho de mí una persona más madura, fuerte, comprometida y perseverante. A ti Padre celestial dedico mi familia, mis éxitos, mis fracasos hoy, mañana y siempre.

A las personas que más amo y quienes son todo mi sol: Luz Dary, Lina Gabriela y nuestro bebe; por darle un nuevo sentido a mi vida, son mi orgullo, inspiración y fuente de energía.

A mi papá, Eusebio, desde donde estés, gracias por tu confianza, por tus consejos y tus oraciones, fueron pilar para superar mis momentos difíciles. A mi madre, Laura, tesoro único e invaluable, gracias por tus enseñanzas y lecciones de vida. A mis hermanos Stella, Henry, Daniel, Abelardo y Samuel cómplices y compañeros de alegrías y fracasos siempre los llevo dentro de mi, estoy muy orgulloso de ser parte de una gran familia, aunque tengamos diferencias.

A Reinaldo Mantilla, Luz Marina y Carlina gracias por acogerme en su familia y hacer sentir parte de ustedes.

A mi mismo, por la tenacidad, perseverancia, dedicación en este proyecto y por creer que a pesar de las dificultades lograría terminarlo.

Agradecimientos

Como autor de este trabajo investigación quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por la formación recibida y el inmenso apoyo en el transcurso de esta nueva etapa de formación y aprendizaje. A los profesores, técnicos y demás integrantes de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A los profesores Darío Yesid Peña, Custodio Vásquez, Arnaldo Alonso, Afranio Cardona por los conocimientos transmitidos, por su calidad humana, sus enseñanzas de vida y su apoyo personal para que logrará alcanzar esta meta.

A los profesores Darío Yesid Peña de la Universidad Industrial de Santander y Alejandro Toro de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por su objetividad en la revisión y evaluación final de este trabajo. Sus aportes enriquecen la academia y la investigación.

Al profesor Luis Emilio Forero Gómez por su tiempo, paciencia y dedicación. Por el respaldo y la confianza incondicional recibida de su parte, por creer en mí y en este trabajo. Por permitirme el orgullo de hacer parte de su grupo de trabajo y recibir algo de su valiosa experiencia. Además de ser director de trabajo, ha sido modelo de excelencia, profesionalismo y rectitud. Gracias por enseñar con su ejemplo, esos son los verdaderos maestros.

Al Grupo de Investigación en Biomateriales por su colaboración desinteresada durante el desarrollo de este trabajo, en especial al Ing. Carlos Oviedo. A mis amigos y colegas el la Ing. Nubia Mejía, Ing. Jesús Machuca, Ing. José Luis Trstancho y el Ing. Hubert Anaya gracias por su voces de aliento, y ayuda en mis momentos de duda y vacilación.

Al Grupo de Investigación en Mecatrónica de la USTA, en especial al Dr. Jhon Jairo Gil y el Ing. Freddy Rincón por su apoyo logístico durante esta investigación.

Al Dr. Jaime Meneses por su apoyo y ayuda en el desarrollo del programa en Matlab para el procesamiento de datos obtenidos en la experimentación.

Al DIF, la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico recibido mediante el proyecto DIF 5420.

A la empresa NDC (Nitinol Device & Components) por facilitar los microtubos utilizados en esta investigación.

Tabla de Contenido

| | |
|---|----|
| Lista de tablas | 12 |
| Lista de Figuras..... | 14 |
| Lista de Figuras..... | 14 |
| Introducción..... | 20 |
| Capítulo 1 | 22 |
| 1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA. | 22 |
| 1.1. Historia de las aleaciones de memoria de forma..... | 22 |
| 1.2. La transformación martensítica. | 23 |
| 1.3. Cristalografía de las aleaciones de memoria de forma..... | 28 |
| 1.4. Efectos de la transformación martensítica termoelástica..... | 29 |
| 1.4.1. Efecto de memoria de forma..... | 30 |
| 1.4.2. Superelasticidad..... | 30 |
| 1.5. Estado general de esfuerzos. | 35 |
| 1.6. Fatiga a bajos ciclos | 38 |
| 1.6. Aplicaciones de las aleaciones de forma..... | 46 |
| 1.8. CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN. | 48 |
| 1.8.1. Microtubos de Ni-Ti..... | 48 |
| 1.8.2. Estado del arte..... | 49 |
| 1.9. OBJETIVOS | 54 |
| 1.9.1. General | 54 |
| 1.9.2. Específicos..... | 54 |
| 1.10. HIPÓTESIS..... | 54 |
| Capítulo 2..... | 55 |
| 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 55 |
| 2.1. Introducción..... | 55 |
| 2.2. Descripción del material | 57 |
| 2.3. Preparación de probetas..... | 58 |
| 2.3.2. Preparación metalográfica | 59 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 2.3.3. | Caracterización microestructural..... | 60 |
| 2.4. | Caracterización del material | 61 |
| 2.4.1. | Determinación de la composición química..... | 61 |
| 2.4.2. | Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC..... | 62 |
| 2.4.4. | Ensayo de microdureza. | 64 |
| 2.5. | Ensayos de tracción..... | 64 |
| | Capítulo 3..... | 72 |
| 3. | RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS EN TRACCIÓN..... | 72 |
| 3.1. | Caracterización del material | 72 |
| 3.1.1. | Determinación de la composición química..... | 72 |
| 3.1.2. | Calorimetría Diferencial de Barrido –DSC..... | 74 |
| 3.1.3. | Caracterización microestructural por microscopia óptica (MO)..... | 75 |
| 3.1.4. | Ensayo de microdureza. | 77 |
| 3.2. | Ensayos en tracción..... | 77 |
| 3.2.1. | Procedimiento experimental para ensayos en tracción..... | 78 |
| 3.2.2. | Resultados ensayo en tracción Uniaxial | 79 |
| 3.2.3. | Resultados ensayo en tracción Uniaxial en carga/descarga..... | 82 |
| 3.2.4. | Resultados ensayo en tracción Uniaxial cíclica | 86 |
| 3.2.5. | Morfología de las bandas de maclado | 94 |
| | Capítulo 4..... | 95 |
| 4. | ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 95 |
| 4.1. | Caracterización del Material | 95 |
| 4.2. | Curvas para tensión uniaxial. Programa I..... | 98 |
| 4.2.1. | Comportamiento superelástico de la aleación Ni-Ti..... | 98 |
| 4.2.2. | Efecto de la temperatura en la superelasticidad | 102 |
| 4.3. | Curvas en tensión uniaxial en carga/descarga para diferentes porcentajes de deformación..... | 106 |
| 4.3.1. | Comportamiento superelástico de la aleación Ni-Ti..... | 107 |
| 4.3.2. | Efecto de la temperatura..... | 114 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| 4.4. | Curvas en tensión uniaxial en carga/descarga cíclica. | 116 |
| 4.4.1. | Efecto del ciclado en el comportamiento superelástico..... | 116 |
| 4.4.2. | Influencia de la temperatura durante el proceso de ciclado..... | 124 |
| Capítulo 5. | | 133 |
| 5. | CONCLUSIONES, APORTES Y TRABAJOS FUTUROS..... | 133 |
| 5.1. | CONCLUSIONES..... | 133 |
| 5.2. | APORTES DE LA INVESTIGACIÓN..... | 136 |
| 5.3. | TRABAJOS FUTUROS..... | 137 |
| Capítulo 6. | | 138 |
| 6. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 138 |

Lista de tablas

| | | |
|--------------|--|----|
| Tabla N° 1. | Dimensiones de los microtubos de Nitinol..... | 58 |
| Tabla N° 2. | Reactivo para ataque químico por inmersión para NiTi..... | 60 |
| Tabla N° 3. | Relación de variables y condiciones para los ensayos mecánicos... | 69 |
| Tabla N° 4. | Composición química de la solución Hank..... | 69 |
| Tabla N° 5. | Composición química de los microtubos Ni – Ti..... | 73 |
| Tabla N° 6. | Temperaturas de transformación de fase de microtubos Ni – Ti..... | 74 |
| Tabla N° 7. | Microdureza de la aleación Ni – Ti S508..... | 77 |
| Tabla N° 8. | Zonas y tipo de transformación para ensayos en tensión a 23 °C ... | 80 |
| Tabla N° 9. | Zonas y tipo de transformación para ensayos en tensión a 37 °C ... | 81 |
| Tabla N° 10. | Valores de esfuerzo y deformación residual para microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga..... | 84 |
| Tabla N° 11. | Valores de esfuerzo y deformación residual para microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga..... | 85 |
| Tabla N° 12. | Valores de esfuerzo y deformación para microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga a un 2% con Nf= 1 a 100..... | 88 |
| Tabla N° 13. | Valores de esfuerzo y deformación para microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga a un 2% con Nf= 1 a 100..... | 89 |
| Tabla N° 14. | Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga a un 6% con Nf= 100..... | 90 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Tabla N° 15. | Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga a un 6% con Nf= 100..... | 91 |
| Tabla N° 16. | Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga a un 7.5% con Nf= 100..... | 92 |
| Tabla N° 17. | Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga a un 7.5% con Nf= 100..... | 93 |
| Tabla N° 18. | Composición química de los microtubos Ni – Ti | 95 |
| Tabla N° 19. | Valores de esfuerzo-deformación en tensión para microtubos de NiTi | 104 |

Lista de Figuras

| | | |
|---------------|---|----|
| Figura N° 1. | Esquema de la transformación Austenita-Martensita..... | 23 |
| Figura N° 2. | Mecanismos de acomodamiento atómico de la martensita | 24 |
| Figura N° 3. | Esquema de una frontera de maclado | 25 |
| Figura N° 4. | Esquema del movimiento de la red por maclado debido a una tensión cortante | 26 |
| Figura N° 5. | Esquema explicativo de la presencia de un sobreenfriamiento respecto la temperatura de equilibrio en la transformación martensítica | 27 |
| Figura N° 6. | Representación esquemática de la reconfiguración de la martensita en un policristal de NiTi bajo cargas en tensión | 27 |
| Figura N° 7. | Estructuras cristalina de las fases presentes en la aleación NiTi . | 28 |
| Figura N° 8. | Esquema del efecto de memoria de forma de la aleación NiTi..... | 31 |
| Figura N° 9. | Esquema del efecto de memoria de forma en la aleación NiTi..... | 32 |
| Figura N° 10. | Esquema de la superelasticidad en la aleación NiTi..... | 33 |
| Figura N° 11. | Esquema de la superelasticidad en la aleación NiTi..... | 34 |
| Figura N° 12. | Comportamiento de la aleación Ni-Ti a diferentes temperaturas .. | 35 |
| Figura N° 13. | Esquema del tipo de cargas presentes en un microtubo de pared delgada | 36 |
| Figura N° 14. | Esquema de esfuerzos cíclicos por carga/descarga..... | 38 |
| Figura N° 15. | Nomenclatura de los esfuerzos implícitos en un ensayo cíclico ... | 39 |
| Figura N° 16. | Esquema de la histéresis en la curva σ vs ϵ para ensayos cíclicos | 40 |
| Figura N° 17. | Comportamiento del material en fatiga a bajos ciclos..... | 42 |
| Figura N° 18. | Esquema de la vida a la fatiga en deformación total mediante la superporción de las curvas de deformación elástica y plástica | 45 |
| Figura N° 19. | Curva de esfuerzo (σ) Vs. Número de ciclos (Nf) | 45 |

| | | |
|---------------|---|----|
| Figura N° 20. | Fabricación de stents a partir de microtubos | 46 |
| Figura N° 21. | Aplicaciones de los stents..... | 47 |
| Figura N° 22. | Esquema general de la metodología utilizada en esta investigación 56 | |
| Figura N° 23. | Microtubo de Nitinol | 57 |
| Figura N° 24. | Dimensiones del área transversal del microtubo de Nitinol | 57 |
| Figura N° 25. | Detalle rugosidad microtubo a) Reconstrucción tridimensional. b) Perfil de rugosidad mediante interferometría de Moiré | 59 |
| Figura N° 26. | Esquema de una típica curva de DSC para las SMA's..... | 63 |
| Figura N° 27. | Dispositivo de fijación acoplado a la Máquina de Ensayos Universales. 66 | |
| Figura N° 28. | Dispositivos de fijación y adaptación acoplados a la Máquina de Ensayos Universales para ensayos a 23 °C y 37 °C..... | 67 |
| Figura N° 29. | Esquema para el montaje de los microtubos con pines..... | 67 |
| Figura N° 30. | Sistema de control de temperatura láser para 23 °C y 37 °C..... | 67 |
| Figura N° 31. | Montaje y sistema de control de temperatura para ensayos a 37 °C 68 | |
| Figura N° 32. | Espectrogramas obtenido por EDS..... | 72 |
| Figura N° 33. | Espectrograma obtenido por XFR..... | 73 |
| Figura N° 34. | Termograma por calorimetría diferencial de barrido – DSC..... | 74 |
| Figura N° 35. | Sección transversal. Microestructura general de la aleación Ni-Ti. 75 | |
| Figura N° 36. | Sección transversal. Precipitados de Ti ₃ Ni ₄ | 75 |
| Figura N° 37. | Diagrama de fases para la aleación Ni-Ti | 76 |
| Figura N° 38. | Curva Esfuerzo Vs. Deformación en tracción a 23 °C | 80 |
| Figura N° 39. | Curva Esfuerzo Vs. Deformación en tracción a 37 °C | 81 |
| Figura N° 40. | Zonas críticas para la transformación martensítica..... | 82 |
| Figura N° 41. | Curvas para tracción uniaxial en carga/descarga a 1%, 2%, 4%, 6%, 7,5% y 10% a 23 °C..... | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura N° 42. Curvas para tracción uniaxial en carga/descarga a 1%, 2%, 4%, 6%, 7,5% y 10% a 37 °C..... | 85 |
| Figura N° 43. Deformación 2 %. Número de ciclos (Nf= 1 a 100) a 23 °C..... | 88 |
| Figura N° 44. Deformación 2 %. Número de ciclos (Nf= 1 a100) a 37 °C..... | 89 |
| Figura N° 45. Deformación 6%. Número de ciclos (Nf= 100) a 23 °C. | 90 |
| Figura N° 46. Deformación 6%. Número de ciclos (Nf= 100) a 37 °C. | 91 |
| Figura N° 47 Deformación 7.5% Número de ciclos (Nf= 100) a 23 °C..... | 92 |
| Figura N° 48. Deformación 7.5% Número de ciclos (Nf= 100) a 37 °C | 93 |
| Figura N° 49. Nucleación y crecimiento de bandas de martensita..... | 94 |
| Figura N° 50. Nucleación de banda de martensita en forma helicoidal..... | 94 |
| Figura N° 51. Temperaturas de transformación en función de la concentración relativa de Ni y Ti | 98 |
| Figura N° 52. Sub-zonas dentro de la zona I en la curva σ Vs ϵ | 99 |
| Figura N° 53. Histéresis formada en la zona elástica de la curva σ Vs ϵ | 100 |
| Figura N° 54. Formación de bandas en al superficie del microtubo..... | 101 |
| Figura N° 55. Efecto de la temperatura en la curvas σ Vs ϵ a 23 °C y 37 °C.... | 103 |
| Figura N° 56. Curvas comparativas de tracción en carga/descarga a 23 °C y 37 °C | 108 |
| Figura N° 57. Cuadro comparativo Esfuerzo Vs Deformación a 23 °C | 110 |
| Figura N° 58. Cuadro comparativo Esfuerzo Vs Deformación a 37 °C | 110 |
| Figura N° 59. Cuadro comparativo Esfuerzo Vs Deformación a 37 °C | 111 |
| Figura N° 60. Cuadro comparativo Deformación residual Vs Temperatura | 114 |
| Figura N° 61. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C | 121 |
| Figura N° 62. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C | 121 |
| Figura N° 63. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 37 °C..... | 123 |
| Figura N° 64. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 37 °C | 123 |
| Figura N° 65. Curva Deformación Residual Vs Número de Ciclos a 2% | 125 |

| | |
|---|-----|
| Figura N° 66. Curva del esfuerzo del inicio de la transformación martensítica Vs Número de Ciclos a un 2% de deformación..... | 125 |
| Figura N° 67. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C | 127 |
| Figura N° 68. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C | 127 |
| Figura N° 69. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 6%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C ... | 128 |
| Figura N° 70. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 6%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C ... | 128 |
| Figura N° 71. Curva Deformación Residual Vs Número de Ciclos a 6% | 129 |
| Figura N° 72. Curva del esfuerzo del inicio de la transformación martensítica Vs Número de Ciclos a 6% | 129 |
| Figura N° 73. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%. Nf = 1 a 100. T = 23 °C | 130 |
| Figura N° 74. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%.Nf = 1 a 100. T = 23 °C . | 130 |
| Figura N° 75. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C | 131 |
| Figura N° 76. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C | 131 |
| Figura N° 77. Curva Deformación Residual Vs Número de Ciclos a 7,5% | 132 |
| Figura N° 78. Curva del esfuerzo del inicio de la transformación martensítica Vs Número de Ciclos a 7,5% | 132 |

TITULO: TRANSFORMACIONES DE FASE Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO BAJO CARGAS CÍCLICAS DE UNA ALEACIÓN BINARIA Ni-Ti ¹

AUTOR: WILSON VESGA RIVERA²

PALABRAS CLAVES: Nitinol, Superelasticidad, deformación, Austenita, Martensita,

CONTENIDO

Las aleaciones de NiTi han sido aplicadas ampliamente en el mundo, debido a sus dos principales características como son la memoria de forma, la superelasticidad y excelente biocompatibilidad. El comportamiento superelástico de microtubos de una aleación policristalina de Ni-Ti se evaluó mediante ensayos en tensión uniaxial en carga/descarga a diferentes porcentajes de deformación a 23 °C y 37 °.

Se evidenció que la superelasticidad es afectada por la presencia de una deformación residual que se incrementa a medida que aumenta el porcentaje de deformación y el número de ciclos. Los factores que promueven la presencia de una deformación residual están relacionados con la presencia de pequeños precipitados de TiNi + Ti₃Ni₄, martensita residual, dislocaciones, esfuerzos residuales y temperatura que impiden la transformación total de la martensita durante el demaclado.

Así mismo, la formación de una banda en forma de espiral a partir del un esfuerzo crítico se caracterizada por la caída abrupta del esfuerzo. Este comportamiento se da porque la austenita empieza a ser inestable y se forman bandas de martensita. Después de la nucleación las bandas crecen gradualmente en largo y ancho que esta determinado por la formación de dos interfaces Austenita/Martensita en la superficie del microtubo mediante líneas inclinadas a 56° respecto al eje central del tubo.

Se observó una no linealidad en la curva esfuerzo-deformación. Esta no linealidad indica que pequeñas cantidades de martensita nuclean en granos con preferente orientación ocasionando una disminución gradual del esfuerzo en la medida que se incrementa el número de ciclos en carga/descarga, para finalmente obtener una deformación constante

¹ Tesis de maestría

² Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Director. Ph.D.C Luis Emilio Forero Gómez

TITLE: PHASE TRANSFORMATIONS AND MECHANICAL BEHAVIOR UNDER CYCLES LOADS OF BINARY NI-TI ALLOY³

AUTHOR: WILSON VESGA RIVERA⁴

KEYWORDS: Nitinol, Superelasticity, Cycle load, Strain, Austenite, Martensite.

ABSTRACT

NiTi alloy have wide applications in the word, due to their unique shape memory effect, superelastic properties and biocompatibility. The superelastic behaviour of polycrystalline Ni-Ti alloy microtube under uniaxial tension by load/unload to different percentage from strain to 23 °C and 37°C is studied in this work.

The results obtained showing that the superelasticity is affect for the presence of residual strain that is increased with an increasing of the percentage of strain. The factors that promote the strain are related with the presence of small precipitates of TiNi and Ti₃Ni₄, residual martensite, dislocations, residual stress and temperature that avoid the total reversible transformation of martensite by the de-twinning mechanism.

Besides, is observed that nucleation of a spiral martensite band at peak stress with a stress drop. An explication for the load drop is that at peak stress, the austenite phase becomes unstable and a macroscopic martensite band starts to from. After nucleation, the martensite band grew gradually along its length and width and its determined by two A/M interfaces formed in the specimen with a straight inclined band forms through the whole cross section inclined at about 56° to the axis of loading.

A particular phenomenon is observed, due to the nonlinearity in stress-strain curve. Nonlinearity beyond this critical stress level indicates that small amount of martensite have nucleated in grains with preferred orientations and gradually diminish with increase in load/unloading cycles and constant cyclic deformation properties are obtained.

³ Thesis of research

⁴ Master of Engineering. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Supervisor: Ph.D.C Luis Emilio Forero Gómez

Introducción

El Nitinol es una aleación equiatómica de níquel y titanio que presenta una no-linealidad en su respuesta termomecánica bajo esfuerzo o temperatura. Este comportamiento se da por cambios de fase sólido-sólido no difusionales desde una fase de alto ordenamiento atómico (Austenita) a uno de menor orden (Martensita). Los cambios de fase son de tipo reversible y le conceden propiedades muy especiales como es el efecto de memoria forma (SME⁵) y la superelasticidad (SE⁶).

La mayoría de las investigaciones sobre los mecanismos y el comportamiento mecánico del Nitinol se han realizado en alambres, barras y láminas bajo cargas de tipo uniaxial [52, 60, 61]. En microtubos, la literatura es muy escasa, pero resaltan las investigaciones experimentales que han sido desarrollados por Mcnaney [49], Lim and McDowell [38, 39], Helm and Haupt [29, 30], Q. P. Sun [72], Z. Q. Li [37], Feng, P [23], Ng K. L [57], Tabanlı [74, 75], Siddons and Moon [70] y R. O. Ritchie [66].

Estos autores concluyen que la respuesta mecánica del material es afectada por la textura del material y las transformaciones de las fases Austenita-Martensita, como consecuencia de la variación de la temperatura y los esfuerzos inducidos bajo cargas estáticas, donde esta respuesta se ve afectada por la geometría del material. El mecanismo que explica el efecto de memoria de forma y la superelasticidad como consecuencia de las transformaciones martensíticas en monocristales es bien claro y fácil de entender [52, 56, 60, 61].

⁵ Shape Memory Effect - SME

⁶ Superelasticity Effect –SE.



Por otro lado, el comportamiento macroscópico de estas aleaciones en aleaciones policristalinas es bien complejo, y hasta el momento no ha sido explicado claramente, a pesar de años de estudio. Adicionalmente, no se conocen investigaciones o reportes por la literatura especializada, en el tema de microtubos expuestos a esfuerzos en carga/descarga en condición cíclica en tensión-fatiga.

Las anteriores consideraciones llevan a plantear la pregunta **¿Existe influencia de la geometría y de las transformaciones de fase Austenita-Martensita en la respuesta superelástica de microtubos de Ni-Ti debido a cargas cíclicas?**

Una primera respuesta supone que el material responde de forma diferente dependiendo de su geometría [69], en segundo lugar, la presencia de martensita como consecuencia de la deformación aplicada sumado a incompletas transformación durante los procesos reversibles (descarga) afectaría su respuesta mecánica cuando se somete a cargas cíclicas [11]

Esta investigación experimental busca dar una probable respuesta a la anterior pregunta: Para lograr este objetivo se enfoca en realizar un trabajo de carácter experimental sobre la inestabilidad y la morfología de la deformación en microtubos de una aleación policristalina de Ni-Ti, cuando se somete a esfuerzos cíclicos por carga/descarga en tensión.

Finalmente, el trabajo contribuye a explicar de forma experimental como los mecanismos de deformación a nivel microscópico, influyen en el comportamiento macroscópico del material por efecto de la carga que afecta la histéresis de la aleación; debido a las transformaciones Austenita-Martensita-Austenita.

Capítulo 1

1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA.

1.1. Historia de las aleaciones de memoria de forma.

Las propiedades únicas de estas aleaciones están relacionadas con los procesos que ocurren en el estado sólido debido a transformaciones no difusionales y desplazivas de la fase martensítica desde una fase austenítica. Algunas transformaciones pueden ser inducidas por calentamiento o enfriamiento y en otros casos por deformación debido a la aplicación de cargas a determinadas condiciones de temperatura.

El efecto superelástico fue planteado por A. Ölander en 1932 en una aleación Au-Cd, mientras que en 1938 Greninger y Mooradian lo realizaron con una aleación de Cu-Zn. Kurdjumov y Khandros (1959) y Chang y Read (1951) explicaron los fundamentos del efecto memoria debido al comportamiento termoelástico de la martensita en una aleación Al-Bronce y Au-47,5%at Cd respectivamente [60].

Sin embargo, en 1960 se desarrolló una aleación con un efecto memoria de forma más acentuado que el de Au-Cd denominada Nitinol⁷ [35, 60, 61] realizado por William J. Buehler y colaboradores del *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*⁸. Este material corresponde a una aleación equiatómica de Níquel-Titanio el cual posee memoria de forma y superelasticidad (SMAs). Existe hoy en día un gran número de sistemas de aleación que presentan el efecto de memoria de forma, sin embargo, las más utilizadas son la aleación Ni-Ti y la base Cu.

⁷ Derivado de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory

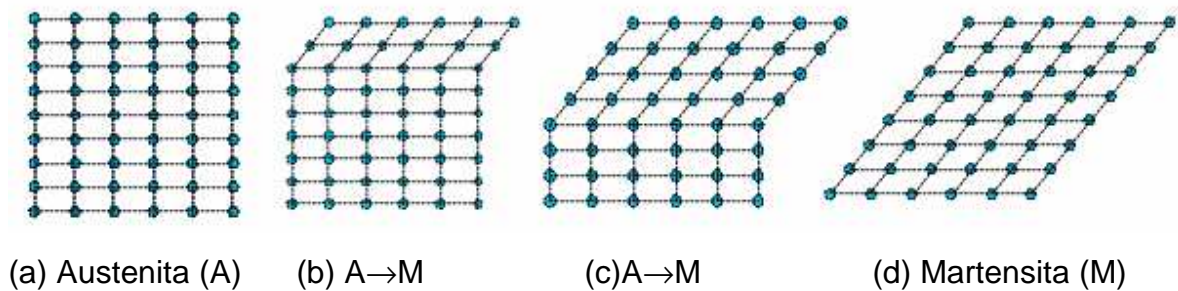
⁸ En la actualidad Naval Surface Warfare Center. USA

1.2. La transformación martensítica.

Las teorías sobre la transformación martensítica desde el punto de vista cristalográfico fueron establecidas mediante la “teoría fenomenológica de la transformación martensítica” desarrollada por Wechsler, Lieberman y Read (Teoría WLR), Bowles & Mackenzie (Teoría BM), y la teoría de la energía de minimización desarrollada por Ball & James.

Para explicar el mecanismo de la transformación martensítica, el esquema presentado en la Figura N° 1, resume los pasos para producir una nueva estructura mediante la deformación de la red cristalina. En (a) es totalmente Austenita (**A**) pero a medida que la interfaz avanza, la capa de átomos se va desplazando una pequeña distancia (b y c). Al final, la combinación de estos pequeños movimientos coordinados determina la nueva estructura martensítica (**M**) que es de tipo reversible (d).

Figura N° 1. Esquema de la transformación Austenita-Martensita

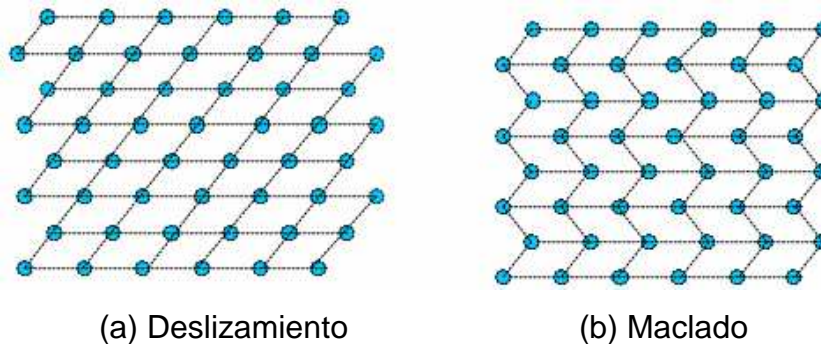


Fuente: www.ing.unitn.it/. Adaptación: El autor

La estructura austenítica corresponde a una fase de alto ordenamiento atómico con estructura atómica B2 (llamada también CsCl) y la martensita que es de menor orden atómico con estructura cristalina B19' o monoclinica.

La nueva estructura martensítica obtenida y la austenita circundante deben alterarse para ser acomodadas a/en una nueva estructura, lo cual es posible mediante dos posibles mecanismos: a) Por deslizamiento o b) por maclado (twinning) (Ver Figura 2). En el caso del deslizamiento este es un proceso permanente y es común en la mayoría de las martensitas que implica cambio de volumen.

Figura N° 2. Mecanismos de acomodamiento atómico de la martensita



Fuente: www.ing.unitn.it/. Adaptación: El autor

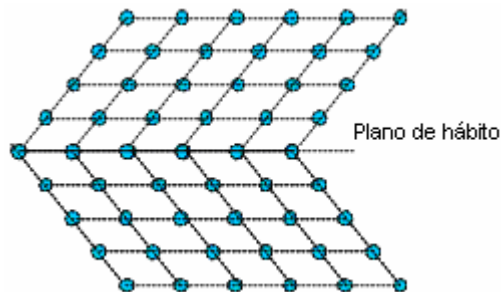
En el maclado no se presentan cambios de volumen solo hay cambio de forma y son de tipo reversible. Para llevar a cabo este acomodamiento se requiere entonces de la presencia de **direcciones de cizalladura** o **variantes** que permitan restaurar la forma completa de la matriz. (Ver Figura 3).

Este fenómeno es explicado por la teorías WLR y BM fundamentado sobre la hipótesis que la interfaz entre las variantes de la martensita y la fase patrón corresponde a un plano invariante (plano no deformado no rotado). La solución a estas teorías se fundamenta en utilizar la orientación de los planos teniendo en cuenta los parámetros de red de la fase martensita y la fase austenítica (fase patrón) y la correspondencia de red entre las dos fases [25, 40, 52, 55, 56, 60, 84].

Así la transformación martensítica se efectúa mediante un proceso de cizalladura que forma placas monocristales coherentes con las fases originales que se producen sin discontinuidad en la intercara que separa las dos estructuras, denominada frontera de macla o plano de hábito.

Este plano es coherente, invariante⁹, lo que determina una transformación homogénea; con diversas posibilidades de orientación de la martensita que corresponde con las diferentes orientaciones de los planos de acomodamiento. Las variantes dependen del tipo de aleación, y el caso de las aleaciones Ni-Ti existen 24 tipos de variantes, sin embargo las predominantes son 3. [40, 60, 84].

Figura N° 3. Esquema de una frontera de maclado

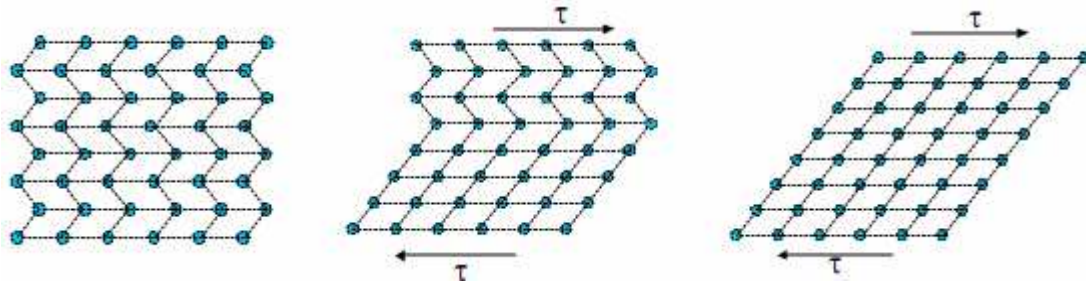


Fuente: www.ing.unitn.it/. Adaptación: El autor

La frontera de maclado es una región de baja energía y de fácil movilidad. Por esto, cuando se aplica una tensión a la estructura, las fronteras se desplazan fácilmente; produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. El esquema de la figura 4, presenta cual es el fenómeno que se lleva a cabo durante este desplazamiento de la red. Este movimiento de maclas produce una inestabilidad en la acomodación, razón por el cual la forma de la red cambia.

⁹ Un plano invariante corresponde a aquel plano de acomodo, con una distorsión y rotación nula; el cual no produce ni pérdida de coherencia ni distorsión elástica de la red. Se conoce también como plano de hábito.

Figura N° 4. Esquema del movimiento de la red por maclado debido a una tensión cortante



(a) Maclado

(a) Movimiento por tensión cortante

(b) Red transformada

Fuente: www.ing.unitn.it/. Adaptación: El autor

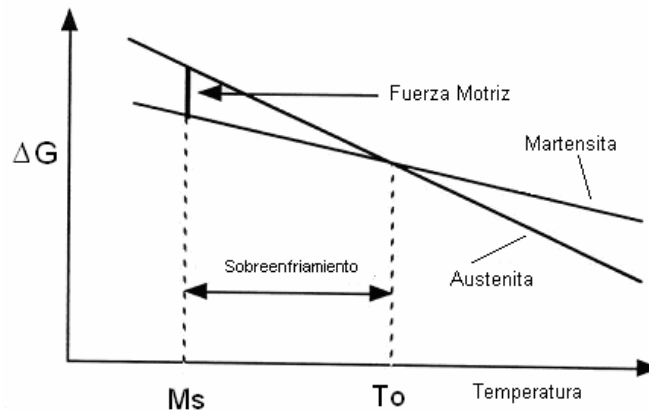
El resultado final es transformar una orientación o variante en otra que será la variante más favorable a la tensión aplicada. El proceso o condensación de muchas variantes de maclado en una única variante favorable se denomina demaclado (de-twinning) [25, 38, 52, 56, 60]. La fase de alta temperatura, o fase matriz, tiene una simetría mayor (cúbica) que la fase de baja temperatura, lo que provoca que varias orientaciones (variantes) de ésta última sean compatibles con una sola de la fase matriz.

Además del cambio en la simetría del cristal, la transformación lleva asociados una deformación del material (cizalladura sobre el plano de hábito) y un cambio de volumen; esto produce un almacenamiento de energía elástica en el entorno de la zona transformada, que finalmente será la que controle la transformación.

La figura 5 representa esquemáticamente cual es el proceso para que se presente la transformación martensítica, la cual requiere de un sobreenfriamiento por debajo de la temperatura de equilibrio (T_0) para producir y completar la transformación. Esta transición es de primer orden y lleva asociada un cambio de entalpía, y aunque no se desarrolle a una temperatura fija de equilibrio, como las transiciones de primer orden más comunes (fusión, vaporización); las

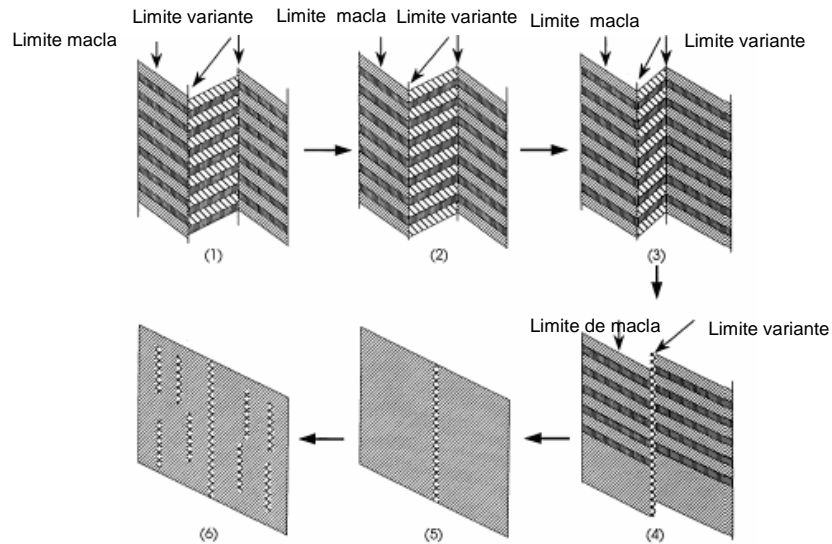
transformaciones martensíticas tienen lugar en un intervalo finito de temperaturas durante el cual existe una coexistencia de las dos fases: austenita o fase matriz y martensita.

Figura N° 5. Esquema explicativo de la presencia de un sobreenfriamiento respecto la temperatura de equilibrio en la transformación martensítica



Fuente: El autor

Figura N° 6. Representación esquemática de la reconfiguración de la martensita en un policristal de NiTi bajo cargas en tensión



Fuente: Liu. Y. Deformation of Shape memory alloy. Adaptación: El autor

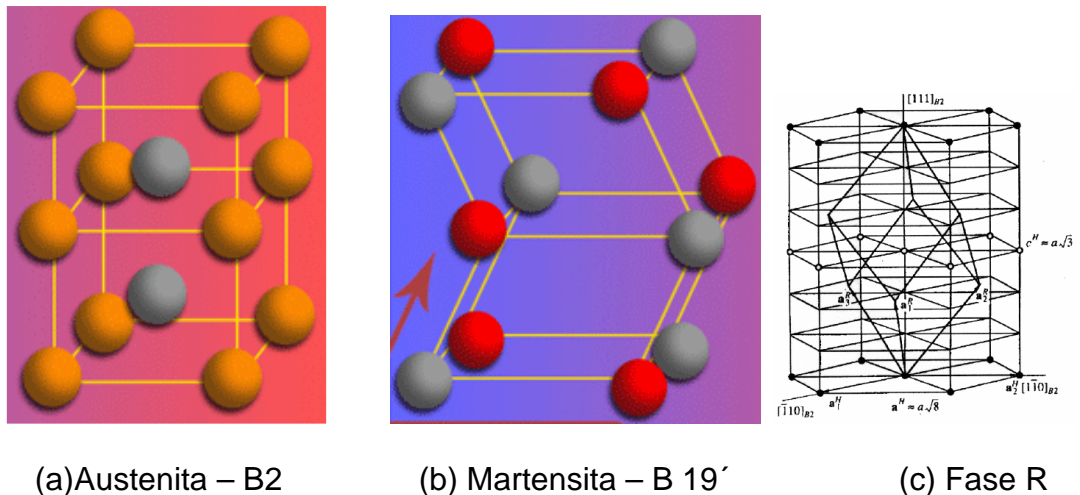
En el caso de ensayos en tensión, la figura 6 representa esquemáticamente la reconfiguración de las maclas de martensita cuando se aplica un esfuerzo (1 → 3) y cuando este es retirado (4 → 6) por efecto de una carga.

1.3. Cristalografía de las aleaciones de memoria de forma.

El fenómeno de memoria de forma se caracteriza por la transformación de 2 fases principalmente. Una fase de alto ordenamiento atómico (Austenita) que tiene una estructura ordenada tipo CsCl o B2 y otra fase de bajo ordenamiento atómico (Martensita) con una estructura monoclinica o B19' (Figura 7 a y b).

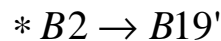
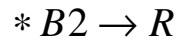
Sin embargo, factores como la composición química, los tratamientos térmicos y la formación de precipitados de Ni_3Ti_4 favorecen la formación de otra fase martensítica denominada fase "R" con estructura ortorrómbica (Figura 7c) [12, 52, 60, 61, 78, 84].

Figura N° 7. Estructuras cristalina de las fases presentes en la aleación NiTi



Fuente: http://www.resources.edb.gov.hk/.../SmartMaterials_e.htm

Las tres secuencias de transformación de fase que pueden presentarse en las aleaciones binarias de Ni-Ti son:



La transformación **B2**→**R**→**B19'** se presentan en el borde el grano; y en el caso de **B2**→**B19'** esta es desarrollada al interior del grano, lo cual es atribuido a la formación de precipitados no-homogéneos en el borde y en el interior del grano¹⁰.

1.4. Efectos de la transformación martensítica termoelástica.

La transformación martensítica en las aleaciones Ni-Ti se puede presentar por efecto térmico o mecánico. En el primer caso, el fenómeno es atribuido al efecto de memoria de forma como consecuencia de procesos de enfriamiento y calentamiento, y en el segundo corresponde a la superelasticidad. Estas dos características establecen que sus transformaciones están determinadas por cinco diferentes temperaturas denominadas M_s , M_f , A_s , A_f y M_d . Generalmente estas transformaciones sigue la siguiente relación: $M_s < M_f < A_s < A_f < M_d$. donde:

- M_s (Temperatura inicio transformación martensita),
- M_f (Temperatura final de la transformación martensita)
- A_s (Temperatura inicio transformación austenita)
- A_f (Temperatura final de la transformación austenita).
- M_d (Temperatura a partir de la cual no es posible inducir martensita)

¹⁰ Understanding of multi-stage R-phase transformation in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. Y. Zhou et al. Materials Science and Engineering:A. Vol. 438-440 (Nov, 2006); p. 602-607.

La composición química, los tratamientos metalúrgicos y su proceso de obtención afectan directamente las temperaturas de transformación, tanto para el inicio como la finalización de las fases martensita (**M**) y austenita (**A**); y varían con el aumento o disminución del porcentaje de níquel en la aleación.

1.4.1. Efecto de memoria de forma.

La inducción de martensita mediante temperatura se obtienen cuando la aleación SMA en fase austenítica se enfría por debajo de la temperatura M_s . Las variantes de la fase martensita se autoacomodan mediante un maclado sin cambios de forma macroscópicos.

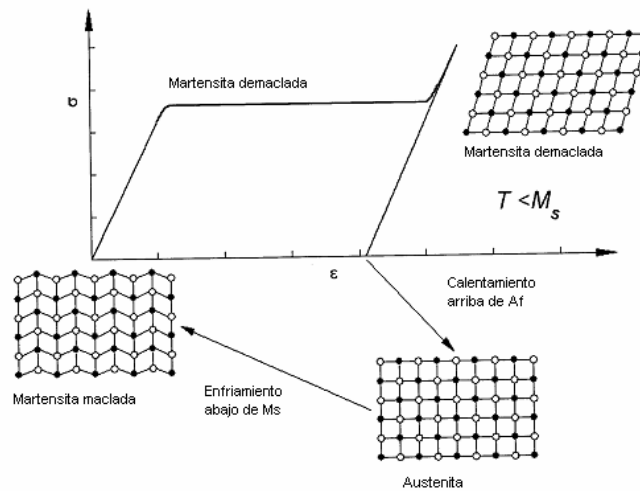
Durante la deformación las variantes de martensita se reorientan (detwinning) a una distribución preferente de las variantes o a una única variante, con lo cual se obtiene una considerable deformación inelástica macroscópicamente. Después que el material es calentado a una temperatura arriba de A_f , la fase martensítica retorna a su fase austenítica y la deformación inelástica es recobrada, como se presenta en el esquema de la figura 8.

1.4.2. Superelasticidad.

Normalmente, en el enfriamiento, la formación de la martensita se realiza de forma espontánea en M_s sin aplicación de tensión. Pero en el mismo material, la inducción de martensita puede lograrse mediante la aplicación de un esfuerzo, y la martensita allí formada se le llama ***martensita inducida por tensión*** (SIM). La fuerza impulsora para la transformación es mecánica y opuesta a la térmica [19, 20, 52, 60].

La figura N° 9 resume de forma esquemática las posibilidades para inducir la martensita, bajo esfuerzos por tensión. Cuando no se aplica ningún esfuerzo externo, la martensita se induce exclusivamente por temperatura de manera espontánea a una temperatura M_s .

Figura N° 8. Esquema del efecto de memoria de forma de la aleación NiTi



Fuente: Feng and Sun [23]. Adaptación: El autor

Por encima de esta temperatura, la tensión requerida para producir martensita se incrementa al incrementar la temperatura. A medida que sea más alta la temperatura, mayor será el esfuerzo requerido para inducir la transformación. El límite es M_s^σ , que corresponde a la temperatura máxima en la que es posible inducir la martensita exclusivamente mediante aplicación de esfuerzo.

Esta variación entre el esfuerzo y la temperatura es de tipo lineal, y obedece a la ecuación de Clausius-Clapeyron, expresada como:

$$d\sigma/dM_s = \Delta H/\epsilon \quad (\text{Ec. 1.1}) \quad [12, 52, 56, 60].$$

Donde:

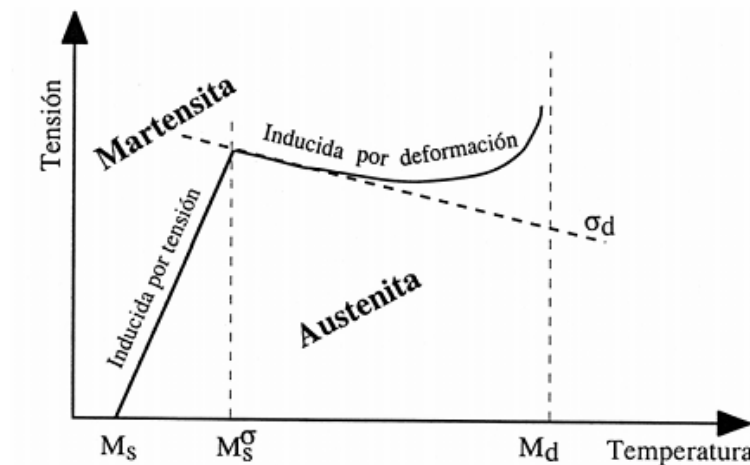
σ Corresponde a la tensión aplicada en Mpa, Ksi

M_s es la temperatura de inicio de la transformación martensítica ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{F}$)

ϵ es la deformación de transformación a lo largo de la tensión aplicada.

ΔH es el calor latente de transformación (J/kg), (kJ mol⁻¹).

Figura N° 9. Esquema del efecto de memoria de forma en la aleación NiTi

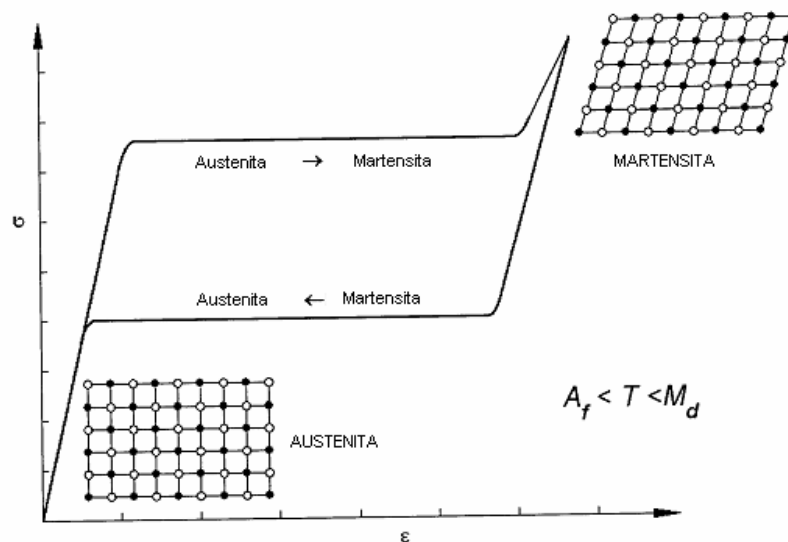


Fuente: El autor

Si la temperatura es mayor que el límite (σ^d), al aumentar la tensión se induce una deformación plástica en la austenita, lo que facilitará la inducción de martensita mediante deformación. La temperatura límite es ***Md***, a partir de la cual no se puede inducir martensita por esfuerzo.

Cuando la inducción de la martensita se realiza en el rango de temperaturas ***A_f*** < ***T*** < ***M_d***, mediante la aplicación de un esfuerzo externo sobre el material; a una temperatura mayor que ***A_f***, la martensita es producida directamente de la austenita por el esfuerzo aplicado y la deformación conseguida es reversible a través de la transformación inversa, al eliminar el esfuerzo. Este fenómeno se denomina habitualmente superelasticidad (Figura 10).

Figura N° 10. Esquema de la superelasticidad en la aleación NiTi

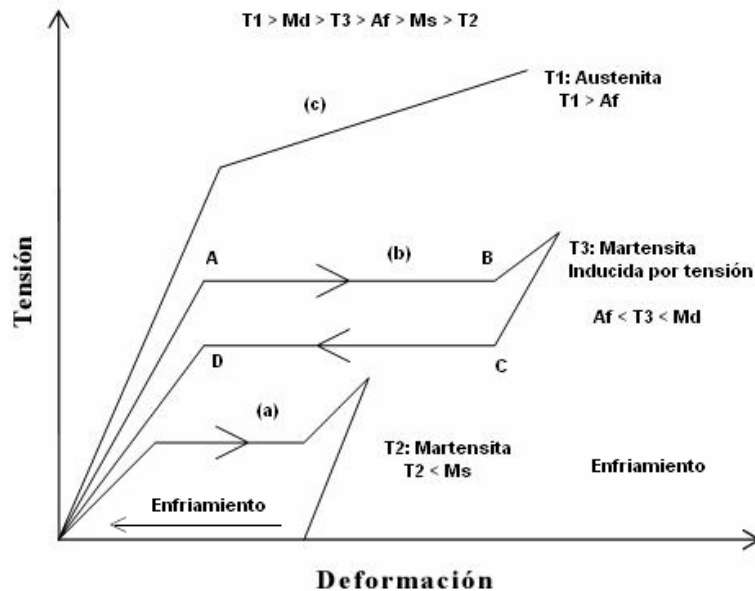


Fuente: Feng and Sun [23]. Adaptación: El autor

El esquema de la figura 11 representa el efecto de la temperatura en la respuesta mecánica del material. En (a) tiene un comportamiento pseudoelástico caracterizado por una deformación residual. En (b) es superelástico ($T > A_f < M_d$). Para (c) la respuesta mecánica es parecida a un material convencional ($T > M_d$), debido a que la aleación pierde su comportamiento superelástico por encima de M_d . En el caso de (b) el comportamiento superelástico también varía por efecto de la temperatura.

En la figura 12 presenta esquemáticamente la influencia de la temperatura en una material superelástico ensayado a 2 temperaturas diferentes (T_1 y T_2) y como cambia el esfuerzo para el inicio y finalización de la transformación $A \rightarrow M \rightarrow A$.

Figura N° 11. Esquema de la superelasticidad en la aleación NiTi

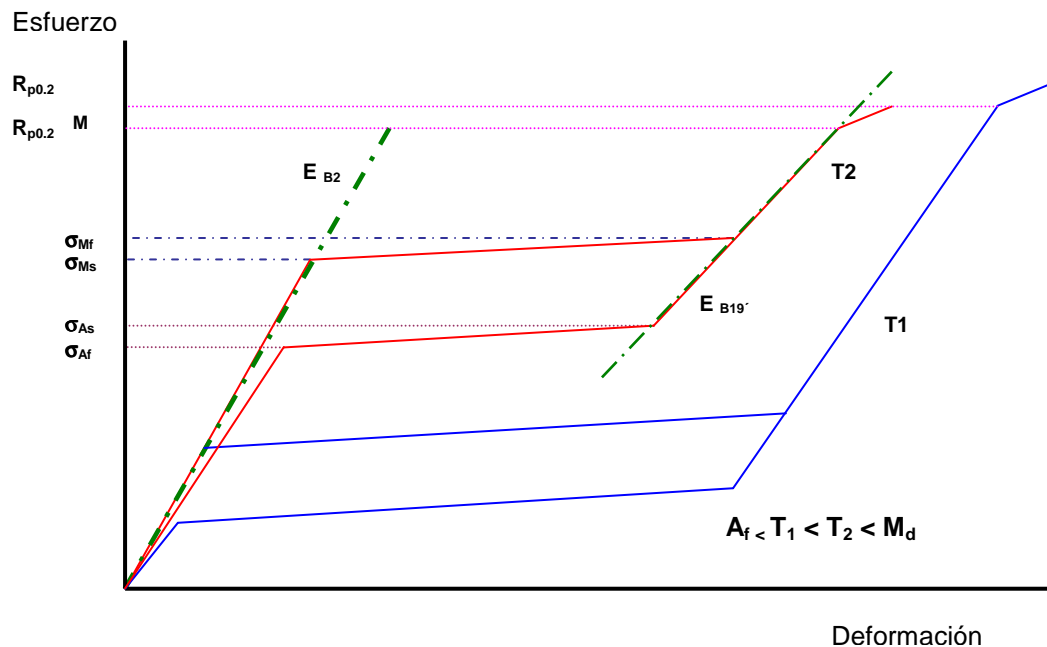


Fuente: El autor

Al someter el material a una carga externa la transformación da inicio y alcanza el punto σ_{Ms} el cual se incrementa ligeramente hasta σ_{Mf} donde se alcanza la transformación total de Austenita \rightarrow Martensita, a partir del cual el esfuerzo se incrementa rápidamente durante la deformación elástica de la martensita. La plasticidad por generación y movimiento de dislocaciones ocurre después que se alcanza el punto $R_{p0.2}^M$ (Figura 12) [12].

Si el material se descarga por debajo de $R_{p0.2}^M$ la recuperación de la forma se inicia cuando se alcanza el punto en σ_{Af} y finaliza a un esfuerzo menor en σ_{As} . El valor del esfuerzo σ_{Ms} que activa la transformación se incrementa a medida que la temperatura aumenta por arriba de Ms hasta la temperatura Md , valor crítico, a partir del cual se generan dislocaciones en el material que con lleva a una deformación plástica convencional.

Figura N° 12. Comportamiento de la aleación Ni-Ti a diferentes temperaturas



Fuente: Brunette and Tengavall [12]. Adaptación: El autor

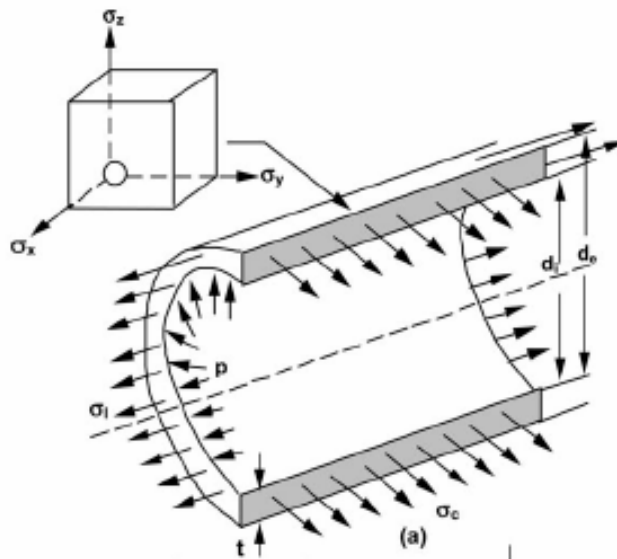
Así mismo los esfuerzos para el inicio y finalización de la transformación σ_{Ms} , σ_{Mf} , σ_{Af} , σ_{As} , se incrementan y la deformación disminuye con el incremento de la temperatura (Ver curvas T_1 vs. T_2). (Figura 12).

1.5. Estado general de esfuerzos.

En cilindros de pared delgada existen dos tipos de esfuerzos a los cuales puede estar sometido este tipo del componente: uno de tipo axial (σ_1) y otro de tipo radial (p). En el caso radial estos esfuerzos se dan como resultado de fuerzas internas debido a un gas o fluido que pasa llevando una presión uniforme o variable.

En el caso de cargas uniaxiales, los esfuerzos que se producen sobre la sección transversal del componente se deben a cargas aplicadas, ya sea por esfuerzos fluctuantes o esfuerzos de tipo uniaxial a lo largo de su sección longitudinal (Figura 13).

Figura N° 13. Esquema del tipo de cargas presentes en un microtubo de pared delgada



Fuente: Manson, S. S and Halford Gary R. Fatigue and Durability of Structural Materials <http://books.google.com/>. Adaptación: El autor

En el caso de esfuerzos uniaxiales en tensión, estos pueden ser calculados aplicando los conceptos generales de la mecánica básica de equilibrio [17, 31] para determinar el esfuerzo real o ingenieril (σ_{eng} , σ_{real}), la deformación real o ingenieril (ϵ_{eng} , ϵ_{real}) o el índice de endurecimiento (η), los cuales se denotan por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{eng} = P/A \quad (\text{Ec. 1.2}) \quad [17, 31]$$

$$\sigma_{real} = \sigma_{eng}(1 + \epsilon_{eng}) \quad (\text{Ec. 1.3}) \quad [17, 31]$$

$$\epsilon_{real} = \ln(\epsilon_{eng} + 1) \quad (\text{Ec. 1.4}) \quad [17, 31]$$

$$\sigma = K\epsilon^\eta \quad (\text{Ec. 1.5}) \quad [17, 31]$$

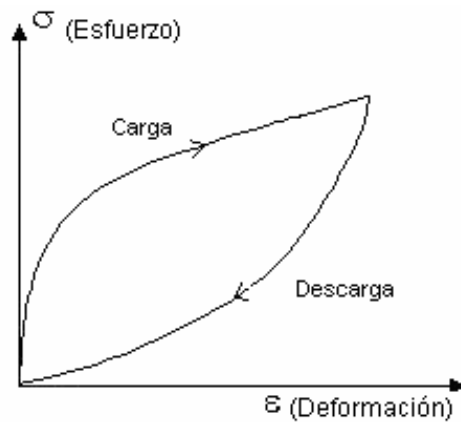
Donde:

- σ Esfuerzo real o ingenieril
- ϵ Deformación real o ingenieril
- η Coeficiente de endurecimiento por deformación
- K Constante del material, definido como el valor del esfuerzo real a una deformación real de 1.0

En tubos de pared delgada una de las aleaciones con más aplicación en el campo medico o espacial son las llamadas SMA's o aleaciones con memoria de forma. Los dispositivos fabricados con Ni-Ti normalmente están expuestos a la aplicación de cargas cíclicas por carga/descarga en el campo superelástico (Ver figura 14). Macroscópicamente las transformaciones en estas aleaciones son de tipo reversible debido al movimiento de altas interfaces mixtas (glissile), que puede ocasionar que el material exhiba fallas por esfuerzos en fatiga, sin que esto implique la ruptura catastrófica del material.

Este tipo de ciclos pueden ser aplicados al material mediante cargas en tensión-compresión o tensión-tensión (Figura 15 (a) y (b)), lo cual genera la aparición de dislocaciones en el material ocasionando que las temperaturas de transformación y su comportamiento en deformación puedan cambiar.

Figura N° 14. Esquema de esfuerzos cíclicos por carga/descarga



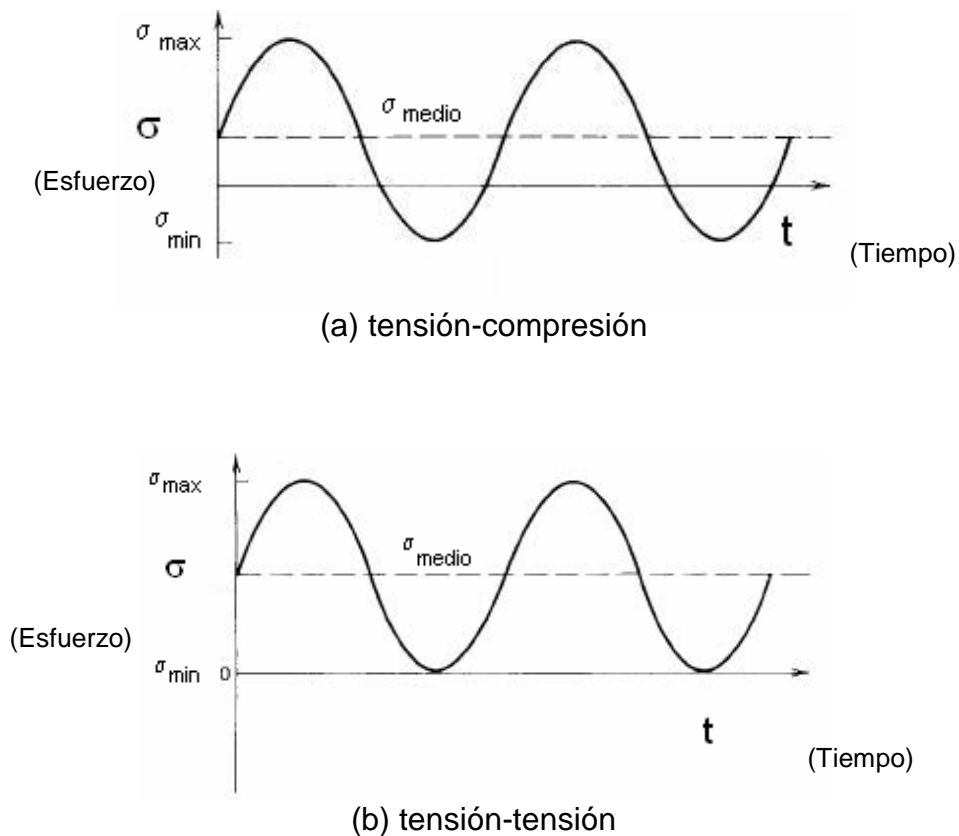
Fuente: Manson, S. S and Halford Gary R. Fatigue and Durability of Structural Materials <http://books.google.com/>. Adaptación: El autor

El incremento en la densidad de dislocaciones con el número de ciclos y los cambios en los ciclos de esfuerzo o deformación para las aleaciones de Ni-Ti van acompañados por un incremento de la deformación no recuperable, disminución de la deformación recuperable, disminución de los esfuerzos requeridos (σ_{Ms} y σ_{Mf}) para las transformaciones y estrechamiento de la histéresis del material [12].

1.6. Fatiga a bajos ciclos

El fenómeno de la fatiga a bajo ciclos puede ser en principio descrito en términos de la teoría de la plasticidad. En efecto, la fatiga a bajo ciclo ocurre en un ciclo de deformación elastoplástico hasta la aparición de plasticidad residual. El comportamiento del material en carga y descarga está caracterizado por la forma y el tamaño de la histéresis formada; la cual es significativa para explicar el fenómeno en fatiga a bajo ciclo [17, 31].

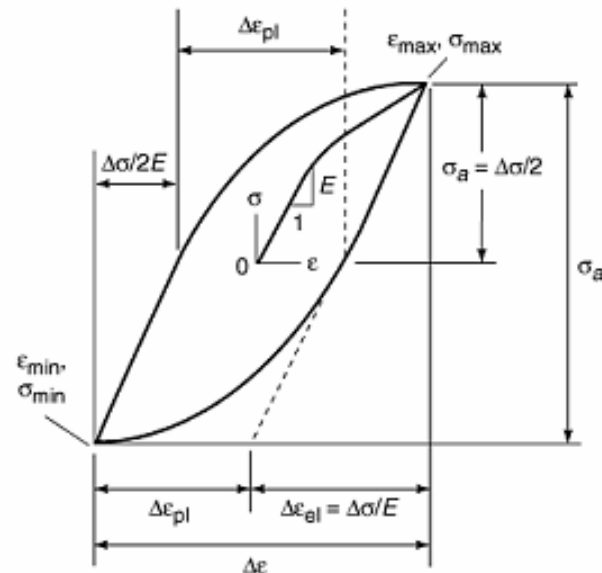
Figura N° 15. Nomenclatura de los esfuerzos implícitos en un ensayo cíclico



Fuente: Hertzberg, R. [31]. Adaptación: El autor

La relación entre esfuerzo y deformación máxima dentro de un ciclo difiere generalmente por el tipo de carga aplicada (carga monotónica cuasi-estática); y donde la relación del ciclo de deformación depende del proceso o modo de carga; dado que el cambio depende si el control es por desplazamiento o carga. El esquema presentado en la figura N° 16 representa la histéresis para un ensayo en fatiga a bajo ciclo y donde:

Figura N° 16. Esquema de la histéresis en la curva σ vs ϵ para ensayos cíclicos



Fuente: ASM Handbook Volumen 19 [1]

Donde:

- $\Delta\epsilon$ Rango de la deformación total
- $\Delta\epsilon_p$ Rango de la deformación plástica
- $\Delta\epsilon_{el}$ Rango de la deformación elástica
- σ Esfuerzo aplicado (máximo y mínimo) (MPa, Ksi)
- σ_a Esfuerzo alternante ((MPa, Ksi)
- ϵ Deformación nominal (máxima y mínima)
- E Módulo de Young (GPa)

Algunos materiales muestran tendencia a endurecimiento en el ciclo bajo control por desplazamiento, lo que conlleva a que el máximo esfuerzo en el ciclo aumente con el número de ciclos. En otros casos se revela la tendencia a un ablandamiento en el ciclo. Un lugar intermedio se presenta en materiales con una plasticidad estabilizada. Dependiendo de la estructura del material, la temperatura; un material puede comportarse de diversas formas.

La respuesta de un material depende del tipo de control aplicado que puede ser mediante control por esfuerzo o por deformación, los cuales se reflejan en cambios en la forma de la histéresis (Ver Figura 17).

La figura 17-1 describe el caso donde el control se realiza por esfuerzo; en este caso el ancho de la histéresis disminuye cuando el material sufre un endurecimiento y se expande cuando se ablanda. En ciclos de control por esfuerzo, el ablandamiento del material es particularmente considerado una condición severa debido a que el esfuerzo produce un continuo incremento de la deformación, ocasionando una fractura en un corto tiempo.

La figura N° 17-2 corresponde a una curva donde el control del ciclado es por deformación. Si el ancho de la histéresis se expande corresponde a un endurecimiento y se contrae cuando hay un ablandamiento del material. Las figuras (a) representan la variación de la deformación en el tiempo, (b) corresponde a la respuesta del material cuando bajo un esfuerzo aplicado en el tiempo y (c) el camino que toma la curva cuando se endurece o ablanda el material dependiendo del tipo de control, ya sea por esfuerzo o deformación.

En ensayos estándar de tensión o tensión/compresión usualmente se mantiene un rango constante de la deformación ($\Delta\epsilon$) y de la deformación nominal (ϵ). De esta forma el rango de deformación plástica es igual al rango total de la deformación menos el rango de la deformación elástica. Así:

$$\Delta\epsilon_p = \Delta\epsilon_T - (\Delta\sigma / E) \quad (\text{Ec. 1.6}) \quad [31]$$

Donde:

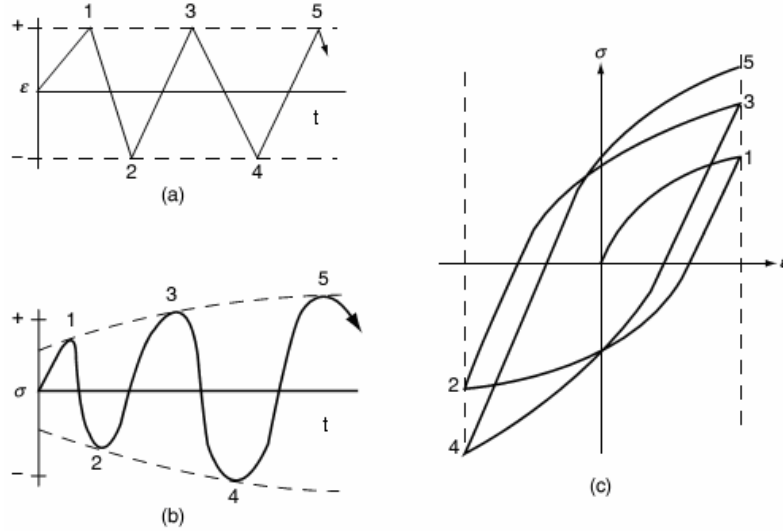
$\Delta\epsilon_T$ Rango de la deformación total

$\Delta\epsilon_e$ Rango de la deformación elástica

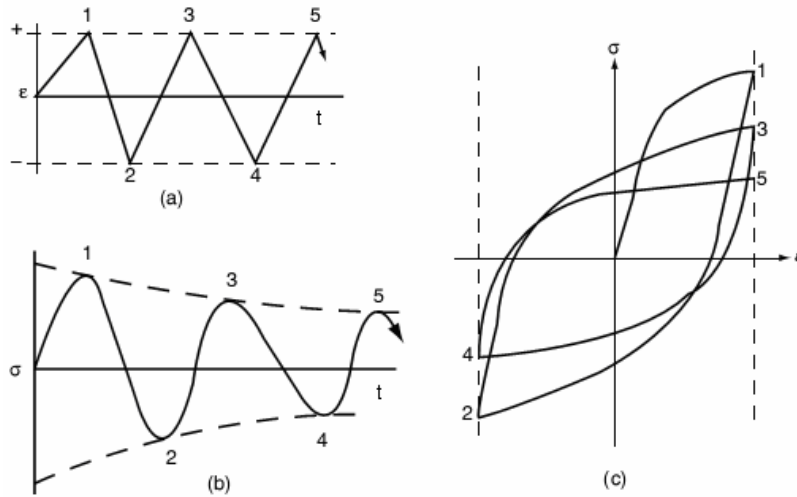
$\Delta\epsilon_p$ Rango de la deformación plástica

Figura N° 17. Comportamiento del material en fatiga a bajos ciclos

1) Ciclo de endurecimiento



2) Ciclo de ablandamiento



Fuente: Manson, S. S and Halford Gary R. Fatigue and Durability of Structural Materials <http://books.google.com/>. Adaptación: El autor

El análisis del comportamiento del material considerando los componentes de la deformación elástica y plástica puede estudiarse de forma separada utilizando las ecuaciones o modelos planteados por Basquín para el caso elástico y Coffin-Manson para el plástico.

Para el caso de la componente elástica su contribución está determinada por la relación entre la amplitud del esfuerzo real y el número de la carga, la cual fue propuesta por Basquín.

$$\Delta\epsilon_e E/2 = \sigma_a = \sigma'_f (2N_f)^b \quad (\text{Ec. 1.7}) \quad [31]$$

Donde:

| | |
|----------------------|---|
| $\Delta\epsilon_e/2$ | Amplitud de la deformación elástica |
| E | Módulo de elasticidad (GPa) |
| σ_a | Amplitud del esfuerzo (MPa, Ksi) |
| σ'_f | Coeficiente de resistencia a la fatiga, definido por el intercepto del esfuerzo a una inversión de carga ($2N_f = 1$) |
| N_f | Número de ciclos para falla |
| $2N_f$ | Número de inversiones de carga para falla |
| b | Exponente de resistencia a la fatiga (-0,05 a -0,12). |

Esta ecuación establece que un incremento de la vida a la fatiga conlleva a un decremento del exponente de endurecimiento por fatiga (b) y a un incremento del coeficiente de endurecimiento por fatiga (σ'_f).

El componente de deformación plástica es descrito mediante la ecuación 1.8, definida como la relación de Coffin-Manson.

$$\Delta\varepsilon_p / 2 = \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (\text{Ec. 1.8}) \quad [31]$$

Donde:

| | |
|---------------------------|--|
| $\Delta\varepsilon_p / 2$ | Amplitud de la deformación unitaria plástica |
| ε'_f | Coefficiente de ductilidad en fatiga, definido por el intercepto de la deformación a una inversión de carga ($2N_f = 1$) |
| $2N_f$ | Número de inversiones de deformación total para fallar |
| c | Exponente de ductilidad en fatiga, de -0.5 a -0.7. |

La anterior ecuación determina que el aumento de la vida a la fatiga se da por una disminución del exponente de ductilidad en fatiga (c) y aun incremento del coeficiente de ductilidad en fatiga (ε'_f). Con la combinación de las ecuaciones 1.6, 1.7 y 1.8 se obtiene que la amplitud total de la deformación puede reescribirse como:

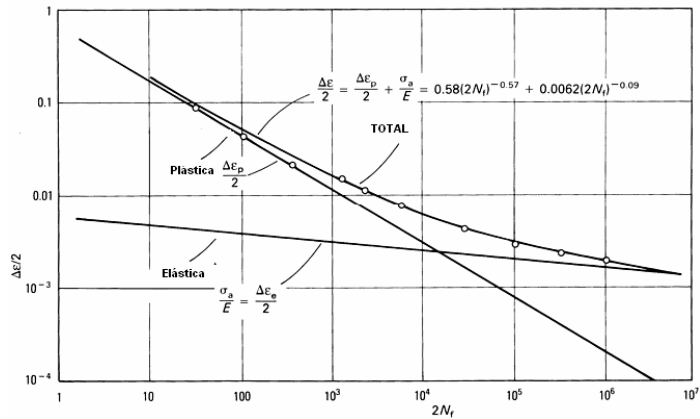
$$\Delta\varepsilon_T/2 = \Delta\varepsilon_e/2 + \Delta\varepsilon_p/2 \quad (\text{Ec. 1.9}) \quad [31]$$

La figura 18 representa una curva característica de un material donde se puede establecer su vida límite a la fatiga y las regiones de bajo y altos ciclos respectivamente, que fue propuesta por Coffin-Manson bajo el nombre del Método de las tangentes universales.

La figura N° 19 representa de forma esquemática la curva esfuerzo Vs. Número de ciclos (llamado diagrama S-N) donde se representa dos regiones principalmente: una para bajo ciclos ($N_f < 10^3$) y otra para ciclos altos ($N_f > 10^3$).

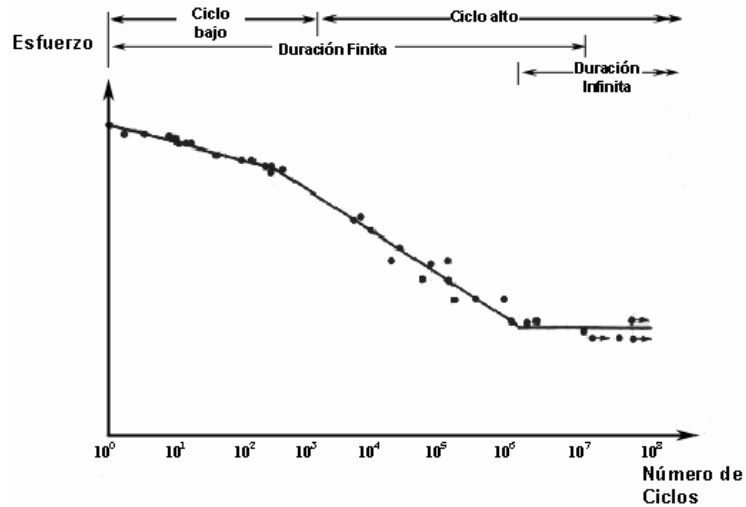
Este diagrama determina que la vida a la fatiga de un material se incrementa con una disminución del nivel del esfuerzo, hasta un cierto valor del esfuerzo y un número de ciclos ($N_f > 10^6$); a partir del cual el material posee vida infinita a la fatiga, y no presentará falla por fatiga [17, 31].

Figura N° 18. Esquema de la vida a la fatiga en deformación total mediante la superposición de las curvas de deformación elástica y plástica



Fuente: ASM Handbook Volumen 19 [1]. . Adaptación: Autor

Figura N° 19. Curva de esfuerzo (σ) Vs. Número de ciclos (N_f)



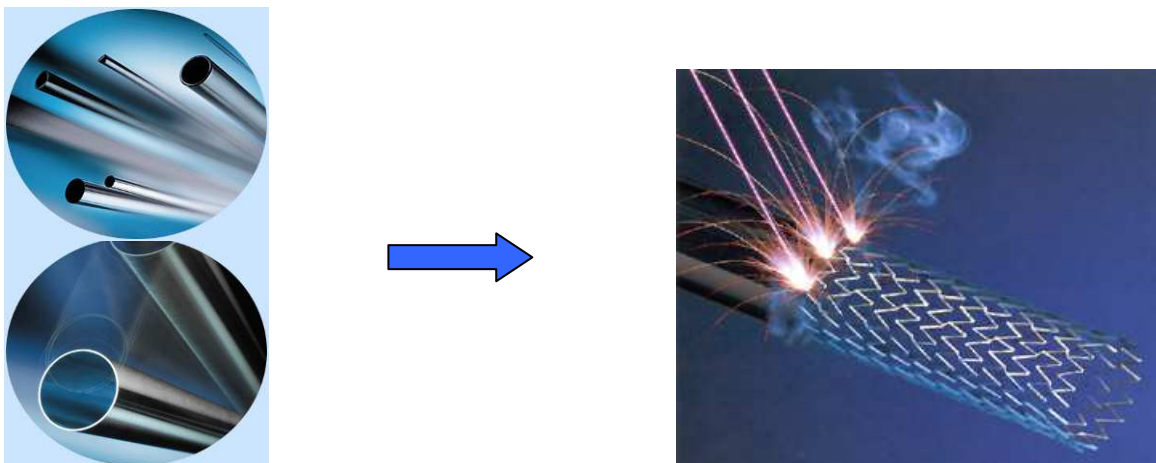
Fuente: <http://www.utm.edu/departments/engin/lemaster/Machine%20Design/>. Adaptación: Autor

1.6. Aplicaciones de las aleaciones de forma.

Las amplias y variadas aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma se dan por sus 2 propiedades principales: la memoria de forma y la superelasticidad. La primera se aplica especialmente para generar movimiento o fuerza, mientras que la segunda puede almacenar energía de deformación. Aun cuando existen variadas aleaciones con memoria de forma, la aleación Ni-Ti es muy usada debido a sus excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión [20, 21, 52].

Por su buena compatibilidad es ampliamente usada en la medicina donde se utiliza en procedimientos quirúrgicos no invasivos y endoscopias con la utilización de catéteres, agujas y stents (estructuras para implantes cardiovasculares), los cuales son fabricados de tubos (Figura 20). Estos tubos son relativamente pequeños con diámetros menores o iguales a las dimensiones de arterias o conductos del cuerpo humano donde se insertan (Figura 21), por lo cual se les denomina microtubos [19, 22].

Figura N° 20. Fabricación de stents a partir de microtubos



Fuente: <http://www.memry.com>

Figura N° 21. Aplicaciones de los stents



Fuente: <http://www.texasheartinstitute.org>

Otras aplicaciones se dan en la industria automovilística y aeroespacial, dispositivos electrónicos, robótica, computadores, aplicaciones en máquinas rotativas, industria marina, ingeniería civil, instrumental médico y en investigaciones de punta.

Considerando la gran aceptación y aplicación de la aleación NiTi, aun existen varios aspectos por investigar y que a pesar de las innumerables investigaciones en esta aleación; aspectos relacionados con la ductilidad de la fase B2 y su relación con la pseudoelasticidad, las transformaciones e implicaciones de la fase R, el cambio de la rigidez con la deformación en procesos de descarga en tensión, entre otros son algunos de los temas que aun quedan sin resolver y que podrían una vez entendidos expandir o mejorar su aplicabilidad en el campo de la ingeniería, la medicina, la mecatrónica y la automatización [21].

1.8. CONTEXTO DE LA INVESTIGACIÓN.

1.8.1. Microtubos de Ni-Ti.

Los microtubos de Ni-Ti son materiales policristalinos, que generalmente presentan superelasticidad por encima de la temperatura ambiente. Se fabrican mediante un trabajado en caliente seguido de procesos de estirado en frío (Cold drawing) con reducciones del 30-40%, lo cual produce fuerte texturado y anisotropía que influencia las propiedades del material. Son expuestos a un tratamiento térmico para obtener las propiedades superelásticas o de memoria de forma, a partir del cual se puede medir la A_f activa. En función de este último paso se distinguen 3 estados o condiciones del material:

- a. Trabajado en frío (as drawn o as rolled): No presenta tratamiento térmico final, razón por la cual no tiene las propiedades típicas de SME o SE y las debe modificar el usuario.
- b. Recocido (straight annealed): Con tratamiento térmico para obtener sus propiedades de SME y SE., el cual se da en diferentes geometrías o presentaciones (alambres, tubos, láminas, cintas). Se fabrican sin tener una forma predeterminada.
- c. Shape set annealed: Tiene especificada la forma, ya que fueron sometidos a un tratamiento térmico mediante un tiempo y una temperatura dada, bajo la forma específica que quiere ser recordada en la memoria de forma.

1.8.2. Estado del arte.

El comportamiento mecánico de componentes SMA, ha sido estudiado por muchos autores con el fin de entender su respuesta bajo diferentes condiciones de carga, mediante la utilización de alambres, cintas, barras y platinas. Sin embargo, muchas de estas investigaciones se concentraron en determinar las curvas σ vs. ϵ del material, de donde se encontró que el tipo de curva depende de la carga externa aplicada.

Con el fin de dar una idea más global de los trabajos mas relevantes y recientes se presenta a continuación una revisión bibliográfica de las investigaciones realizadas sobre NiTi centrado principalmente en los ensayos realizados en alambres a tracción en carga y descarga y en condiciones cíclicas, y algunos en microtubos ya que la literatura en estos últimos es muy escasa.

1.8.2.1. Ensayos en tracción.

De las investigaciones más importante en tracción se tiene la realizada por Shaw y Kyriakides [36, 69] quienes trabajaron con alambres y cintas; y encontraron que los efectos del ciclado sobre las bandas macroscópicas (Lüders-like) que aparecen en el material dependen de la geometría del material. Además observaron que la martensita nuclea en bandas inclinadas a 55° con respecto al eje de aplicación de la carga, las cuales modifican subsecuentemente debido a la propagación del frente de transición.

Por su parte Brinson [11] trabajando con platinas encontró que no hay una completa transformación a martensita bajo condiciones cíclicas, en razón de las diferentes variantes que tiene esta fase. La presencia de martensita residual en algunos granos provoca daño por acumulación, que afecta el comportamiento mecánico del material.

En estudios de microtubos las investigaciones son muy limitadas; solo 4 trabajos fueron encontrados en la literatura para ensayos en tensión y 4 en cargas combinadas tensión-torsión y tensión-compresión.

Sun y Li [37, 73] estudiaron la morfología de los microtubos bajo tensión-torsión y observaron que bajo tensión pura la deformación no es homogénea; y es realizada por la iniciación y crecimiento de una banda helicoidal de martensita a 33° con una marcada interfase Austenita-Martensita; diferente de la morfología encontrada en cintas y alambres. La tensión favorece una deformación no homogénea mientras que en torsión pura, la transformación es homogénea en todo el tubo. Finalmente, encontraron que bajo combinación de cargas ocurre una transición gradual de A → M, desde una deformación localizada a una deformación homogénea.

Para Ng y Sun [58] la deformación de microtubos asociada con las transformaciones de fase A → R → M entre 23 °C y 70 °C; establece que deformaciones con estructura inicial de fase R, la transformación ocurre de R → M por nucleación y crecimiento de una banda cilíndrica inclinada; mientras que para la transformación M → M es homogénea; y establecen que por efecto de la temperatura, la banda inicial de forma helicoidal cambia a una banda cilíndrica.

En una reciente investigación realizada por Feng y Sun [23] encontraron que la inestabilidad de la deformación debido a las transformaciones está dominada por la presencia de nuevos tipos de deformación (anillos y ramificaciones) y nuevas formas de la transformación (Anillos inclinados e inclusión de una forma en C). Además para cargas en tensión-torsión el modo de deformación depende del camino de la carga y de la relación entre los esfuerzos tensiles y de corte.



1.8.2.2. Ensayos bajo otras condiciones de carga.

En estado de cargas combinadas en microtubos destacan las investigaciones realizadas por Siddons et al [70], los cuales presentaron toda una serie de curvas de comportamiento en ciclado en tracción y compresión para tubos NiTi en el rango superelástico; Y mostraron un incremento de la deformación residual en el ciclado a compresión que a tracción. Sin embargo, la realización de sus ensayos a velocidades mayores a 0,2 mm/min pudieron afectar los resultados finales pero son un punto de partida para investigaciones en carga/descarga.

Helm y Haupt [29, 30] trabajaron con cargas en tensión y torsión pura, y encontraron que procesos de creep y relajación del material se pueden presentar por efecto del autocalentamiento, y como consecuencia de la viscoelasticidad del material temperatura ambiente. Para cargas combinadas en tracción-torsión determinaron un fuerte efecto del estado de los esfuerzos y la deformación.

En el caso de McNaney et al [49] realizaron trabajos a diferentes velocidades y temperatura constante en condiciones de carga combinada tracción-torsión, para verificar el modelo micromecánico para monocristales de Siredey, encontrando una aceptable correspondencia entre los resultados experimentales con el modelo teórico.

Lim y McDowell [39] también ensayaron tubos superelásticos de pared delgada NiTi en carga proporcional y no proporcional de tracción y torsión combinada y en tracción-compresión, encontrando una ligera asimetría entre ambos procesos de carga.



1.8.2.3. Ensayos en fatiga.

Para ensayos en fatiga de la aleación de NiTi han sido muy importantes los trabajos realizados por Miyazaki [53] quien analizó las propiedades a fatiga de un alambre superelástico, y demostró que el comportamiento mecánico en cargas cíclicas de alambres de nitinol depende del tratamiento térmico, la composición del material y la temperatura de ensayo.

De otra parte, la degradación del efecto superelástico es consecuencia del mecanismo que opera durante la transformación inducida por esfuerzo, rara vez por la carga elástica. En ciclado térmico se presenta un incremento de la deformación residual y una disminución del nivel de esfuerzos críticos como consecuencia de las dislocaciones anisotrópicas en la estructura del material.

Gall et al [25, 26, 27, 28] evaluó la presencia de pequeños precipitados coherentes o semicoherentes de Ni_3Ti_4 en la matriz del nitinol los cuales influencia la resistencia a la fatiga, pero también destaca la fuerte dependencia que tiene el material debido a la orientación cristalográfica.

McKelvey y Ritchie [47, 48] estudiaron en fatiga barras de NiTi y encontraron que a medida que se incrementa el número de ciclos la deformación residual aumenta y el valor en los esfuerzos de inicio y finalización de las transformaciones decrece.

En su investigación en barras de nitinol Melton y Mercier [50] determinaron que para bajos y altos ciclos en fatiga no existe una relación entre M_s y la velocidad de crecimiento de la grieta, y que el límite de fatiga decrece con un incremento de M_s ; y para bajos ciclos la aleación cumple con las leyes de Coffin-Manson.

Por su parte Tabanlı et al [74, 75] trabajando con microtubos de nitinol encontró que la aleación no cumple con la relación de Solderberg; y cuando en la estructura coexisten dos fases, los ciclos de falla están por debajo en un orden de magnitud con respecto a aquellas que presentan una sola fase.

Adicionalmente, la presencia de austenita y martensita reduce drásticamente la vida en fatiga, ya que la deformación plástica presente es la principal causa en la disminución de los ciclos de falla. Sin embargo, en su trabajo la mayoría de los ensayos realizados fallaron en el interior de mordaza debido a entallas ocasionadas con la sujeción y la alta frecuencia utilizada.

En contra vía a la gran variedad de investigaciones en el campo de las aleaciones de memoria de forma, hoy aún existe un limitado conocimiento del mecanismo que gobierna estos efectos para condiciones bajo cargas cíclicas, ya que el volumen de la fase martensítica con respecto a la austenita y su rol en los mecanismos de fatiga hasta el momento no es bien claro.



1.9. OBJETIVOS

1.9.1. General

Estudiar la influencia de las transformaciones de fase Austenita-Martensita-Austenita, por la aplicación de cargas cíclicas por tracción en carga/descarga; en la respuesta mecánica de microtubos de Ni-Ti de composición equiatómica.

1.9.2. Específicos

1.9.2.1. Evaluar el efecto de la carga a diferentes porcentajes de deformación sobre la superelasticidad del material durante las transformaciones de fase Austenita- Martensita-Austenita.

1.9.2.2. Evaluar el efecto de la carga y el número de ciclos aplicados a diferentes porcentajes de deformación, sobre la superelasticidad de microtubos de NiTi.

1.9.2.3. Determinar la presencia y evolución de las bandas de deformación en la superficie del microtubo por efecto de las transformaciones de fase Austenita- Martensita-Austenita.

1.10. HIPÓTESIS.

Las tensiones y deformaciones producidas por las transformaciones de fase Austenita-Martensita-Austenita, la acción carga/descarga en tracción y el número de ciclos disminuye la superelasticidad de la aleaciones equiatómicas NiTi.

Capítulo 2

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

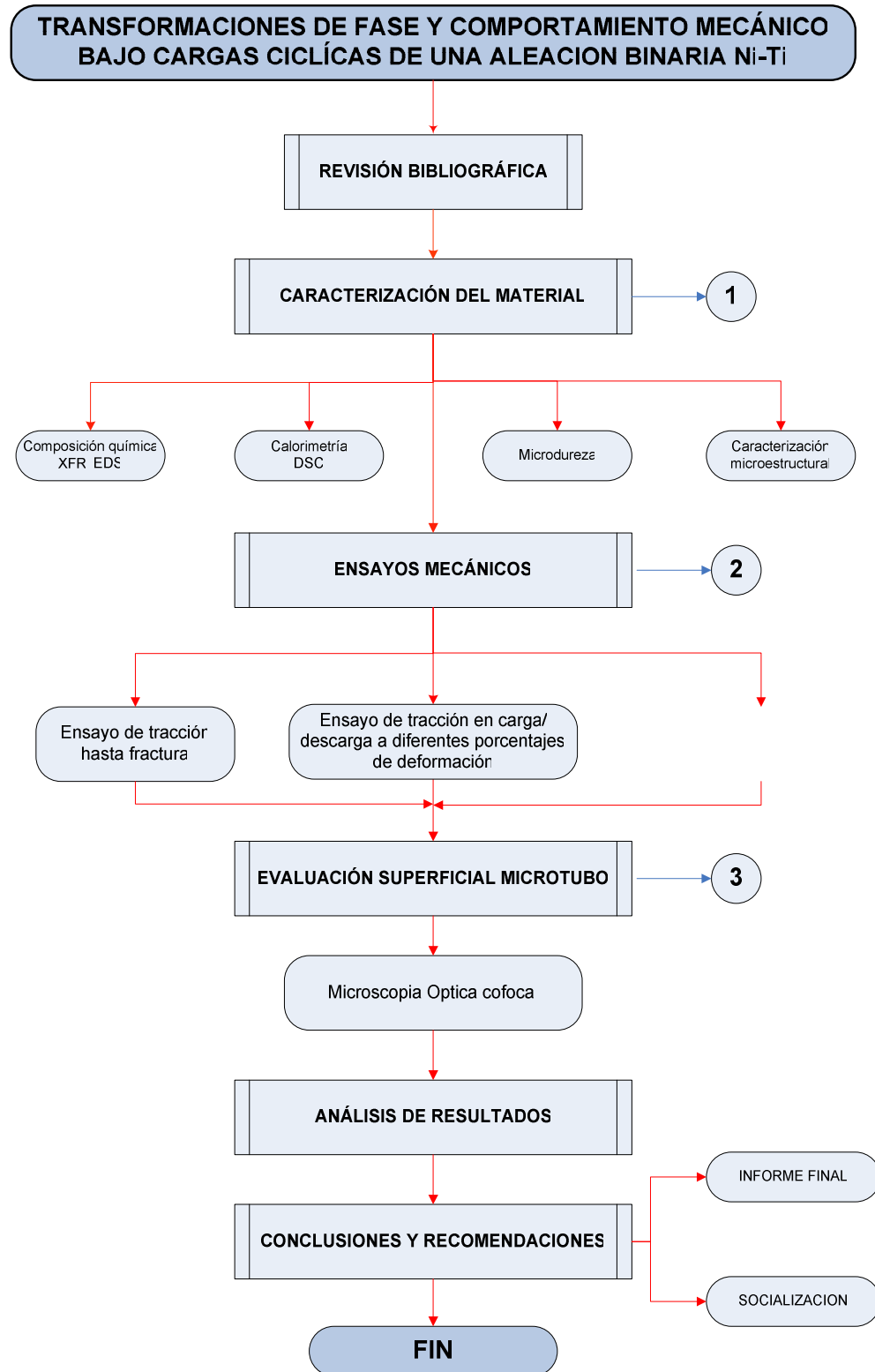
2.1. Introducción

Esta investigación está orientada a determinar el comportamiento mecánico de microtubos de una aleación binaria de Ni-Ti (50,8 %at), bajo un sistema de carga/descarga en tracción, a fin de evaluar el efecto de los esfuerzos aplicados y los cambios que se puedan suceder en la microestructura del material a 23 °C y 37 °C. El estudio de las variables a tener en cuenta y las condiciones experimentales de los ensayos se han establecido con base en los mejores parámetros de evaluación obtenidas de la revisión bibliográfica realizada.

La etapa experimental se desarrolló en 3 fases: Una fase inicial de caracterización del material en su estado de entrega, seguida por una valoración de propiedades mecánicas bajo cargas en tracción uniaxial y en carga/descarga; y una posterior caracterización de los microtubos para determinar cambios en su estado macro y microestructural.

Finalmente, los resultados encontrados se compararon para determinar cuales fueron las variables que afectaron y determinaron la vida a la fatiga del material, metodología que se presenta en el esquema de la figura 22.

Figura N° 22. Esquema general de la metodología utilizada en esta investigación



2.2. Descripción del material

El material utilizado corresponde a una aleación comercial policristalina de Ni-Ti (50,8 %at) en forma de microtubos suministrado por NDC (Nitinol Devices & Components) conocida como (SE508). Son fabricados mediante un estirado en frío (drawing) y después recocidos (straight annealed) para obtener sus propiedades de SE y SME. La figura 23 presenta el microtubo en estado de entrega y la figura 24 sus correspondientes dimensiones, las cuales son resumidas en la tabla N° 1.

Figura N° 23. Microtubo de Nitinol



Figura N° 24. Dimensiones del área transversal del microtubo de Nitinol

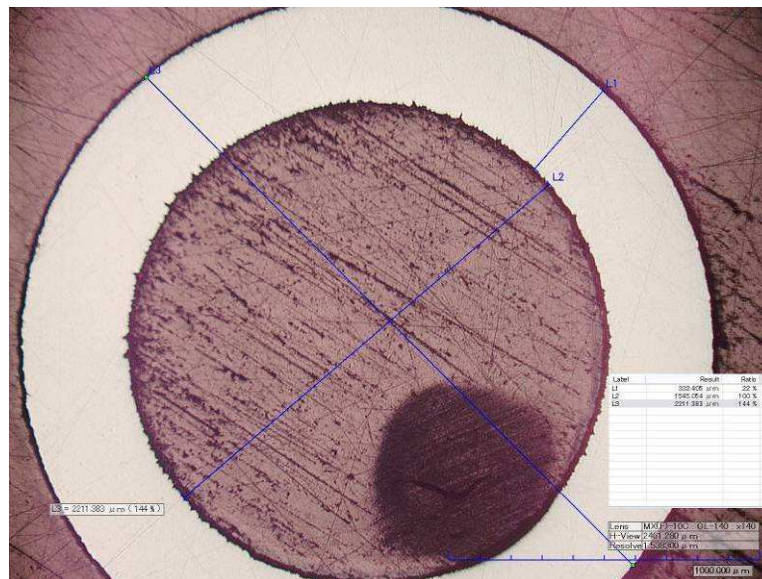


Tabla N° 1. Dimensiones de los microtubos de Nitinol

| Dimensiones microtubo | NDC S508 | | Evaluadas | |
|--------------------------|------------|------------|------------|--------------|
| | mm | pulgadas | mm | pulgadas |
| Diámetro exterior | 2,291 | 0,090" | 2,240 | 0,088" |
| Diámetro interior | 1,578 | 0,062" | 1,545 | 0,060" |
| Espesor de pared | 0,712 | 0,028" | 0,652 | 0,026" |
| Tolerancia | +/- 0,0254 | +/- 0,0010 | +/- 0,0003 | +/- 0,000012 |
| Longitud microtubo | 101,6 | 4" | 101,6 | 4" |

2.3. Preparación de probetas

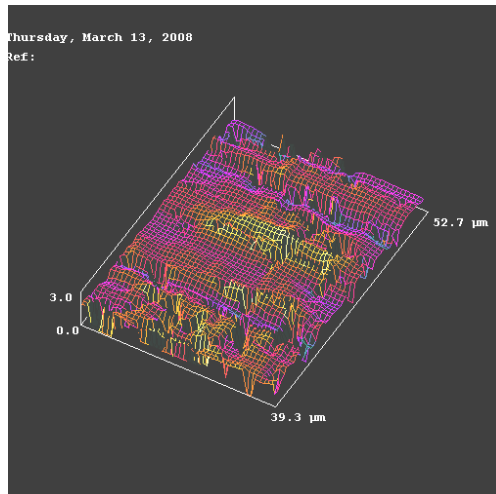
2.3.1. Preparación superficial de microtubos de Ni-Ti.

Los microtubos de Nitinol, fueron sometidos a una limpieza mediante un desengrase utilizando acetona y una solución jabonosa en un baño por ultrasonido.

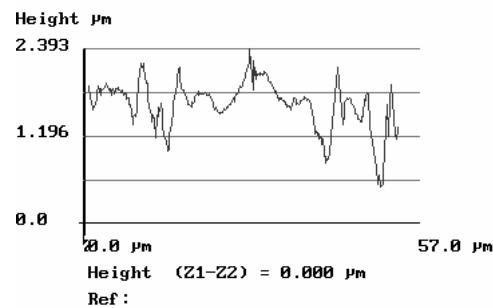
Para evaluar la rugosidad superficial del microtubo se utilizó la técnica de reconstrucción tridimensional mediante la utilización de metrología óptica con objetivo de Moiré ¹¹ [37] (Ver figura 25). El área de trabajo fue 52,7 μm X 39,3 μm +/- 0,001 μm y la resolución en Z fue +/- 10 nm. Para lograr una rugosidad de 0,1 μm +/- 0,02 μm , y permitir observar la formación de las bandas en la superficie del microtubo, el microtubo fue preparado mecánicamente con papel lija de diferentes grados (1500 grit, 2400 grit, 4000 grit y 5000 grit). El valor de la rugosidad inicial del microtubo fue aproximadamente 2 μm (Ver figura 25).

¹¹ Laboratorio de Óptica y reconstrucción de imágenes de la Escuela de Física.

Figura N° 25. Detalle rugosidad microtubo a) Reconstrucción tridimensional. b) Perfil de rugosidad mediante interferometría de Moiré



(a)



(b)

2.3.2. Preparación metalográfica

Existe gran cantidad de literatura acerca de la preparación metalográfica para evaluar la microestructura del nitinol, ya sea por microscopía óptica o electrónica. Esta aleación de Ni-Ti ha probado ser muy difícil de preparar; ya que los resultados de las microestructuras reportadas varían entre cada uno de los trabajos y ninguno correlaciona convincentemente la estructura con las transformaciones martensíticas esperadas.

Por lo anterior, este estudio sigue las recomendaciones presentadas por Middleton et al [50], y los protocolos de BUEHLER¹² y STRUERS¹³; con el fin de presentar una valoración real de la microestructura de la aleación utilizada en esta investigación. La preparación metalográfica sigue 6 pasos en general: Corte,

¹² <http://www.buelher.com>

¹³ <http://www.struers.com>

montaje, desbaste preliminar, pulido preliminar y un pulido final evitando inducir transformaciones de fase Austenita - Martensita por esfuerzo y/o temperatura.

En cada paso del pulido preliminar y final, la probeta fue inmersa en una solución de acetona para eliminar residuos de lija y grasa, seguidos de una limpieza con una emulsión jabonosa utilizando un baño ultrasónico durante 6 minutos. Para revelar la microestructura de la aleación se realizó ataque químico por inmersión (Ver composición reactivo tabla 3) [50, 81], seguido por un proceso de limpieza similar al expuesto anteriormente. Posteriormente fue secada con aire seco a temperatura ambiente.

Tabla N° 2. Reactivo para ataque químico por inmersión para NiTi

| Composición | Cantidad (ml) | t (min) |
|-------------------------------|---------------|---------|
| HNO ₃ (65%) | 25 | |
| HF (38-49%) | 25 | 1 – 3 |
| H ₂ O (Deionizada) | 50 | |

2.3.3. Caracterización microestructural

Para la caracterización microestructural fue necesario realizar una preparación metalográfica, realizada con base en los criterios, parámetros y procedimientos descritos en la norma ASTM E – 3 [4] y los protocolos de Buehler y Struers, tratados en el numeral 2.2.2. Esta caracterización se realizó utilizando Microscopia óptica (MO).

2.3.3.1. Microscopia Óptica (MO)

Para el estudio metalográfico ha sido utilizado el microscopio cofocal *Hirox 3-D*¹⁴ para estudiar el aspecto general de la microestructura del material conformado por las fases y precipitados presentes.

2.4. Caracterización del material

2.4.1. Determinación de la composición química

Existen varios métodos para evaluar la composición química de un material (EEO, EDS, XFR, etc); sin embargo, el principio de selección de la técnica más adecuada va acorde a los elementos que se deseen identificar y el tipo de identificación que se requiera, ya sea cualitativa o cuantitativa [9].

Para el presente estudio es relevante tener una técnica cuantitativa que identifique elementos como el titanio y el níquel y verificar la composición ofrecida por el fabricante. Se utilizó inicialmente la técnica semi-cuantitativa de fluorescencia de rayos X (XFR). El método de fluorescencia de rayos X es un método no destructivo usado para la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos con número atómico (Z) superior a 8, lo cual es una limitante en el momento de cuantificar elementos como el carbono.

El equipo utilizado es un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersa *marca Shimadzu EDX 800 HS*. Para verificar la composición se seleccionó la técnica de EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), que utiliza una microsonda para identificar los elementos y cuantifica la composición total del material. Para este ensayo se utilizó el microscopio electrónico de barrido *marca JEOL JSM 5910LV*¹⁵, donde se determinó mediante un microanálisis cuales eran los elementos mas representativos presentes en la aleación de NiTi. No obstante,

¹⁴ Grupo de Investigación en Biomateriales. Universidad Industrial de Santander.

¹⁵ Laboratorio de Microscopia de la Universidad Nacional de Medellín

realizado el ensayo con esta técnica y comparar los resultados de las composiciones evaluadas se encontraron pequeñas diferencias con el XFR.

2.4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica basada en la evolución del flujo de calor intercambiado entre la muestra y el sistema detector del calorímetro en función de la temperatura (o el tiempo) mientras la temperatura de la muestra -que se encuentra en una atmósfera controlada- puede estar programada ya sea a temperatura constante o mediante rampas térmicas. La detección se realiza mediante un montaje diferencial entre la muestra y una referencia inerte.

Con esta técnica es posible determinar la temperatura a la cual se producen algunos procesos experimentados por el material, como transiciones de fase y reacciones químicas, así como el flujo de calor asociado, bien sea de tipo exotérmico o endotérmico. En particular, es posible hallar las temperaturas de las transformaciones martensíticas y el cambio de entalpía asociada a la transformación de fase, la cual es de primer orden.

2.4.2.1. Preparación de las muestras

El ensayo DSC se realizó utilizando un calorímetro *TA Instruments, DSC 2920*¹⁶ con un rango de operación comprendido entre -70 °C a 400 °C. La preparación de la muestra, condiciones de operación y realización del ensayo siguen los criterios de la norma ASTM F2004 [8].

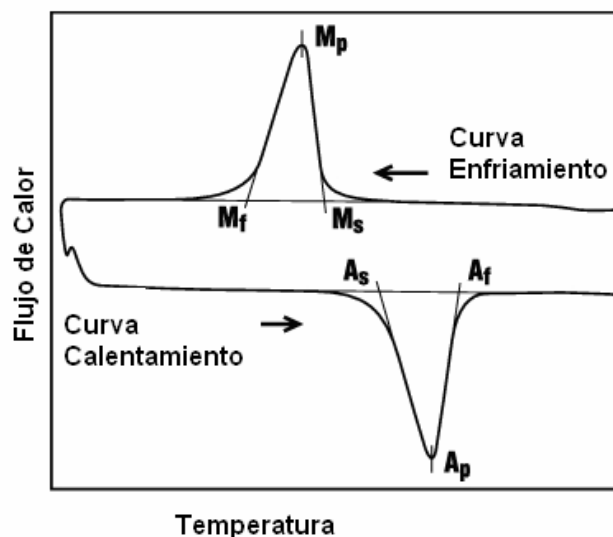
¹⁶ Grupo de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia

En esta investigación el ensayo se realizó aplicando los siguientes ciclos de temperatura:

- Calentamiento inicial desde temperatura ambiente hasta 150°C.
- Enfriamiento desde 150°C hasta -70°C.
- Calentamiento posterior desde -70°C hasta 150°C.

El calorímetro *TA Instruments, DSC 2920* incorpora un software que recopila la información del ensayo y elabora el termograma sobre el cual reporta las temperaturas de transformación, aplicando el método de la tangente. Los puntos de corte corresponden a las temperaturas de transformación de M_s , M_f , A_s , A_f , R_s , R_f , que pueden presentarse en el material (Ver figura N°26). M_p , A_p corresponden a la temperatura donde coexisten la Austenita y la Martensita en un 50%.

Figura N° 26. Esquema de una típica curva de DSC para las SMA's



Fuente: <http://jmmedical.com/resources/>. Adaptación: El autor.



2.4.4. Ensayo de microdureza.

Los ensayos de microdureza se realizaron para determinar la dureza del material en estado de entrega. La norma utilizada fue la ASTM E – 384 [5] y ASTM E – 92 [7], y fueron realizados a temperatura ambiente utilizando un microdurómetro marca Shimadzu¹⁷ con una capacidad de carga de 10 g a 1000 g. El indentador utilizado es una pirámide de base cuadrada con ángulos internos de 136 ° y la carga de trabajo fue 200 g. Antes de realizar el ensayo se realizó una calibración del equipo.

La superficie sobre la cual se realiza la indentación debe tener un $Ra \leq 0,06 \mu m$ y la muestra debe estar sin ataque. Una vez aplicada la carga se midieron las diagonales de la pirámide y se obtuvo el valor de dureza vickers. El tiempo de duración del ensayo fue de 15 segundos, y el número de indentaciones realizadas en la muestra fue 6 para cumplir con los lineamientos de la norma ASTM E-92.

2.5. Ensayos de tracción

El ensayo de tracción se realizó teniendo en cuenta las especificaciones experimentales presentadas en la tabla N° 4, con el fin de determinar las propiedades en tensión de la aleación Ni-Ti, y encontrar los valores de los esfuerzos (σ_y , σ_u), los valores de la deformación (ϵ_y , ϵ_u) bajo cargas uniaxiales y cíclicas en la curva esfuerzo-deformación a temperatura ambiente y 37 °C respectivamente. Los ensayos se realizaron bajo los lineamientos de las normas ASTM E 8M-04 [6] y ASTM F 2516 [10].

¹⁷ Laboratorio de ensayos mecánicos del SENA – Girón.

2.5.1. Preparación de las muestras

Se utilizaron microtubos de una aleación policristalina de Ni-Ti suministrada por Nitinol Device & Components – NDC¹⁸, cortados mediante láser a una longitud total de 101,6 mm (4"). La rugosidad superficial del microtubo fue aproximadamente de $\sim 0,1 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$. Los microtubos fueron limpiados utilizando acetona y una solución jabonosa utilizando un baño ultrasonido durante 6 minutos; seguido de un secado con chorro de aire a temperatura ambiente.

2.5.2. Maquinaria y equipos para los ensayos de tracción.

Para realizar los ensayos mecánicos se utilizó la máquina de Ensayos Universales marca Shimadzu AGK-250 KN equipada con una celda de carga de 100 KN (Ver Figura N° 27) con una precisión de $\pm 1\%$ del valor medido y con resolución en pantalla de $\pm 0,2 \text{ N}$. El desplazamiento del cabezal es ± 1 de la velocidad seleccionada. En la figura N° 28 se muestra con mayor detalle el sistema de fijación y adaptaciones utilizadas para los ensayos a 23 °C y 37 °C.

Para evitar aplastamiento de la probeta por el ajuste de las mordazas se elaboraron pines en acero con las dimensiones internas del tubo (Ver figura N° 29) siguiendo la norma ASTM E 8M¹⁹.

2.5.2.1. Sistema de control de temperatura.

Para el control de la temperatura se utilizó un sistema de medición de temperatura mediante un sensor láser marca OMEGA referencia OS523E con el cual se verificó la temperatura tanto ambiente como a 37 °C (Figura N° 30a).

¹⁸ NDC- Nitinol Devices & Components. <http://www.nitinol.com>

¹⁹ ASTM E8M-00b. Numeral 6.9. Figure 11. Metals plug for testing tubular specimen.

Para los ensayos a 37 °C se construyó un sistema de control de temperatura mediante un controlador PID con un sensor RTD PT100 (Figura N° 30b). Este sensor fue inmerso en el baño de trabajo, el cual estuvo constituido por un tanque y una resistencia conectada directamente al controlador PID que calentaba la solución de trabajo hasta 37 °C con una precisión de +/- 0,1 °C (Ver figura N° 31).

Las condiciones de los ensayos realizados y las variables de trabajo son presentadas en la tabla N° 3. La solución de trabajo seleccionada fue la solución de Hank cuya composición química se describe en la tabla 4. La selección de la solución artificial de Hank para la exposición de los microtubos Ni-Ti se debe a que ella reproduce con mejor exactitud el entorno y las condiciones en donde interactúan los dispositivos médicos e implantes en servicio.

Figura N° 27. Dispositivo de fijación acoplado a la Máquina de Ensayos Universales.

A) Celda de Carga. B) Mordazas. C) Probeta. D) Control de temperatura. E) Pantalla de control de la máquina.

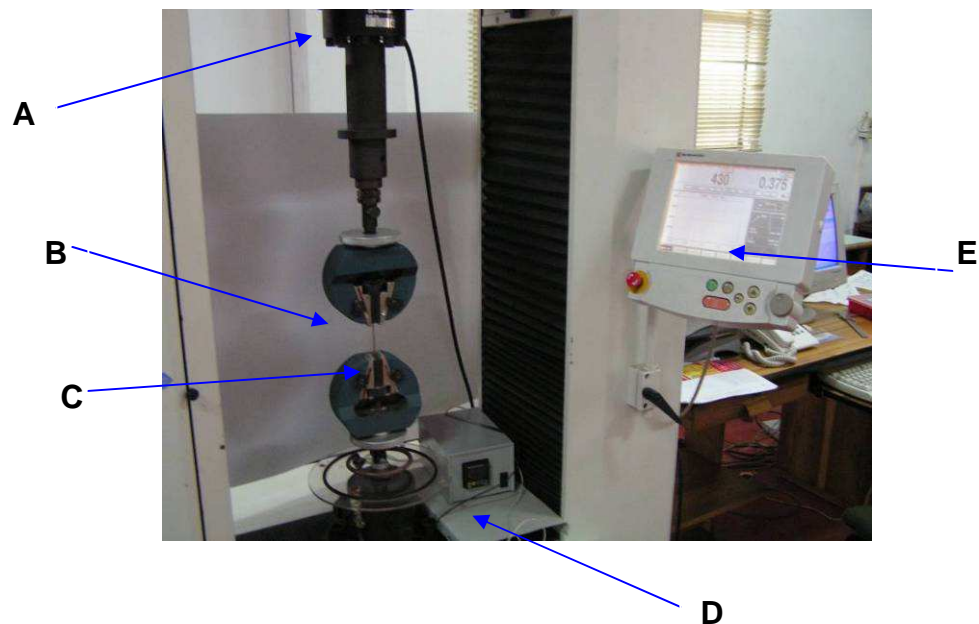


Figura N° 28. Dispositivos de fijación y adaptación acoplados a la Máquina de Ensayos Universales para ensayos a 23 °C y 37 °C

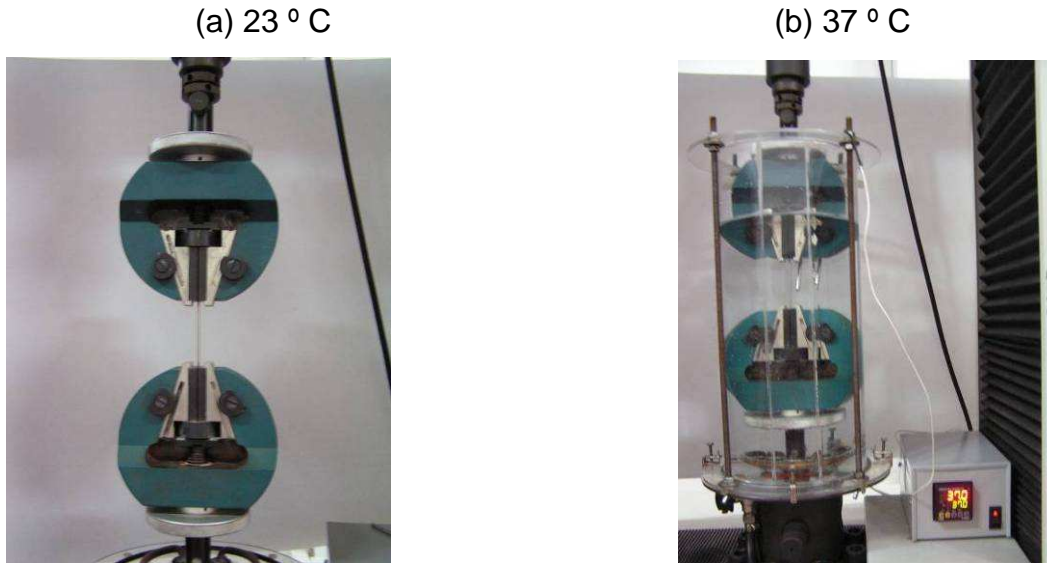


Figura N° 29. Esquema para el montaje de los microtubos con pines

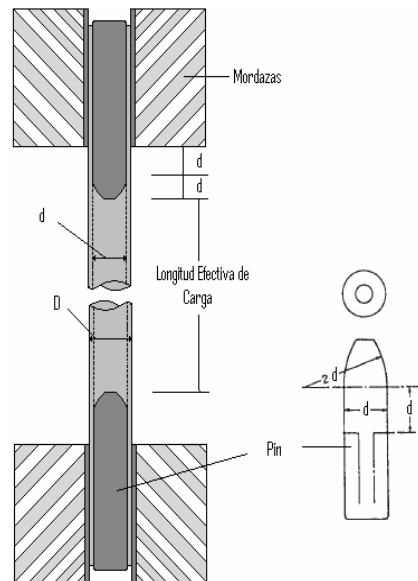


Figura N° 30. Sistema de control de temperatura láser para 23 °C y 37 °C
 a) Sensor láser (A) y medidor digital Inovalley (B). b) Controlador PID (C)

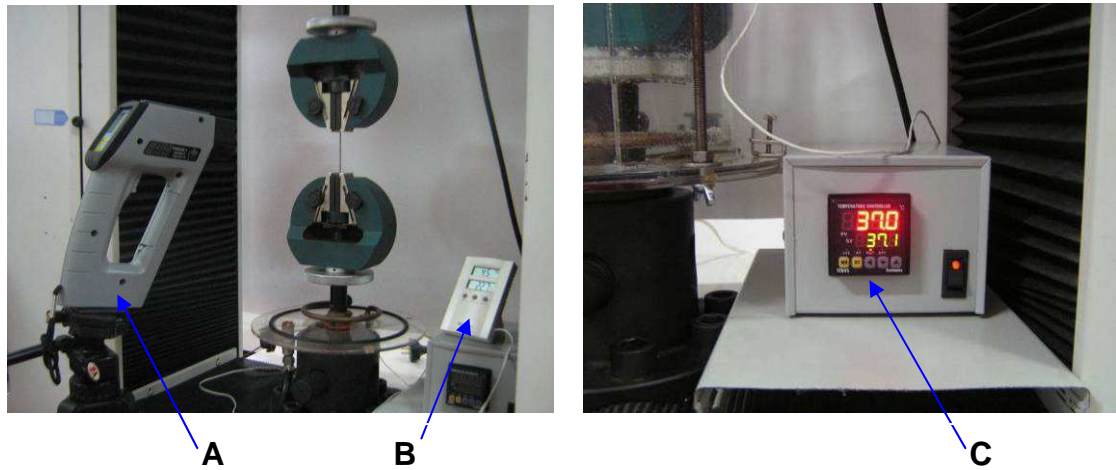


Figura N° 31. Montaje y sistema de control de temperatura para ensayos a 37 °C
 A) Tanque. B) Resistencia calentamiento 600W. C) Controlador de temperatura PID. D) Microtubo E) Sensor RTD PT100. F) Mordazas de ajuste

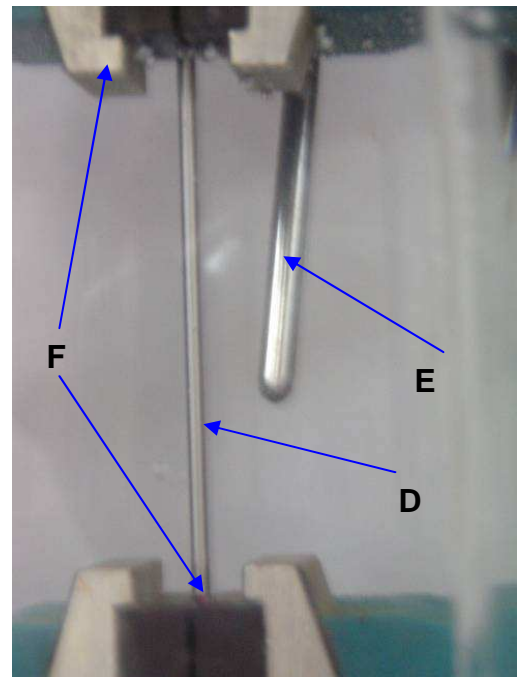
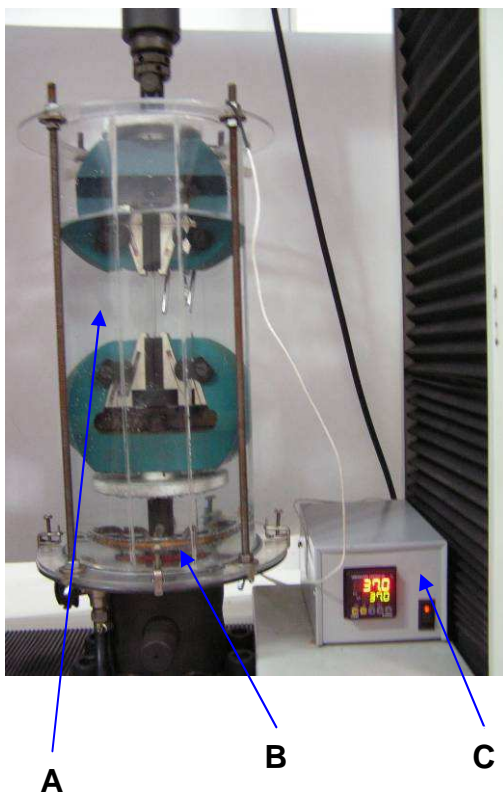


Tabla N° 3. Relación de variables y condiciones para los ensayos mecánicos

| ENSAYO | CONDICIONES | VARIABLES |
|---|--|--|
| Programa carga en tensión | | ➤ 23 °C al aire |
| Programa carga/descarga en tensión | <ul style="list-style-type: none"> • T = 23 °C al aire • T = 37 °C en Solución Hank. | ➤ 37 °C en Solución de Hank Porcentaje de deformación (%) <ul style="list-style-type: none"> • 1, 2, 4, 6, 7.5, 10 |
| Programa cíclico carga/descarga en tensión. | <ul style="list-style-type: none"> • V = 0.2 mm/min | Porcentajes de deformación <ul style="list-style-type: none"> ➤ 2%, 6%, 7.5% |
| | | Número de ciclos (N _f) |
| | | ➤ 1 a 100 |

Tabla N° 4. Composición química de la solución Hank

| REACTIVO | PESO (gramos) | VOLUMEN (litros) |
|--------------------------------------|---------------|------------------|
| KH ₂ PO ₄ | 0,6 | - |
| NaCl | 8 | - |
| KCl | 0,4 | - |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 0,06 | - |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 0,185 | - |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 0,1 | - |
| Na ₂ HPO ₄ | 0,0479 | - |
| NaHCO ₃ | 0,35 | - |
| Glucosa | 1 | - |
| Agua deionizada | - | 1 |

Para investigar la compleja naturaleza de la transformación martensítica $A \rightarrow M \rightarrow A$, mediante la aplicación de cargas uniaxiales hasta fractura y por carga/descarga en tensión en la zona superelástica, y su efecto en las propiedades mecánicas de la aleación policristalina de Nitinol; este estudio utilizó tres programas específicos para realizar la investigación; que se detallan a continuación.

Estos programas fueron referenciados como programa I, II y III; tanto para 23 °C como 37 °C. Los ensayos a 23 °C se realizaron al aire y para 37 °C los microtubos fueron inmersos en la solución de Hank.

❖ PROGRAMA I

En este programa el material se cargó en tensión uniaxial hasta fractura con el fin de caracterizar su comportamiento mecánico y verificar los diferentes estados de la curva de donde se obtuvieron los valores de esfuerzo, deformación, elongación y carga característicos de la aleación.

❖ PROGRAMA II. (Porcentajes de deformación 1%, 2%, 4%, 6%, 7.5%, 10%).

Este método se diseñó para aplicar cargas en tensión uniaxial a diferentes porcentajes de deformación, en la zona superelástica del material. El programa sigue el siguiente protocolo:

1. Carga en tensión hasta el porcentaje de deformación establecido (Adquisición de valores de carga y esfuerzo)
2. Descarga en tensión hasta una carga de 10 N (Captura de valores de deformación y alargamiento).
3. Carga en tensión hasta el siguiente porcentaje de deformación establecido y captura de los datos de carga y esfuerzo en cada punto.
4. Descarga hasta 10 N y adquisición de los valores de deformación y alargamiento en el punto.

5. El procedimiento continúa hasta concluir con los porcentajes de deformación establecidos en la tabla 2.4, para las dos temperaturas de trabajo.

❖ PROGRAMA III. (Porcentajes de deformación 2%, 6%, 7.5%, $N_f = 1$ hasta 100). Ensayos en tensión uniaxial en carga/descarga a diferentes números de ciclos y porcentajes de deformación, en la zona superelástica del material. El programa sigue el siguiente protocolo:

1. Carga en tensión hasta el porcentaje de deformación establecido (Adquisición de valores de carga y esfuerzo)
2. Descarga en tensión hasta una carga de 10 N (Captura de valores de deformación y alargamiento).
3. Repetición del numeral 1 y 2 hasta completar 100 ciclos.
4. Cambio de microtubo y se repite los numerales 1, 2 y 3 hasta el siguiente porcentaje de deformación establecido en la tabla 2.4, y el procedimiento se repite para las dos temperaturas de trabajo.

Capítulo 3

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS EN TRACCIÓN.

3.1. Caracterización del material

3.1.1. Determinación de la composición química

Los resultados de composición química de la aleación se determinaron por la técnica de XFR y EDS, los cuales se presentan en la tabla N° 5 estableciendo que la relación Ni/Ti corresponde a una aleación cuasi-equiatómica. Las figuras N° 32 y N° 33 presentan los espectrogramas obtenidos para las técnicas EDS y XFR respectivamente.

Figura N° 32. Espectrogramas obtenido por EDS

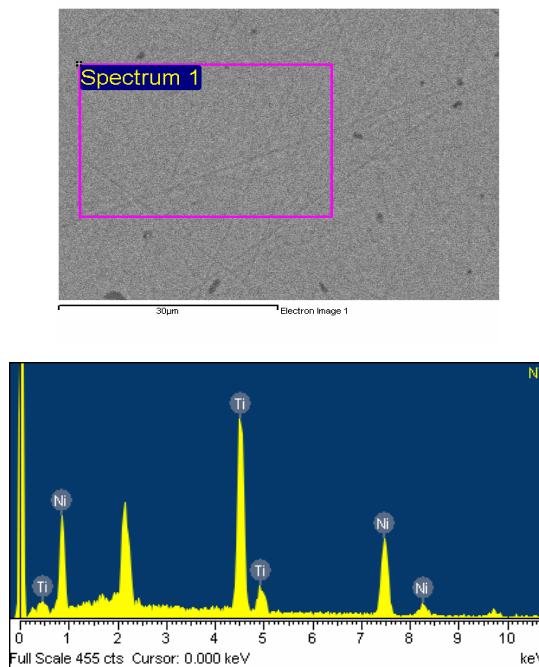


Figura N° 33. Espectrograma obtenido por XFR

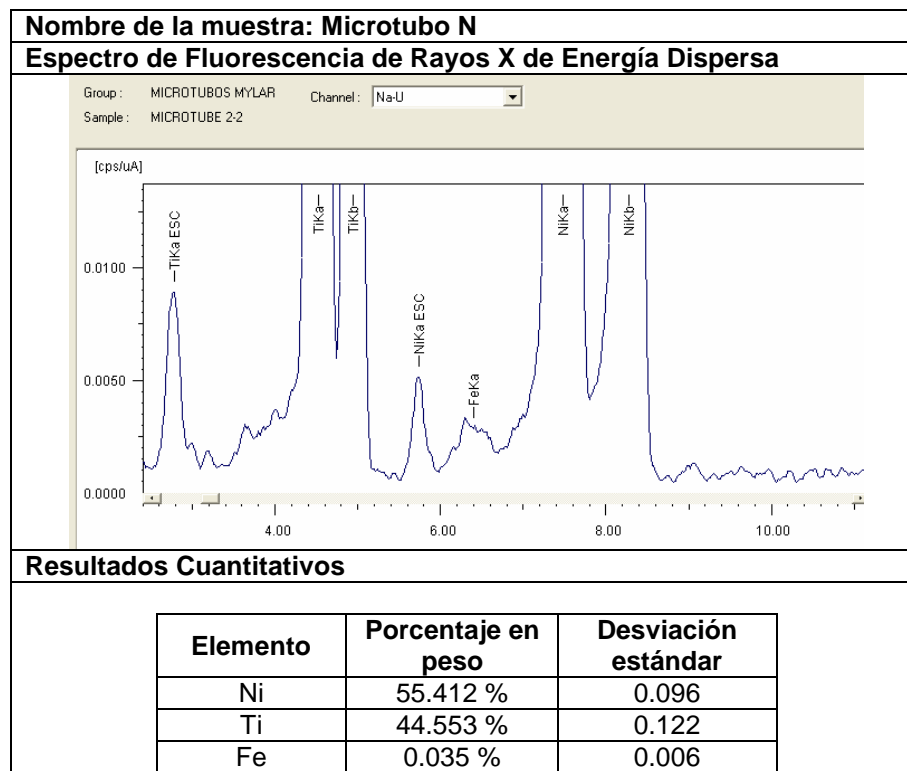


Tabla N° 5. Composición química de los microtubos Ni – Ti

| ENSAYO | ELEMENTO (% wt) | | | | | |
|--------------|-----------------|---------|----------|---------|---------|----------|
| | Ni | Ti | Fe (máx) | H (máx) | C (máx) | Cu (máx) |
| NORMA | 54,5 - 57 | Balance | 0,050 | 0,005 | 0,050 | 0,010 |
| XFR | 55,41 | 44,55 | 0,035 | NR/ND | NR/ND | NR/ND |
| EDS | 55,02 | 44,98 | NR/ND | NR/ND | NR/ND | NR/ND |

3.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido –DSC.

Mediante la calorimetría diferencial de barrido –DSC [8] se determinaron las temperaturas de transformación M_s , M_f , M_p , A_s , A_f y A_p de la aleación Ni-Ti. En esta curva se puede establecer cual es la trayectoria de la transformación austenita-martensita (Figura N° 34), y cuales son las temperaturas de las transformaciones (Ver tabla N°6).

Figura N° 34. Termograma por calorimetría diferencial de barrido – DSC

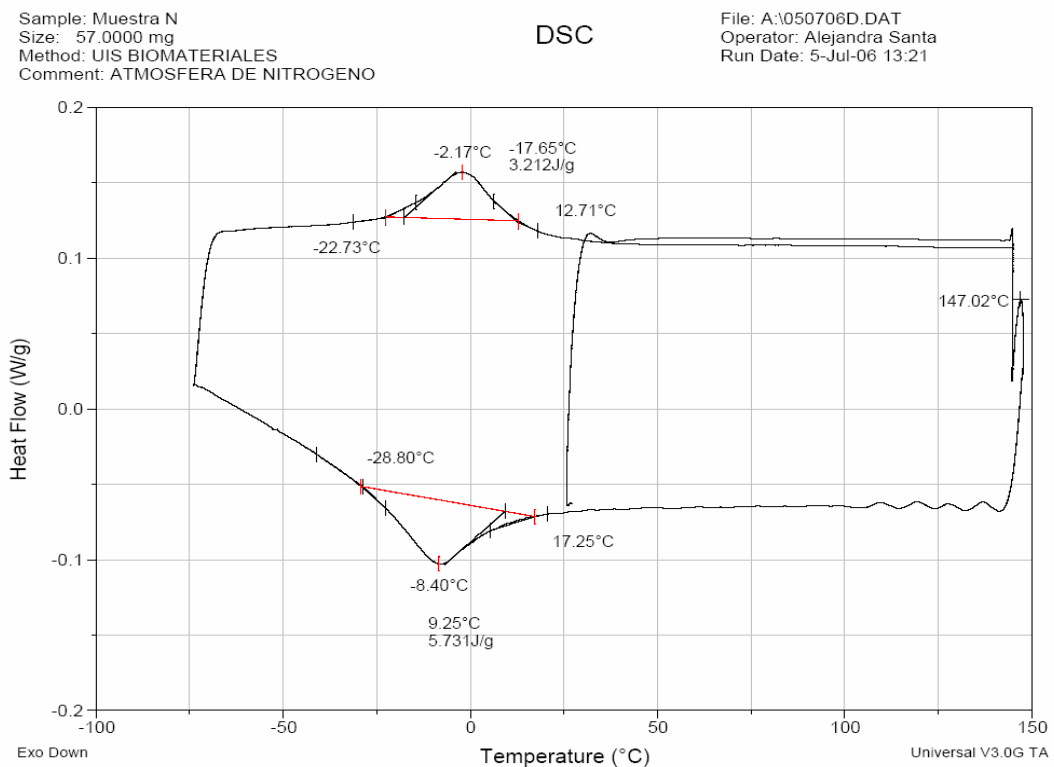


Tabla N° 6. Temperaturas de transformación de fase de microtubos Ni – Ti

| Condición | Temperaturas de transformación °C | | | | | |
|-------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|
| | M_s | M_f | M_p | A_s | A_f | A_p |
| NDC | - | - | - | - | <15 | - |
| Determinado | 12.71 | -22.73 | -2.17 | -28.80 | 17.25 | -8.40 |

3.1.3. Caracterización microestructural por microscopía óptica (MO)

El análisis microestructural del material original (antes de los ensayos de tensión uniaxial) se realizó mediante microscopía óptica. Como se confirma en el análisis por DSC la fase presente a temperatura ambiente es austenita.

Figura N° 35. Sección transversal. Microestructura general de la aleación Ni-Ti.
Ataque 25% HF, 25% HNO₃, 50% H₂O. 100X

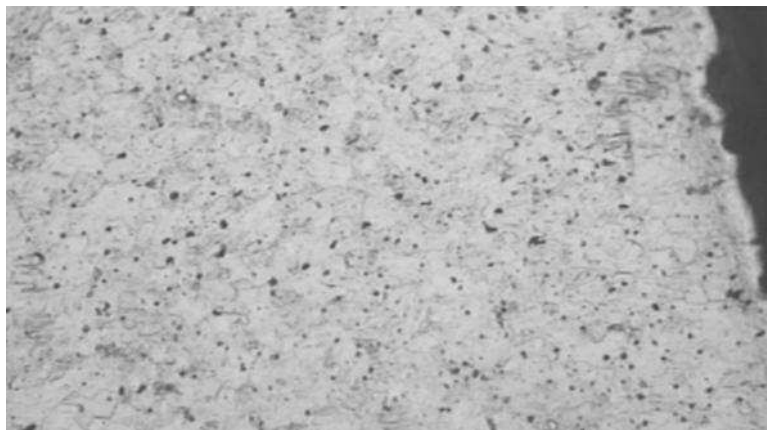
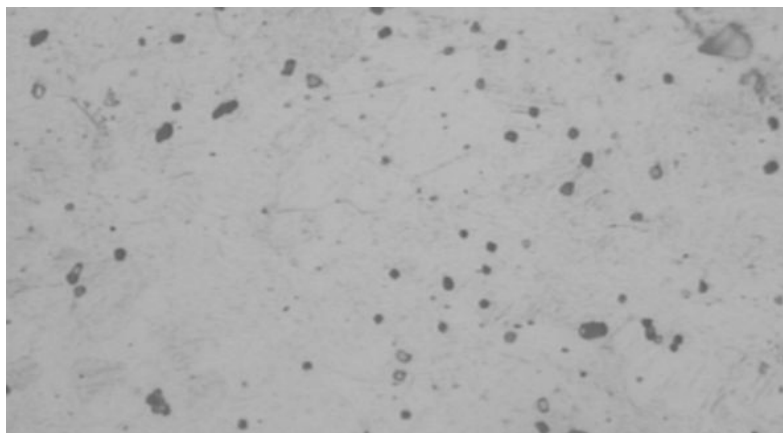
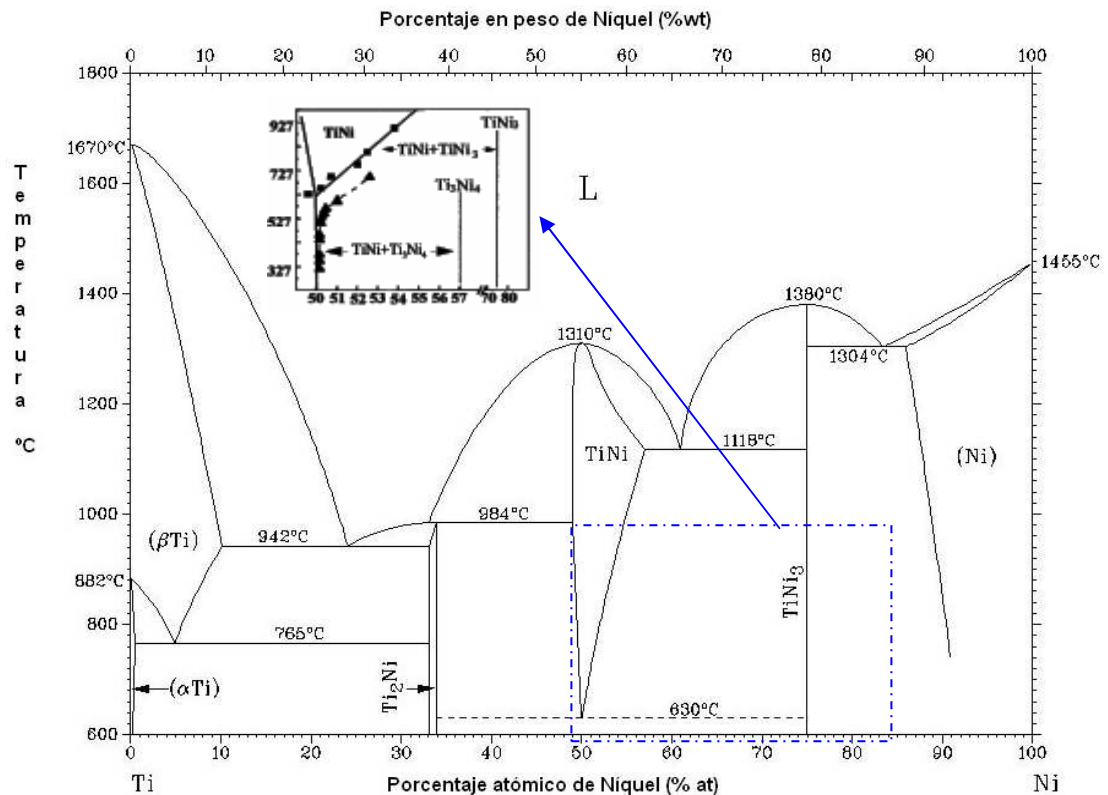


Figura N° 36. Sección transversal. Precipitados de Ti₃Ni₄.
Ataque 25% HF, 25% HNO₃, 50% H₂O. 500X.



Así mismo, se observa pequeñas partículas redondeadas de color negro distribuidas en la matriz, los cuales probablemente corresponden a precipitados de TiNi , Ti_3Ni_4 (Ver Figura N° 35, 36) e inclusiones de TiC ²⁰ que aparecen del proceso de fabricación [26, 47, 58, 59]. La ampliación de la región equiatómica del diagrama Ni-Ti (Figura N° 37) nos permite ver que los precipitados que se pueden encontrar para el rango de composición química determinado son del tipo TiNi + Ti_3Ni_4 .

Figura N° 37. Diagrama de fases para la aleación Ni-Ti



Fuente: Otsuka and Ren [60]. Adaptación: El autor

²⁰ Determinados mediante EDS en el trabajo de grado titulado “Caracterización de una aleación con memoria de forma níquel-titanio utilizada para la fabricación de micro-tubos empleados en operaciones cardiovasculares” Autores: Ochoa, N et al.

3.1.4. Ensayo de microdureza.

Los valores de microdureza Vickers corresponden a un material dúctil. Comparativamente con la escala Rockwell C se ubican en un rango comprendido entre 26 a 28 HRC.

Patrón: 749 -850 Hv

Calibración: 812,5 Hv

Carga: 200 g

Tabla N° 7. Microdureza de la aleación Ni – Ti S508

| ITEM | d (μm) +/- 0,7 (μm) | Hv +/- 10,5 | HRC +/- 1,5 |
|-----------------|---|--------------|-------------|
| 1 | 36,5 | 278,5 | 26,8 |
| 2 | 36,5 | 278,5 | 26,8 |
| 3 | 36,5 | 278,5 | 26,8 |
| 4 | 37 | 271 | 25,8 |
| 5 | 36 | 286,5 | 28 |
| 6 | 37 | 271 | 25,8 |
| PROMEDIO | 36,58 | 277,3 | 26,7 |

3.2. Ensayos en tracción

De acuerdo con la metodología planteada en el capítulo 2, en esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos para microtubos de la aleación policristalina de Ni-Ti (50,8 %at). Los ensayos se han distribuido en 3 programas:

- PI: Programa en tracción hasta fractura
- PII: Programa en carga/descarga en tensión uniaxial a diferentes porcentajes de deformación en la zona superelástica.
- PIII: Programa en carga/descarga en tensión uniaxial a diferente número de ciclos y un porcentaje específico de deformación en la zona superelástica.



En cada una de los programas se valora la respuesta del material a diferentes condiciones de deformación en tensión uniaxial, y se establece su respuesta macroscópica en relación con las transformaciones microestructurales de la aleación. Para registrar la formación de bandas en la superficie del material se utilizó el microscopio óptico cofocal Hirox 3-D de alta resolución.

3.2.1. Procedimiento experimental para ensayos en tracción

La superficie de los microtubos fue preparada mecánicamente utilizando diferentes grados de lijas y abrasivo de diamante hasta alcanzar una rugosidad de 0,1 +/- 0,02 micras. Los ensayos a temperatura ambiente se realizaron al aire, mientras que a 37 °C se utilizó la solución de Hank [49].

El efecto de la velocidad de ensayo y de la velocidad de deformación del material sobre los resultados de tensión de láminas, alambres y microtubos ha sido estudiado por Tobushi [79], Ryklina [68], Dolce y Cardone [18], Ng y Sun [58] quienes encontraron que velocidades superiores a 0,5 mm/min producen autocalentamiento y cambios de la curva, lo que determina que la transformación martensítica no se presenta a un esfuerzo aproximadamente constante.

Para reducir el efecto por autocalentamiento del material, todos los ensayos se realizaron a una baja velocidad de desplazamiento de cabezal igual a 0,2 mm/min [37, 58, 69, 70, 73], con una velocidad de deformación nominal del material de $5,4 * 10^{-5} s^{-1}$. La dirección de aplicación de la carga fue alineada con el eje vertical del tubo para evitar inducir momentos en flexión utilizando mordazas centradas con el eje de la maquina.

Para el programa I la transformación de fase $A \rightarrow M$ es inducida mediante la aplicación de una carga monotónica en tensión uniaxial. En el caso de los programas II y III, la transformación de fase $A \rightarrow M \rightarrow A$ es inducida por esfuerzos

en carga/descarga mediante un desplazamiento controlado en tensión uniaxial, alcanzando una frecuencia de ensayo de 0,03 Hz.

3.2.2. Resultados ensayo en tracción Uniaxial

Para los procesos de carga en tensión uniaxial realizados a 23 °C y 37 °C, para explicar el comportamiento y los cambios que suceden durante la aplicación de la carga; las curvas obtenidas fueron diferenciadas en 4 zonas (I, II, III, IV), (Ver Figuras N° 38 y N° 39) [23, 41, 43].

En las gráficas, el tramo **OA** corresponde a la deformación elástica de la Austenita. El punto **A** marca el comienzo de la formación de las primeras placas de la martensita inducida por tensión. En el punto **B** concluye la transformación martensítica.

La región **AB** refleja la meseta donde se da la transformación Austenita-Martensita mediante un mecanismo de maclado. Si se continua aumentando la tensión (punto **B**) el material con una estructura totalmente martensítica puede ser deformada elásticamente (tramo **BC**).

Si se sigue aplicando tensión se alcanza el punto **C** (límite elástico de la martensita), y el material en estado martensítico comienza a deformarse plásticamente hasta que se produce la rotura en **E**. En **D** se alcanza la carga máxima que el material puede soportar.

En las tablas 8 y 9 se resumen los valores de deformación que el material alcanza durante la aplicación de una carga uniaxial y se determina cual es el tipo de deformación o mecanismo que se presenta para cada región o tramo de la curva.

Figura N° 38. Curva Esfuerzo Vs. Deformación en tracción a 23 °C

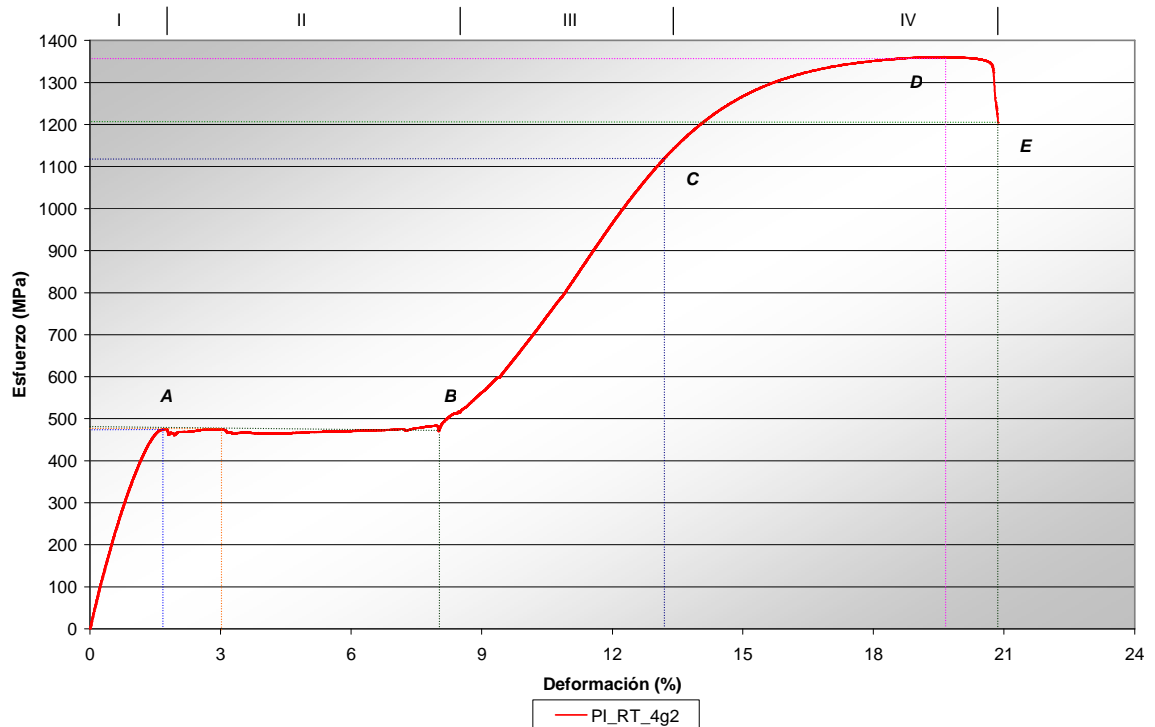


Tabla N° 8. Zonas y tipo de transformación para ensayos en tensión a 23 °C

| Descripción de las transformaciones A→M a 23 °C | | |
|---|----------------|---|
| Región | ϵ (%) | Tipo de transformación |
| I | 0 ~1,75 | Deformación elástica de la austenita |
| II | 1,75 ~8 | Zona de transformación de A → M (Maclado) |
| III | 8 ~ 13,3 | Deformación elástica de la martensita |
| IV | 13,3 ~ 20,9 | Deformación plástica (Deslizamiento) |

Para los ensayos a 37 °C, los puntos de cambio y transformación siguen la misma secuencia que para 23 °C, con la diferencia que sus valores de esfuerzo se incrementan por efecto de la temperatura (Figura N° 39, y tabla 10) [47, 49, 60].

Figura N° 39. Curva Esfuerzo Vs. Deformación en tracción a 37 °C

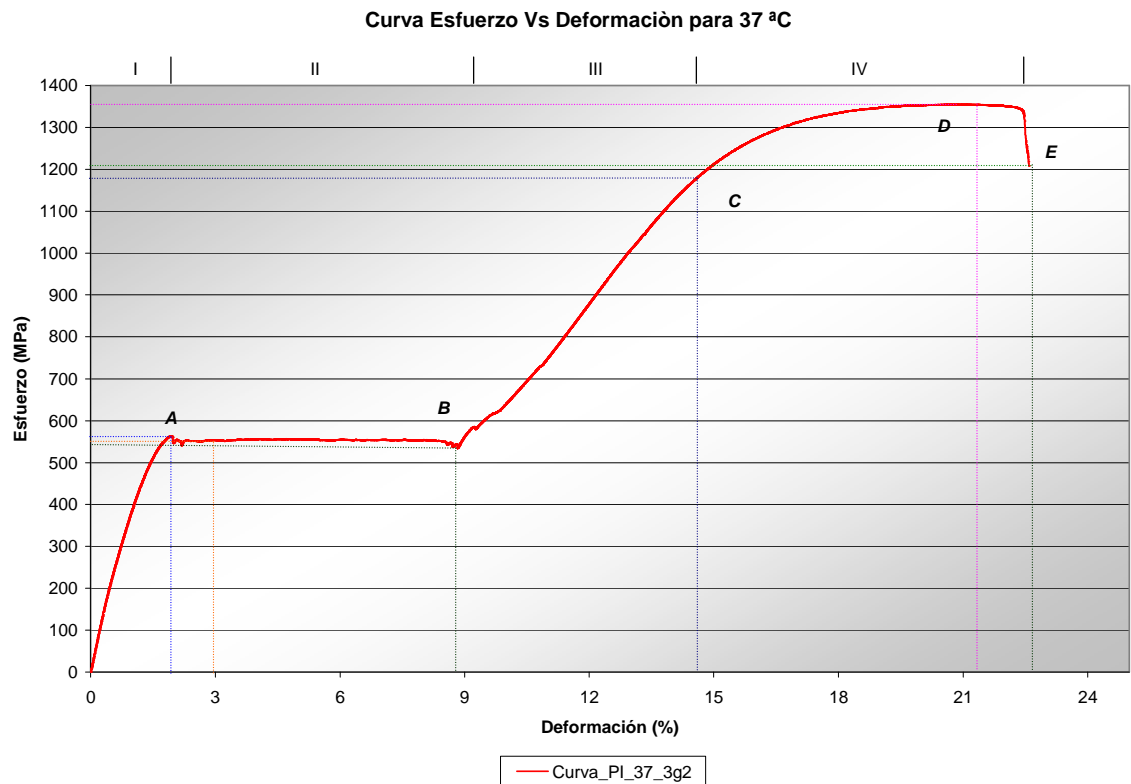


Tabla N° 9. Zonas y tipo de transformación para ensayos en tensión a 37 °C

| Descripción de las transformaciones A→M a 37 °C | | |
|---|----------------|---|
| Región | ϵ (%) | Tipo de transformación |
| I | 0 ~ 2 | Deformación elástica de la austenita |
| II | 2 ~ 8,9 | Zona de transformación de A → M (Maclado) |
| III | 8,9 ~ 14,7 | Deformación elástica de la martensita |
| IV | 14,7 ~ 22,6 | Deformación plástica (Deslizamiento) |

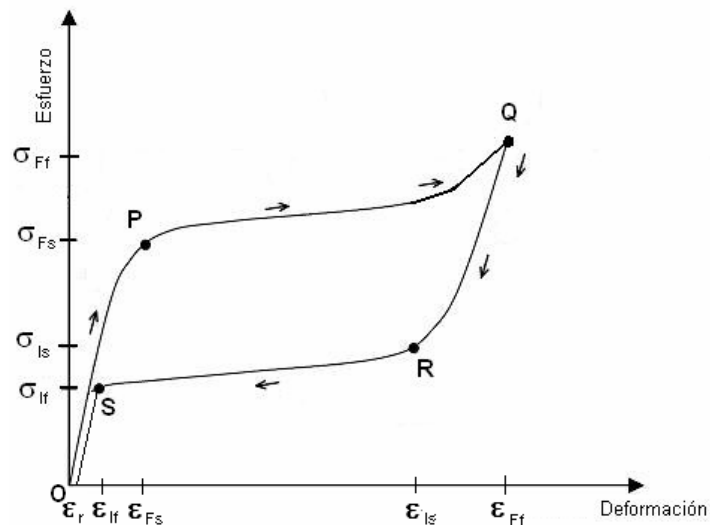
3.2.3. Resultados ensayo en tracción Uniaxial en carga/descarga

Para estudiar el efecto de la transformación martensítica, $A \rightarrow M \rightarrow A$ en la respuesta mecánica del Ni-Ti se realizaron ensayos en tensión uniaxial cargando y descargando el material dentro de la zona superelástica de la aleación a 23 °C y 37 °C.

El control de los ensayos fue por deformación y los porcentajes de deformación utilizados fueron 1%, 2%, 4%, 6%, 7,5% y 10% con el fin de evaluar la transformación en todo el campo superelástico.

En el esquema de la figura N° 40 se resumen los puntos críticos donde se presenta los cambios de la transformación martensítica inducida por esfuerzo en carga/descarga. El material inicialmente tiene una estructura Austenítica, punto **O**. El tramo **OP** corresponde a la deformación elástica de esta fase, **P** marca el comienzo de la transformación martensítica que va hasta el punto **Q**. En la región **PQ** el volumen de martensita transformada aumenta a medida que se incrementa el ciclo de deformación, variando la cantidad de deformación en el material.

Figura N° 40 Zonas críticas para la transformación martensítica



Si se elimina la tensión en el punto **Q**, el material comienza sufrir un proceso de recuperación en la zona **QR**; que corresponde a la recuperación elástica de la martensita mediante la activación de mecanismos de demaclado. Cuando se alcanza el punto **R** se inicia la transformación inversa, es decir, la martensita formada durante la aplicación de la carga regresa a la fase austenítica, concluyendo totalmente la transformación en el punto **S**.

En el tramo **SO** se produce la recuperación elástica de la austenita. ϵ_r corresponde a la deformación residual que permanece en el material debido a una transformación incompleta de la Martensita en Austenita.

Donde:

σ_{Fs} : Esfuerzo crítico para el inicio de la transformación A→M (**P**)

ϵ_{Fs} : Deformación para el inicio de la transformación A→M (**P**)

σ_{Ff} : Esfuerzo crítico de finalización de la transformación A→M (**Q**)

ϵ_{Ff} : Deformación de finalización de la transformación A→M (**Q**)

σ_{Is} : Esfuerzo crítico para el inicio de la transformación reversible M→A (**R**)

ϵ_{Is} : Deformación para el inicio de la transformación reversible M→A (**R**)

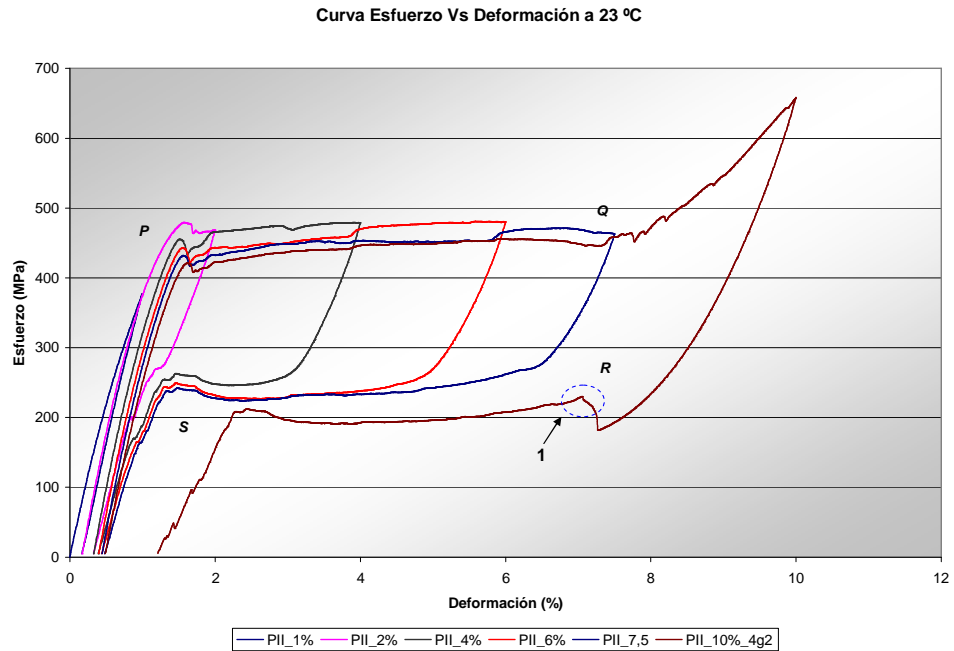
σ_{If} : Esfuerzo crítico de finalización de la transformación reversible M→A (**S**)

ϵ_{If} : Deformación de finalización de la transformación M→A (**S**)

ϵ_r : Deformación residual

En las tablas 10 y 11 se reúnen los valores de esfuerzo y deformación alcanzada en cada punto crítico enunciados anteriormente. Adicionalmente, para cada porcentaje de deformación aplicado se presenta la deformación residual para los procesos de carga/descarga en tensión (Ver figuras N° 41 y N° 42).

Figura N° 41. Curvas para tracción uniaxial en carga/descarga a 1%, 2%, 4%, 6%, 7,5% y 10% a 23 °C



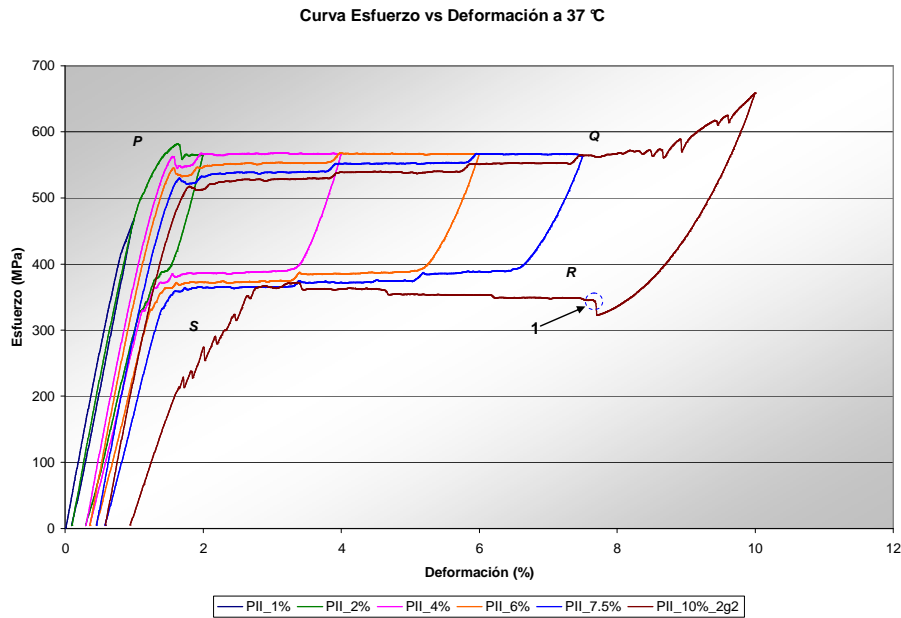
*1. Corresponde el punto de inicio de la transformación M→A para 10% de deformación

Tabla N° 10. Valores de esfuerzo y deformación residual para microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga

| % ϵ | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|--------------|-------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 2 | 478 | 1,63 | 466 | 2,04 | 270 | 1,22 | 266 | 1,16 | 0,32 |
| 4 | 452 | 1,56 | 475 | 3,99 | 298 | 2,60 | 259 | 1,42 | 0,39 |
| 6 | 438 | 1,61 | 477 | 5,99 | 260 | 4,87 | 246 | 1,42 | 0,44 |
| 7,5 | 430 | 1,60 | 460 | 7,55 | 238 | 6,40 | 239 | 1,43 | 0,48 |
| 10 | 418 | 1,66 | 654 | 9,99 | 227 | 6,98 | 206 | 2,25 | 1,21 |

*. Para un 1% de deformación, σ (Mpa) = 377 y % ϵ = 1,03. % ϵ_r = 0,16
 ‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

Figura N° 42. Curvas para tracción uniaxial en carga/descarga a 1%, 2%, 4%, 6%, 7,5% y 10% a 37 °C



*1. Corresponde al punto de inicio de la transformación M→A para un 10% de deformación

Tabla N° 11. Valores de esfuerzo y deformación residual para microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga

| % ε | Punto de transformación | | | | | | | | % ε _r |
|-----|-------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ _{Fs} MPa | % ε _{Fs} | σ _{Ff} MPa | % ε _{Ff} | σ _{Is} MPa | % ε _{Is} | σ _{If} MPa | % ε _{If} | |
| 2 | 533 | 1,66 | 523 | 2,0 | 361 | 1,5 | 351 | 1,33 | 0,30 |
| 4 | 519 | 1,60 | 522 | 4,03 | 363 | 3,3 | 354 | 1,54 | 0,35 |
| 6 | 502 | 1,59 | 526 | 6,0 | 362 | 5,2 | 335 | 1,43 | 0,45 |
| 7,5 | 488 | 1,66 | 521 | 7,51 | 362 | 6,5 | 325 | 1,52 | 0,58 |
| 10 | 477 | 1,80 | 605 | 10,01 | 299 | 7,7 | 334 | 2,75 | 0,94 |

†. Para un 1% de deformación, σ (Mpa) = 436 y % ε = 1. % ε_r = 0,10

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido



3.2.4. Resultados ensayo en tracción Uniaxial cíclica

Para estudiar el efecto de la transformación martensítica, $A \rightarrow M \rightarrow A$, el efecto producido por los ciclos aplicados, y la respuesta mecánica del Ni-Ti se realizaron ensayos en tensión uniaxial cargando y descargando el material dentro de la zona superelástica de la aleación a 23 °C y 37 °C.

El número máximo de ciclos aplicados fue $N_f=100$ en cada microtubo, lo cual ubica estos ensayos en el régimen de fatiga a bajo ciclo. El control en cada prueba es por deformación para cada uno de los 3 porcentajes seleccionados (2%, 6% y 7,5%), y la velocidad de desplazamiento seleccionada fue 0,2 mm/min, con una frecuencia de ensayo igual a 0,03 Hz.

El comportamiento de las curvas en este grupo de ensayos es similar al del programa II. Como se presenta en el esquema de la figura N° 40 los puntos P, Q, R y S establecen los puntos críticos de las transformaciones $A \rightarrow M \rightarrow A$ para un ciclo de carga/descarga, los cuales se relacionan en las tablas 12 a 17.

La fase inicial en el punto **O** es Austenita. A medida que se carga hasta llegar al punto **P** se presenta la deformación elástica de esta fase. A partir de **P** se inicia la transformación martensítica que llega hasta **Q**. Una vez se alcanza **Q** que corresponde a los puntos 2%, 6% y 7,5% de deformación seleccionados se descarga el material, dándose inicio a la recuperación elástica de la martensita transformada mediante un mecanismo de demaclado

Cuando alcanza el punto **R** comienza a iniciar la transformación de martensita en austenita que concluye totalmente en el punto **S**. En el tramo **SO** se produce la recuperación elástica de la austenita.

El valor de (ϵ_r) corresponde a la deformación residual que permanece en el material por una transformación incompleta de la Martensita en Austenita. El proceso descrito anteriormente se hará repetible durante el número de ciclos seleccionados que va hasta 100, y las transformaciones sucederán de la misma manera como fue enunciado para el primer ciclo, aunque los valores de esfuerzo y deformación pueden variar tal como se observa en la figuras N° 43 a N° 48.

En estas gráficas se puede observar diferencias en la respuesta que tiene el material por efecto de variables como la temperatura, el porcentaje de deformación y el número de ciclos aplicados.

Figura N° 43. Deformación 2 %. Número de ciclos (Nf= 1 a 100) a 23 °C

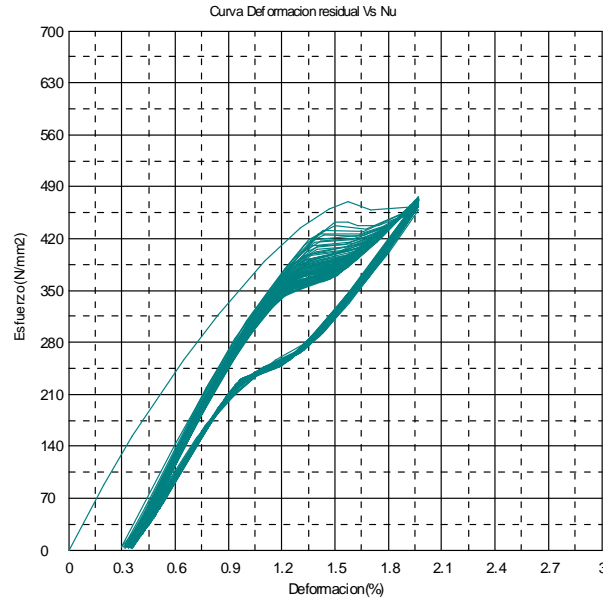


Tabla N° 12. Valores de esfuerzo y deformación para microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga a un 2% con Nf= 1 a 100

| Número de ciclos | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 1 | 471 | 1,57 | 464 | 1,97 | 262 | 1,22 | 258 | 1,17 | 0,31 |
| 10 | 414 | 1,40 | 467 | 1,97 | 267 | 1,29 | 257 | 1,19 | 0,332 |
| 20 | 395 | 1,35 | 470 | 1,97 | 263 | 1,27 | 254 | 1,18 | 0,348 |
| 30 | 383 | 1,33 | 472 | 1,97 | 259 | 1,25 | 251 | 1,15 | 0,350 |
| 40 | 375 | 1,32 | 474 | 1,97 | 258 | 1,24 | 245 | 1,07 | 0,351 |
| 50 | 370 | 1,30 | 474 | 1,97 | 254 | 1,21 | 242 | 1,06 | 0,353 |
| 60 | 365 | 1,28 | 474 | 1,97 | 252 | 1,20 | 241 | 1,05 | 0,355 |
| 70 | 359 | 1,26 | 474 | 1,97 | 252 | 1,20 | 241 | 1,05 | 0,357 |
| 80 | 357 | 1,26 | 474 | 1,97 | 250 | 1,19 | 241 | 1,05 | 0,357 |
| 90 | 355 | 1,26 | 476 | 1,97 | 249 | 1,19 | 241 | 1,05 | 0,358 |
| 100 | 354 | 1,26 | 477 | 1,97 | 267 | 1,16 | 241,5 | 1,01 | 0,359 |

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

Figura N° 44. Deformación 2 %. Número de ciclos (Nf= 1 a100) a 37 °C

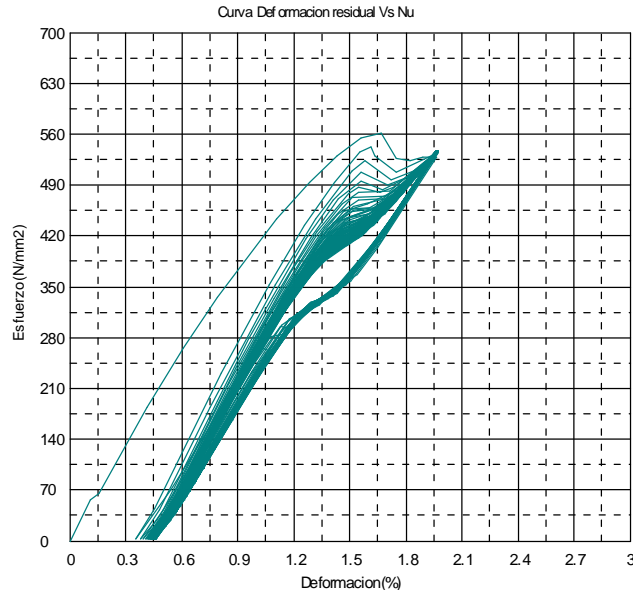


Tabla N° 13. Valores de esfuerzo y deformación para microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga a un 2% con Nf= 1 a 100

| Número de ciclos | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 1 | 563 | 1,67 | 530 | 1,97 | 358 | 1,50 | 349 | 1,42 | 0,35 |
| 10 | 467 | 1,53 | 537 | 1,97 | 338 | 1,40 | 329 | 1,29 | 0,43 |
| 20 | 444 | 1,50 | 538 | 1,97 | 334 | 1,36 | 330 | 1,29 | 0,44 |
| 30 | 432 | 1,48 | 539 | 1,97 | 332 | 1,35 | 329 | 1,29 | 0,45 |
| 40 | 425 | 1,47 | 539 | 1,97 | 332 | 1,35 | 328 | 1,29 | 0,445 |
| 50 | 421 | 1,47 | 539 | 1,97 | 331 | 1,34 | 327 | 1,29 | 0,447 |
| 60 | 417 | 1,46 | 539 | 1,97 | 331 | 1,34 | 327 | 1,29 | 0,448 |
| 70 | 414 | 1,46 | 539 | 1,97 | 330 | 1,33 | 327 | 1,29 | 0,45 |
| 80 | 410 | 1,45 | 538 | 1,97 | 330 | 1,33 | 326 | 1,29 | 0,45 |
| 90 | 408 | 1,45 | 538 | 1,97 | 328 | 1,33 | 325 | 1,29 | 0,45 |
| 100 | 405 | 1,45 | 538 | 1,97 | 327 | 1,33 | 324 | 1,29 | 0,46 |

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

Figura N° 45. Deformación 6%. Número de ciclos (Nf= 100) a 23 °C

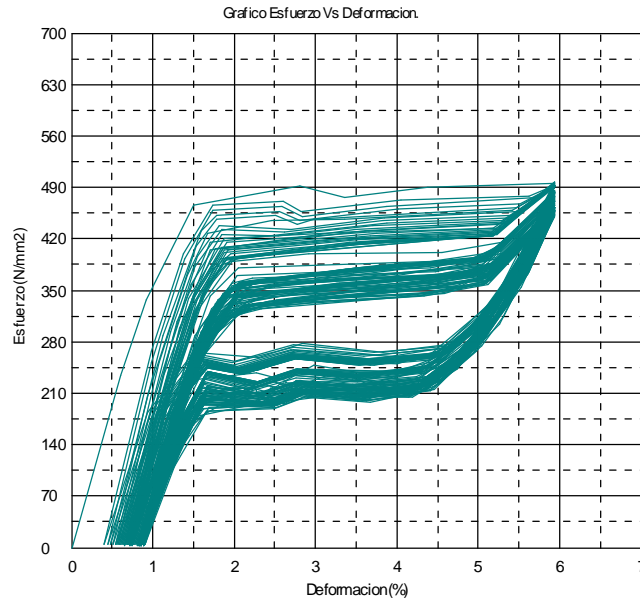


Tabla N° 14. Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga a un 6% c on Nf= 100

| Número de ciclos | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 1 | 465 | 1,71 | 471 | 5,93 | 266 | 4,77 | 254 | 1,53 | 0,41 |
| 10 | 406 | 1,84 | 469 | 5,93 | 251 | 4,54 | 241 | 1,61 | 0,61 |
| 20 | 382 | 1,93 | 468 | 5,93 | 249 | 4,52 | 235 | 1,66 | 0,71 |
| 30 | 362 | 2,05 | 449 | 5,93 | 223 | 4,39 | 207 | 1,54 | 0,79 |
| 40 | 358 | 2,02 | 430 | 5,93 | 200 | 4,30 | 190 | 1,58 | 0,84 |
| 50 | 347 | 1,96 | 447 | 5,93 | 219 | 4,37 | 212 | 1,63 | 0,84 |
| 60 | 335 | 1,92 | 456 | 5,93 | 232 | 4,36 | 226 | 1,66 | 0,85 |
| 70 | 334 | 1,91 | 462 | 5,93 | 234 | 4,34 | 229 | 1,67 | 0,85 |
| 80 | 325 | 1,98 | 432 | 5,93 | 216 | 4,23 | 184 | 1,63 | 0,89 |
| 90 | 320 | 2 | 440 | 5,93 | 199 | 4,23 | 189 | 1,63 | 0,89 |
| 100 | 316 | 1,95 | 455 | 5,93 | 221 | 4,23 | 211 | 1,61 | 0,89 |

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

Figura N° 46. Deformación 6%. Número de ciclos (Nf= 100) a 37 °C

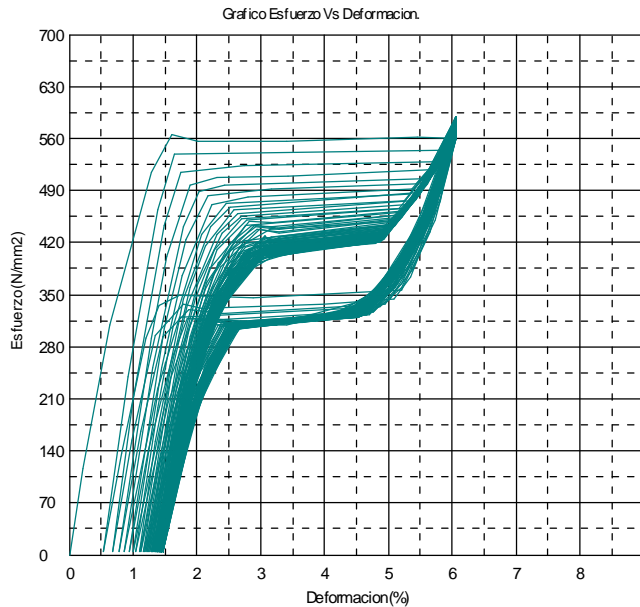


Tabla N° 15. Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga a un 6% c on Nf= 100

| Número de ciclos | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 1 | 562 | 1,60 | 556 | 6,06 | 359 | 5,27 | 342 | 1,54 | 0,54 |
| 10 | 461 | 2,58 | 558 | 6,06 | 324 | 4,70 | 319 | 2,20 | 1,16 |
| 20 | 436 | 2,91 | 561 | 6,06 | 322 | 4,60 | 311 | 2,46 | 1,32 |
| 30 | 426 | 3,02 | 566 | 6,06 | 322 | 4,53 | 310 | 2,55 | 1,37 |
| 40 | 420 | 3,09 | 572 | 6,06 | 327 | 4,56 | 310 | 2,59 | 1,41 |
| 50 | 415 | 3,09 | 575 | 6,06 | 332 | 4,62 | 311 | 2,61 | 1,42 |
| 60 | 411 | 3,08 | 577 | 6,06 | 332 | 4,57 | 308 | 2,62 | 1,44 |
| 70 | 407 | 3,07 | 579 | 6,06 | 334 | 4,64 | 308 | 2,64 | 1,45 |
| 80 | 404 | 3,09 | 581 | 6,06 | 336 | 4,67 | 309 | 2,64 | 1,45 |
| 90 | 404 | 3,05 | 584 | 6,06 | 336 | 4,61 | 310 | 2,65 | 1,46 |
| 100 | 404 | 3,06 | 587 | 6,06 | 339 | 4,66 | 310 | 2,65 | 1,46 |

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

Figura N° 47 Deformación 7.5% Número de ciclos (Nf= 100) a 23 °C

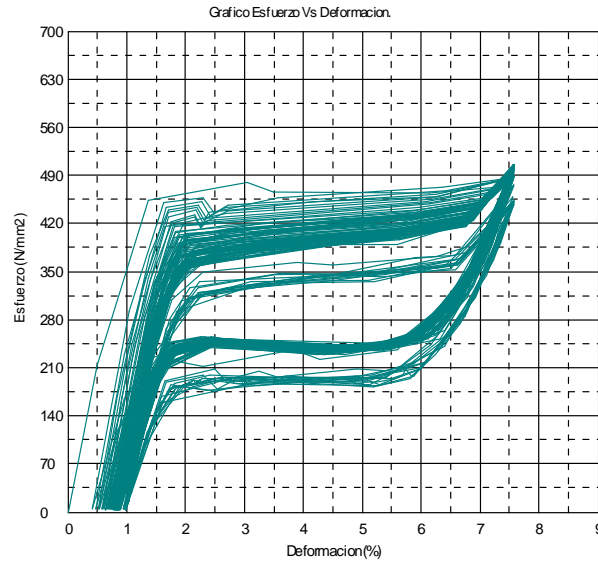


Tabla N° 16. Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 23 °C en carga/descarga a un 7.5% con Nf= 100

| Número de ciclos | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 1 | 451 | 1,57 | 451 | 7,57 | 227 | 6,02 | 235 | 1,6 | 0,41 |
| 10 | 402 | 1,87 | 465 | 7,57 | 232 | 5,79 | 235 | 1,79 | 0,66 |
| 20 | 384 | 1,96 | 470 | 7,57 | 235 | 5,70 | 234 | 1,89 | 0,75 |
| 30 | 374 | 1,99 | 475 | 7,57 | 242 | 5,83 | 240 | 2,06 | 0,79 |
| 40 | 364 | 2,03 | 476 | 7,57 | 238 | 5,77 | 237 | 2,11 | 0,82 |
| 50 | 355 | 2,04 | 476 | 7,57 | 236 | 5,79 | 227 | 1,88 | 0,84 |
| 60 | 352 | 2,04 | 479 | 7,57 | 236 | 5,68 | 230 | 1,92 | 0,85 |
| 70 | 349 | 2,04 | 480 | 7,57 | 237 | 5,70 | 227 | 1,90 | 0,86 |
| 80 | 343 | 2,05 | 480 | 7,57 | 235 | 5,80 | 223 | 1,92 | 0,87 |
| 90 | 305 | 2,08 | 482 | 7,57 | 234 | 5,79 | 222 | 1,80 | 0,90 |
| 100 | 247 | 2,05 | 482 | 7,57 | 234 | 5,85 | 235 | 1,83 | 0,91 |

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

Figura N° 48. Deformación 7.5% Número de ciclos (Nf= 100) a 37 °C

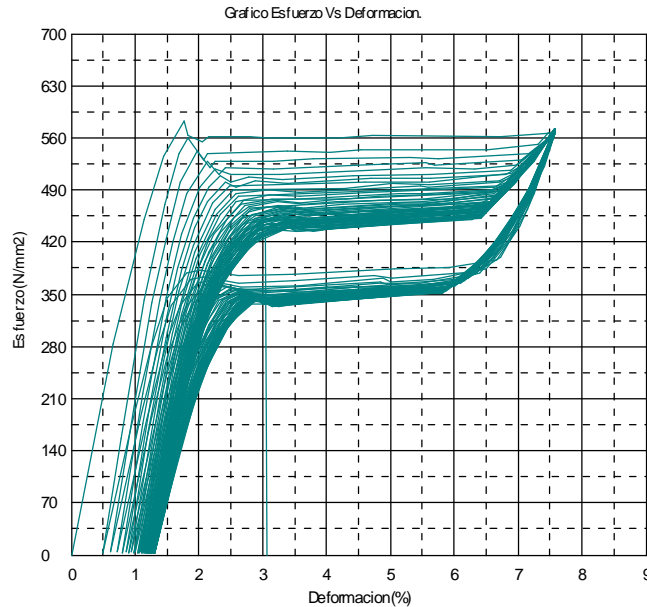


Tabla N° 17. Valores de esfuerzo y deformación residual para los microtubos de Ni-Ti ensayados a 37 °C en carga/descarga a un 7.5% con Nf= 100

| Número de ciclos | Punto de transformación | | | | | | | | % ϵ_r |
|------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| | P | | Q | | R | | S | | |
| | σ_{Fs} MPa | % ϵ_{Fs} | σ_{Ff} MPa | % ϵ_{Ff} | σ_{Is} MPa | % ϵ_{Is} | σ_{If} MPa | % ϵ_{If} | |
| 1 | 585 | 1,76 | 569 | 7,57 | 400 | 6,69 | 382 | 1,82 | 0,59 |
| 10 | 486 | 2,54 | 569 | 7,57 | 365 | 5,99 | 357 | 2,44 | 1,0 |
| 20 | 461 | 2,81 | 569 | 7,57 | 362 | 5,93 | 353 | 2,67 | 1,168 |
| 30 | 448 | 2,88 | 571 | 7,57 | 360 | 5,89 | 350 | 2,75 | 1,227 |
| 40 | 446 | 3,0 | 574 | 7,58 | 359 | 5,84 | 350 | 2,79 | 1,261 |
| 50 | 439 | 3,0 | 573 | 7,58 | 357 | 5,84 | 346 | 2,83 | 1,288 |
| 60 | 437 | 3,11 | 573 | 7,57 | 356 | 5,88 | 346 | 2,82 | 1,291 |
| 70 | 435 | 3,18 | 573 | 7,57 | 356 | 5,86 | 346 | 2,83 | 1,312 |
| 80 | 433 | 3,19 | 574 | 7,57 | 357 | 5,87 | 345 | 2,85 | 1,326 |
| 90 | 431 | 3,18 | 573 | 7,57 | 358 | 5,89 | 344 | 2,87 | 1,334 |
| 100 | 429 | 3,18 | 574 | 7,57 | 359 | 5,88 | 345 | 2,88 | 1,342 |

‡ La precisión en la medida del esfuerzo y la deformación es igual a +/- 1% del valor medido

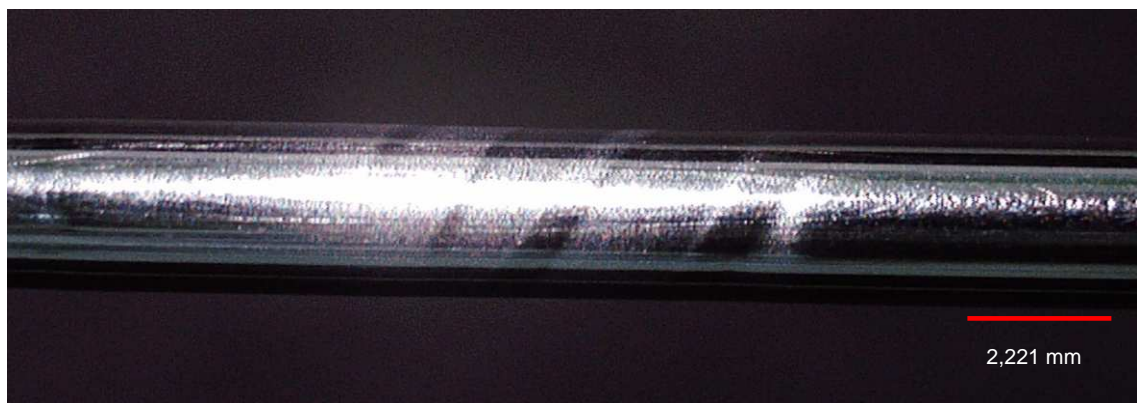
3.2.5. Morfología de las bandas de maclado

Para observar la morfología y propagación macroscópica de las bandas de martensita en la superficie de los microtubos; estos fueron preparados hasta obtener una rugosidad superficial de $0,1 \mu\text{m} \pm 0,02 \mu\text{m}$. La formación y evolución de las bandas en la superficie del tubo durante la aplicación de cargas en tensión fue registrado mediante la utilización del microscopio óptico cofocal Hirox 3-D (Figura N°49 y N°50).

Figura N° 49. Nucleación y crecimiento de bandas de martensita



Figura N° 50. Nucleación de banda de martensita en forma helicoidal



Capítulo 4

4. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización del Material

Los resultados obtenidos para la caracterización de la aleación mediante las técnicas de XFR y EDS determinan que la aleación cumple con las especificaciones de la norma ASTM F 2063 (Ver tabla 18).

Tabla N° 18. Composición química de los microtubos Ni – Ti

| Elemento (% wt) | NORMA ASTM F- 2063 | SE508 NDC | ENSAYO XFR | ENSAYO EDS |
|----------------------------|-----------------------|--------------|---------------|---------------|
| Ni | 54,5 - 57 | 55,8 | 55,41 | 55,02 |
| Ti | Balance | 44,13 | 44,55 | 44,98 |
| Fe (máx.) | 0,050 | NR/ND | 0,035 | NR/ND |
| C (máx.) | 0,050 | 0,05 | NR/ND | NR/ND |
| Co (máx.) | 0,050 | NR/ND | NR/ND | NR/ND |
| Cu (máx.) | 0,010 | NR/ND | NR/ND | NR/ND |
| Cr (máx.) | 0,010 | NR/ND | NR/ND | NR/ND |
| H (máx.) | 0,005 | NR/ND | NR/ND | NR/ND |
| Nb (máx.) | 0,025 | NR/ND | NR/ND | NR/ND |
| Ni + O ₂ (máx.) | 0,050 | 0,02 | NR/ND | NR/ND |

Como la composición química es una de las variables que afecta las propiedades de esta aleación, la presencia de elementos como el hierro, cobalto y cromo son considerados precursores en la formación de la fase R, y el oxígeno, el nitrógeno y el carbono considerados como impurezas conducen a la formación de los compuestos $Ti_4Ni_2O_x$ y TiC_xNi_{1-x} .

En la evaluación composicional realizado por Ochoa, N et al [59]; por microanálisis determinaron que algunas partículas corresponden posiblemente a inclusiones no metálicas tales como carburos de titanio TiC [67], y que el carbono dentro de la matriz es una impureza producto del proceso de fabricación de la aleación por el método de fusión por inducción al vacío (VIM) [19, 35]. Sin embargo, para las partículas de menor tamaño no fue posible establecer la composición química.

Por la técnica de XFR se determinó la presencia de Fe (0.035%) pero su contenido esta dentro del rango de aceptación de la norma. En el caso de O₂, C, N las dos técnicas empleadas presentan limitantes, porque los elementos con número atómico menores a Z=6 no es posible determinarlos. Los elementos Cr, Co, Cu, Nb no se encontraron en la aleación.

Aunque los porcentajes de Ni están en el rango establecido por la norma, las variaciones de este elemento influyen un cambio en las temperaturas de transformación tanto para la fase martensítica como austenítica en la aleación. Esta establecido por diversos investigadores y fabricantes [19, 20, 22, 59, 61] que un incremento en el porcentaje de Ni ocasiona una disminución en las temperaturas M_s, M_f, A_s, A_f. En caso contrario, con la disminución en el porcentaje de níquel hay un aumento en las temperaturas de transformación (Ver Figura N° 51).

Al realizar la cuantificación de elementos en la aleación existe un volumen de interacción con la muestra que puede llegar a ser lo suficientemente grande como para alcanzar a cubrir parte de la matriz y no solo la región de interés. Este volumen de interacción depende directamente del voltaje de trabajo y del número atómico promedio de la muestra.

Por esta razón, las variaciones en el contenido de Ni y Ti en la aleación puede estar influenciado por errores de tipo experimental; que son inherentes al ensayo y



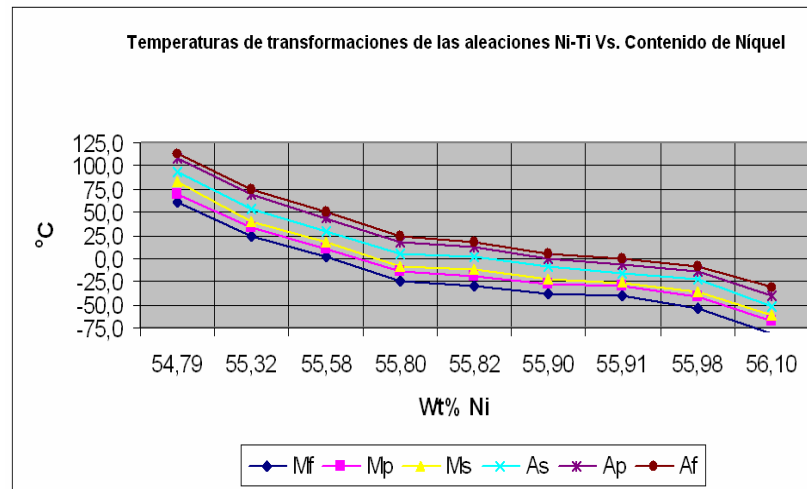
dependen del grado de dispersión del instrumento y la posibilidad de análisis de la técnica en si (0.1% Desviación estándar). Sin embargo, estas variaciones pueden considerarse aceptables en los resultados que ofrecen las técnicas XFR y EDS.

Respecto a los análisis microestructurales se estableció que el material esta compuesto por Austenita y pequeños precipitados dispersos en la matriz. Con base en la composición química de la aleación y los resultados obtenidos por DSC; la aleación esta enriquecida en níquel, lo cual la ubica en una zona en la que coexiste la fase TiNi y Ti_3Ni_4 , esto lleva a considerar que las pequeñas partículas redondeadas de color negro distribuidas en la matriz corresponderían a precipitados de Ti_3Ni_4 dada su forma y coloración [26, 27, 38, 47, 59, 60].

Con base en los resultados obtenidos por DSC, la aleación tiene una A_f activa igual a 17,25 °C. Comparando los resultados obtenidos de las técnicas XFR, EDS y DSC, el aumento de A_f está muy relacionado con la dispersión o error experimental del ensayo y se considera aceptable su variación de ~3 °C. De otra parte, como las temperaturas a las cuales se realizaron los ensayos mecánicos son superiores a A_f , esto permite establecer que el material presenta un comportamiento superelástico tanto a temperatura ambiente como a la corporal.

Si bien la aleación de nitinol se caracteriza por una baja dureza y baja resistencia al desgaste en comparación con aleaciones como el acero inoxidable y las aleaciones base cobalto, su alto porcentaje de deformación recuperable y un valor alto del esfuerzo de fluencia de la martensita equilibran sus propiedades, especialmente aquellas con aplicaciones en el campo biomédico.

Figura N° 51. Temperaturas de transformación en función de la concentración relativa de Ni y Ti



Fuente: Tomado de <http://www.smart.tamu.edu>). Adaptación El autor

4.2. Curvas para tensión uniaxial

Las principales características de las curvas obtenidas en tensión hasta fractura para 23 °C y 37 °C son analizadas a continuación, e n donde se analizará su comportamiento superelástico y el efecto de la temperatura en la respuesta mecánica de la aleación.

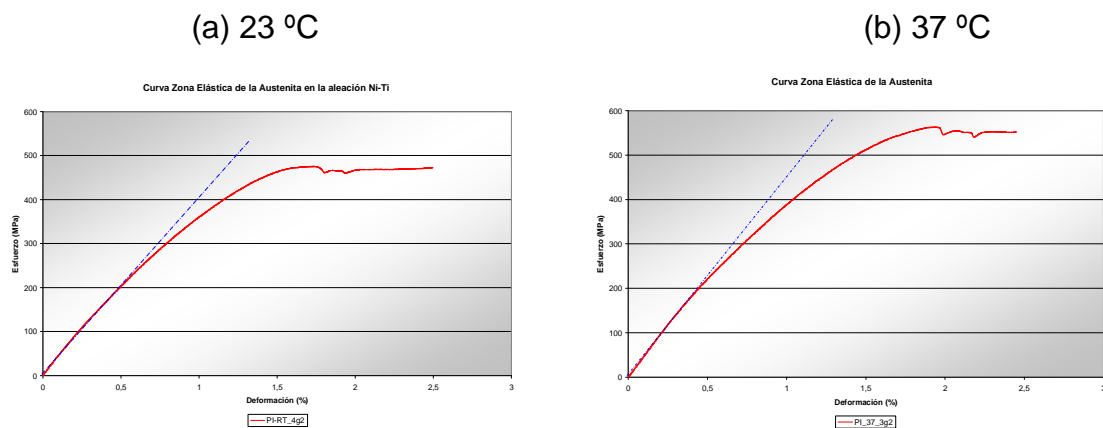
4.2.1. Comportamiento superelástico de la aleación Ni-Ti

El proceso de deformación está constituido por 4 estados donde diferentes comportamiento físicos del material pueden ser identificados de la curva esfuerzo-deformación delimitadas en las figura N° 38 y N° 39 (Capítulo 3). Inicia con una deformación elástica lineal de la austenita seguida de una transformación macroscópicamente homogénea de la austenita e identificada en la parte final de la zona I.

Sin embargo, dentro de la zona I es posible establecer 3 sub-zonas.

Una primer sub-zona que corresponde a la deformación elástica de la austenita. Una segunda sub-zona en la cual sigue aparentemente existiendo una deformación homogénea en el material, pero en realidad corresponde a una zona o región donde se presenta la incubación de variantes de martensita que termina con la formación de un pico y un rápido descenso en el valor del esfuerzo, que establece la formación de bandas dinámicas en la superficie del material (Ver figura N° 52) [23, 37, 58, 73].

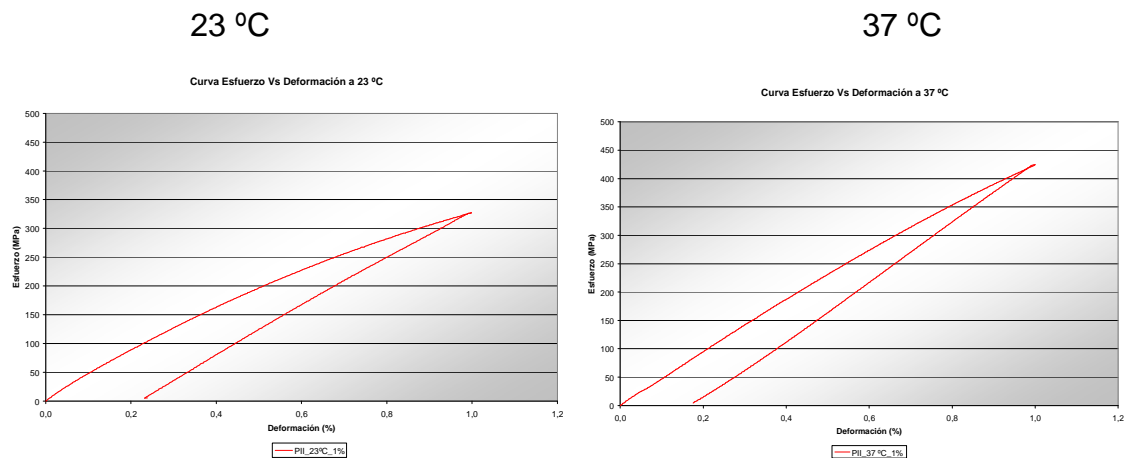
Figura N° 52. Sub-zonas dentro de la zona I en la curva σ Vs ϵ



Medido el módulo de Young de la Austenita en la parte lineal de la curva σ Vs ϵ se obtuvo un valor de 39GPa. Cuando el esfuerzo es superior a 200 MPa (~0,5 % deformación) se ingresa a la sub-zona 2 donde la curva comienza a desplazarse y presenta una desviación de la linealidad representado por la transición de la A \rightarrow M. En la figura N° 53 es posible observar como esta no linealidad influye en la formación de una pequeña histéresis con la correspondiente deformación residual producto de la transición A \rightarrow M.

En su trabajo con alambres Miyazaki [53] observó esta no linealidad y propone que el proceso inelástico debe su contribución a la formación de maclas microscópicas locales o deformaciones microscópicas locales producto de la concentración de esfuerzos. Análisis muy similar a lo planteado por Brinson [11] quien en su investigación con láminas y alambres encontró que a un 0,7% de la deformación aparecen las primeras placas de martensita en granos orientados en la dirección de la carga aplicada, que termina con la formación de una pequeña deformación plástica.

Figura N° 53. Histéresis formada en la zona elástica de la curva σ Vs ϵ



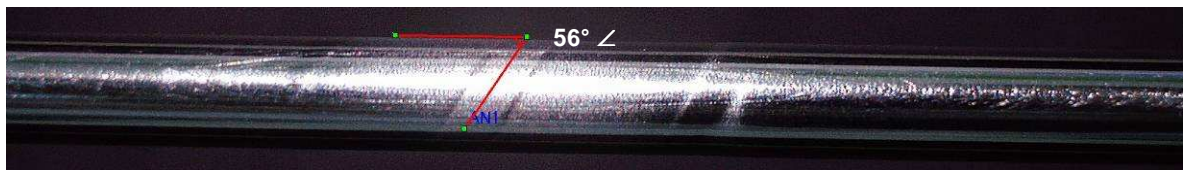
Liu [41, 42], Shaw and Kyriakides [69], Mcnaney [39], Li [37] y Feng [23] observaron la presencia de esta no linealidad en sus resultados experimentales con microtubos de Ni-Ti. En el caso de Mcnaney mediante DRX encontró pequeñas zonas de martensita (alrededor del ~1% en volumen) que están presentes en la microestructura de la aleación antes de los ensayos, lo cual determina una contribución a la formación de esfuerzos residuales por la transformación martensítica. Los resultados establecidos con nuestra investigación concuerdan con los reportados por los anteriores investigadores.

La caída abrupta del esfuerzo (stress drop) establece la finalización de la sub-zona 3 y el inicio de la Zona II. Esta caída en el esfuerzo está relacionada con la formación de las primeras bandas de martensita en la superficie del material y dan inicio a la transformación A→M (Ver Figura 54). Este crecimiento se da mediante un mecanismo de maclado caracterizado por la formación de una meseta que está asociada con las transformaciones martensíticas inducidas por esfuerzo, y termina con una caída del esfuerzo al final de la meseta; marcando claramente la transición de la zona II a la III.

Este crecimiento macroscópico de las bandas es dinámico e inestable y aparecen en sitios diferentes dependiendo de los defectos del material. Las primeras bandas son de tipo helicoidal y van creciendo a medida que se continúa aplicando la carga; al final de la transformación la banda que se forma es de tipo cilíndrico [23, 37, 58, 69].

La formación de las bandas (en nuestra investigación) se da inicialmente en la parte central tubo, debido al tipo de carga uniaxial y a la velocidad de desplazamiento utilizada, ya que un incremento de esta velocidad determina la formación de mayor número de bandas [58]. Además el ángulo de inclinación es igual a 56° , y posteriormente van creciendo en la medida que se incrementa el esfuerzo; y finaliza cuando la Austenita se transforma totalmente a Martensita entre un 8% a 9% de la deformación total. Este comportamiento es muy similar al obtenido por Li [37], Feng [23], Ng [58] y Mcnaney [49].

Figura N° 54. Formación de bandas en al superficie del microtubo





La zona III está comprendida entre el final de la meseta y la formación de una pendiente con un aparente segundo punto de fluencia. Esta zona corresponde a una deformación inelástica de la martensita mediante la reacomodación de otras variantes preferenciales. Si el material se descarga por debajo de este punto de fluencia se inicia la transformación de $M \rightarrow A$, con una desviación de la curva debido al carácter inelástico de la martensita formada.

A partir de este punto de fluencia se inicia la zona IV, y el material se deforma plásticamente hasta alcanzar un valor máximo de deformación. Porcentajes de deformación del 20% permiten afirmar que la aleación presenta un comportamiento dúctil.

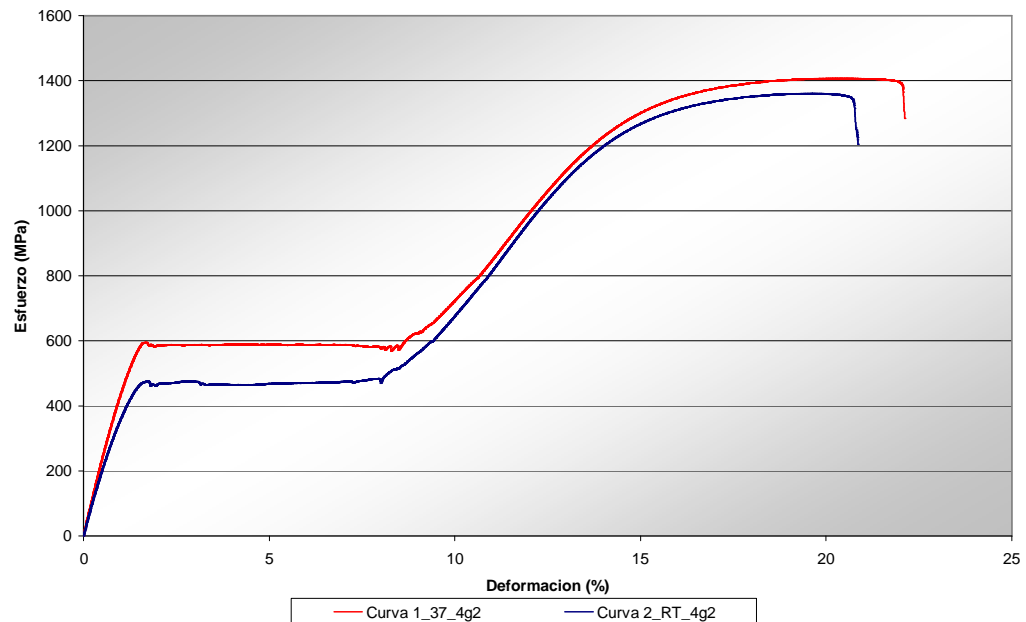
4.2.2. Efecto de la temperatura en la superelasticidad

Las aleaciones Ni-Ti presentan una fuerte dependencia de la temperatura que se representa en variaciones del esfuerzo en el inicio de las transformaciones $A \rightarrow M$ y obedecen a la relación de Clausius-Clapeyron [12, 52, 59].

De la figura N° 55 puede observarse que en nuestra investigación, el material presentó variaciones en el inicio y finalización de la transformación martensítica y variaciones en los porcentajes de deformación total. Generalmente con el aumento de la temperatura la cantidad de deformación que establece la longitud de la meseta en la gráfica σ Vs ϵ se reduce. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran un incremento de la longitud de la meseta

Una explicación a este fenómeno es que al final de la meseta durante los procesos de deformación, otras direcciones relativas a la textura del material pueden llevar a la reorientación y demaclado de otros tipos de orientaciones o variantes preferenciales dependiendo de la relación entre la textura y la dirección de corte de cada tipo de macla [43].

Figura N° 55. Efecto de la temperatura en la curvas σ Vs ϵ a 23 °C y 37 °C.



La modificación de la estructura cristalina por efecto de la formación de variantes de martensita, un pequeño incremento de la deformación y la creación de nuevos puntos de anclaje que aumenta el esfuerzo para una posterior deformación sugiere que el mecanismo puede ser diferente en cada región [41, 42, 44], con una contribución del tamaño de grano [11].

La tabla N° 20 resume los valores de esfuerzo y deformación determinados en tensión, donde se muestra un aumento de la resistencia mecánica para el inicio de la transformación martensítica y el porcentaje de deformación total con el aumento de la temperatura. Sin embargo, el esfuerzo crítico para la deformación plástica, la resistencia máxima no muestran una variación significativa entre 23 °C y 37°C.

En cuanto a los esfuerzos críticos para el inicio y finalización de la transformación martensítica, estos aumentaron en un 15,1% y 12% respectivamente, lo cual



muestra la susceptibilidad del material a cambiar con pequeñas variaciones en la temperatura, con lo cual se establece la siguiente relación donde:

$$\sigma_{A \rightarrow M (23^\circ C)} < \sigma_{A \rightarrow M (37^\circ C)}$$

Tabla N° 19. Valores de esfuerzo-deformación en tensión para microtubos de NiTi

(a) Valores de esfuerzo

| T (°C) | $\sigma_{A \rightarrow M}$ (MPa) | $\sigma_{\text{meseta 3\%}}$ (MPa) | $\sigma_{M_{\text{total 8\%}}}$ (MPa) | σ_{YM} (MPa) | σ_{Ultimo} (MPa) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------|-----------------------------------|
| 23 | 475 | 474 | 469 | 1130 | 1358 |
| 37 | 560 | 554 | 537 | 1188 | 1355 |
| Variación (%) | 15,1 | 14,4 | 12,6 | 4,8 | 0,3 |

(b) Valores de deformación

| T (°C) | $\epsilon_{A \rightarrow M}$ (%) | $\epsilon_{\text{meseta 3\%}}$ (%) | $\epsilon_{M_{\text{total}}}$ (%) | ϵ_{YM} (%) | ϵ_{Ultimo} (%) | ϵ_{total} (%) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 23 | 1,75 | 3 | 8 | 13,3 | 20 | 20,4 |
| 37 | 2 | 3 | 8,9 | 14,7 | 21,4 | 22,6 |
| Variación (%) | 12,5 | 0 | 10,1 | 9,5 | 5,7 | 7,5 |

El requerimiento de un mayor esfuerzo para el inicio de la transformación martensítica al aumentar la temperatura, indica que la fase de austenita es más estable a 37 °C porque se encuentra más retirada de la temperatura a la cual la martensita comienza a formarse (M_s).



Por lo tanto, para poder inducir martensita a temperaturas a las cuales es inestable, es necesario asistir una mayor demanda de energía de activación representada en la aplicación de esfuerzos cada vez más altos en la medida que se incrementa la temperatura.

En el caso del porcentaje de deformación para el inicio y el final de la transformación de la martensita la diferencia fue de un 12,5% y 10,1% cuando hay un incremento en la temperatura.

El aumento de la temperatura causa un aumento de la movilidad de las dislocaciones, activación de nuevos mecanismos de deformación e introducción de nuevos sistemas de deslizamiento, lo cual facilita la deformación del material viéndose reflejado en una disminución de la resistencia mecánica y un aumento de la deformación del material [55, 60].

Este aumento del porcentaje de deformación para el inicio y finalización de la transformación $A \rightarrow M$ es opuesto a lo planteado teóricamente, pero como se estableció anteriormente puede estar influenciado por nuevas variantes de martensita [42, 43]. Adicionalmente, existe una dependencia del material por efecto de la temperatura que es similar a lo planteado por varios autores, y que tienen correspondencia con la relación de Clausius –Clapeyron [54, 58, 68].

Otras consideraciones tienen que ver con la pérdida de la linealidad que puede relacionarse con la formación de fases intermedias durante la transformación martensítica; donde puede formarse una fase pre-martensítica denominada fase R [54, 58, 60].

Las investigaciones realizadas por Gall [25], Miyazaki [54, 55], Otsuka [60], Tirry [78], Condó [15]; plantean que la formación de la fase R tiene sus propias variantes que pueden activarse por aumento de la densidad de dislocaciones,

esfuerzos residuales, deformación plástica o transformaciones incompletas A→M que se presentan durante los procesos termomecánicos.

Sin embargo, los últimos estudios realizados por Zhang [84] con ayuda de microscopía electrónica de transmisión (TEM), muestran que la fase R es sensible a la dirección, el plano y el tipo del mecanismo de maclado cuando el material se somete a cargas en tensión.

Ng et al [58] concluyen en su investigación que la formación de la fase R se presenta antes de la transformación a Martensita y afecta la respuesta mecánica de la aleación; adicionalmente la curva cambia debido a que esta transformación puede ser evitada con un aumento de la temperatura. Estas conclusiones nos llevan a considerar que la no linealidad presente en la curva σ Vs ε en la zona I, podría ser también consecuencia de la presencia de la fase R.

Sin embargo, para confirmar esta hipótesis se requiere investigaciones mediante el uso de técnicas de difracción de rayos X en tiempo real que permita verificar cuales son las variantes que se activan para dar inicio a la transformación martensítica en esta región, idea muy similar a la planteado por Li [37] y Mcnaney [49].

4.3. Curvas en tensión uniaxial en carga/descarga para diferentes porcentajes de deformación.

El comportamiento mecánico del material obtenido mediante los ensayos establecidos con el programa II es muy similar en el tipo de las transformaciones martensíticas inducidas en carga con el programa I, con la diferencia que en este conjunto de ensayos hay un incremento gradual del porcentaje de la deformación a medida que se carga/descarga el material.



4.3.1. Comportamiento superelástico de la aleación Ni-Ti

Similar a lo explicado en el numeral 4.1.2.1, la fase inicial corresponde a austenita. A medida que se aumenta la carga se da comienzo a la deformación elástica lineal de la austenita. Cuando se acerca al punto **P** se genera martensita microscópica como resultado de la carga aplicada y se observa una no linealidad de la curva e inmediatamente se da inicio a la transformación martensítica con alguna deformación plástica que acompaña la transformación A→M.

A medida que se alcanza el punto **Q** una deformación plástica puede estar presente debido al acomodamiento de las variantes de martensita durante la transformación A→M. Como el punto **Q** varía dependiendo del porcentaje de deformación aplicado, el volumen de martensita transformada también cambia.

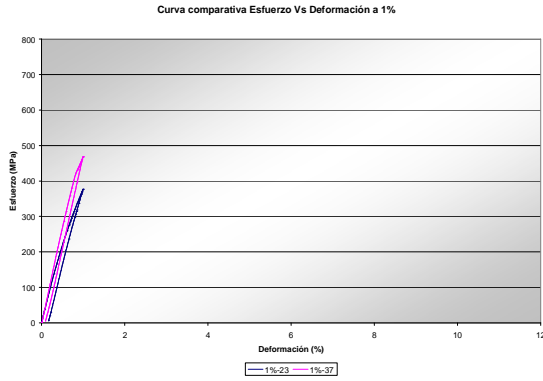
El segmento **QR** determina la recuperación elástica de la martensita formada, y a partir de **R** empieza la transformación reversible de martensita en austenita a un esfuerzo cuasi constante hasta **S**. De **S** al origen se presenta la recuperación elástica de la Austenita.

Las curvas N° 41 y N° 42 permiten observar el comportamiento de la aleación a medida que se incrementa el porcentaje de deformación, los cuales son detallados en la figura N° 56 para 23 °C y 37 °C durante los ensayos de carga/descarga en tensión.

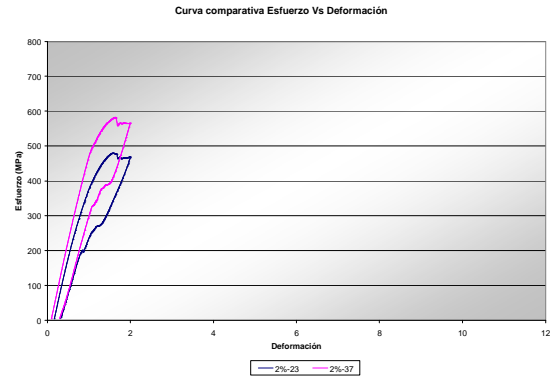
Analizando los puntos críticos de inflexión de la transformación martensítica, en el punto **P** que corresponde a σ_{Fs} que es el esfuerzo a partir del cual se da inicio a la transformación A→M, varía con cada nueva curva, esfuerzo que disminuye gradualmente con cada ciclo en carga/descarga.

Figura N° 56. Curvas comparativas de tracción en carga/descarga a 23 °C y 37 °C

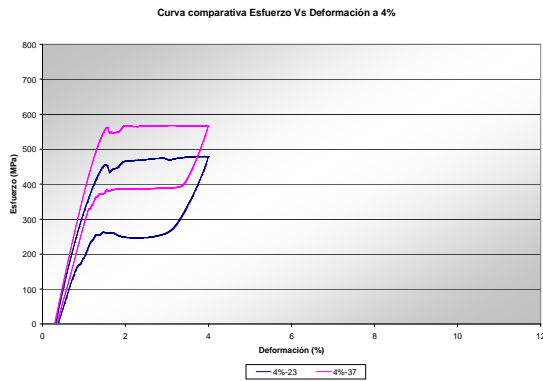
(a) 1%



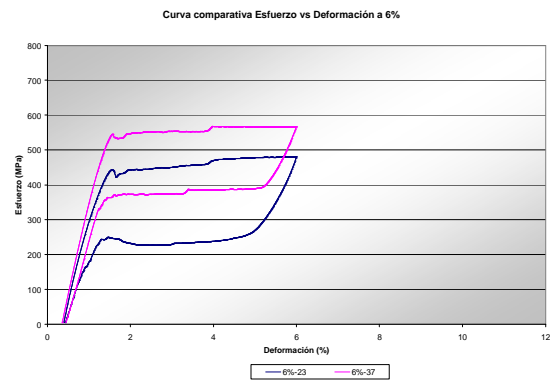
(b) 2%



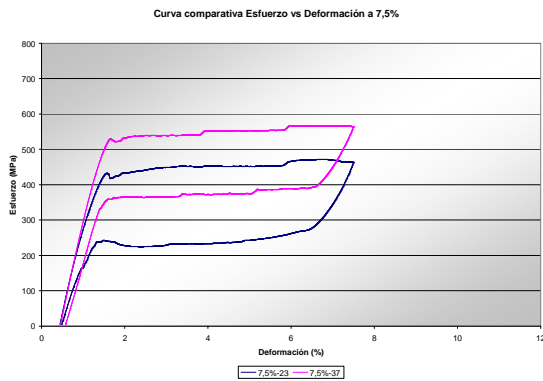
(c) 4%



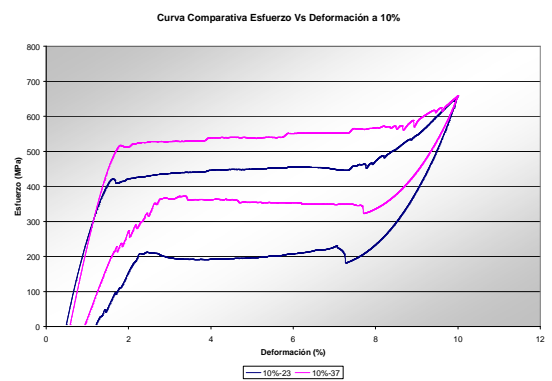
(d) 6%



(e) 7,5%



(f) 10%





La disminución del punto de inicio de la transformación martensítica se debe a que durante los procesos de carga/descarga la Martensita no transformada, ya sea por defectos del material o transformación no completa se ubica en la estructura interna del material ocasionando deformación residual [30, 41, 44].

Cuando el material es nuevamente sometido a carga, la formación de nueva martensita debido a la transformación $A \rightarrow M$ es menor por la existencia de martensita residual, lo cual determina que el esfuerzo aplicado para que inicie la transformación sea menor [12, 76, 77, 79].

De lo anterior se deduce la siguiente relación de esfuerzos en el punto P o $\sigma_{A \rightarrow M}$ que se cumple para 23 °C y 37 °C.

$$\sigma_{2\%} > \sigma_{4\%} > \sigma_{6\%} > \sigma_{7,5\%} > \sigma_{10\%}$$

El punto **Q** establece la longitud de la meseta en carga, determinada por el porcentaje de deformación seleccionada y el volumen de martensita formada. A mayor porcentaje de deformación se transformará mayor volumen de martensita. Cuando el material se descarga en este punto se inicia la transformación de la Martensita en Austenita mediante un mecanismo de demaclado.

La longitud de esta zona y su pendiente dependen de la cantidad de martensita y del tipo de variantes que se activan. De esta forma, si el porcentaje de deformación es menor, el tiempo que necesita el material para relajar la red como consecuencia de la martensita transformada será menor, y por ende el esfuerzo será mayor cuando se alcance el punto **R**, a partir del cual se da inicio a la transformación $M \rightarrow A$ (Ver Figuras N° 57 y N° 58).

Figura N° 57. Cuadro comparativo Esfuerzo Vs Deformación a 23 °C

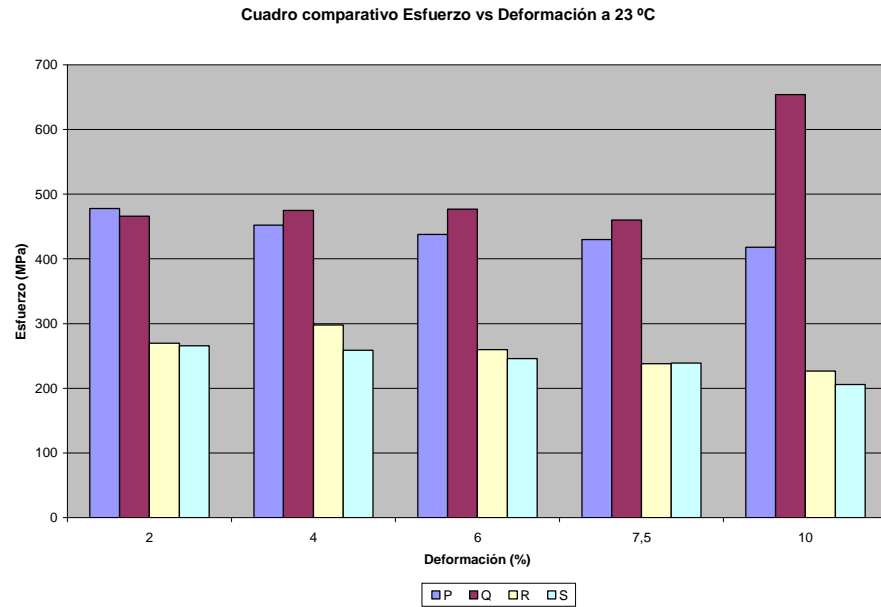
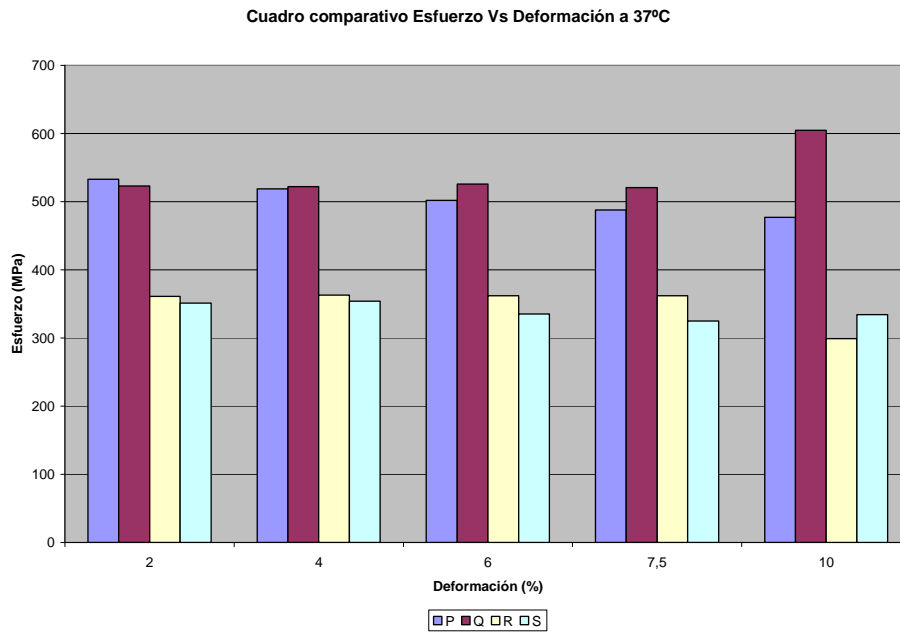
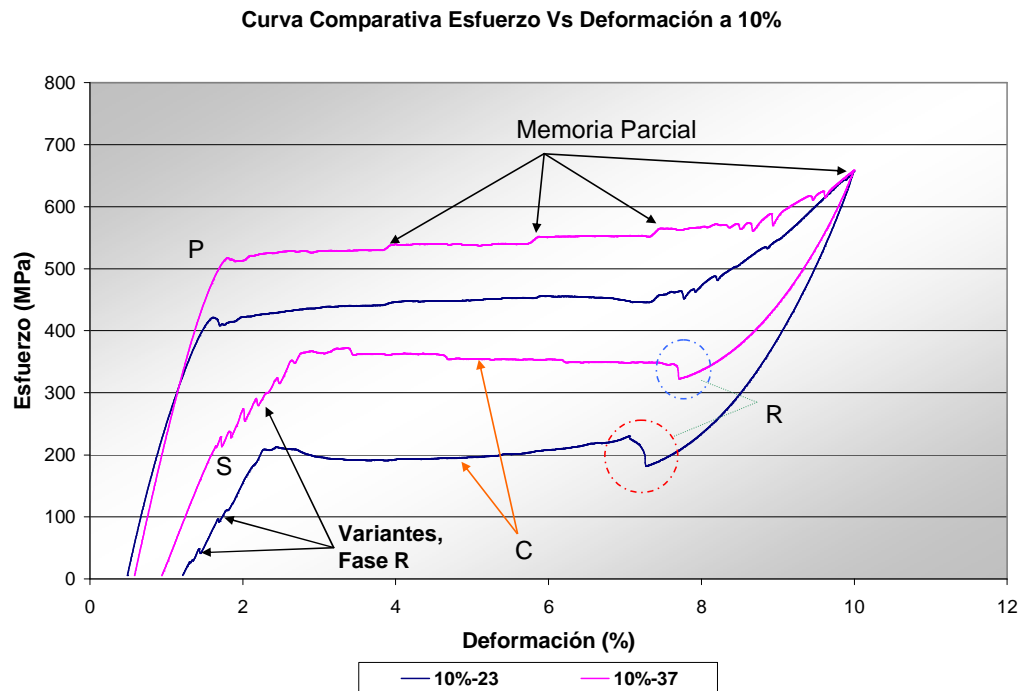


Figura N° 58. Cuadro comparativo Esfuerzo Vs Deformación a 37 °C



Otro fenómeno que se presenta está relacionado cuando el material se ha cargado hasta un porcentaje de deformación dentro de la zona superelástica. Si se carga el material hasta un porcentaje mayor, a medida que se acerca al punto de la deformación anterior en el material ocurre un incremento de la carga, y una vez pasa por el punto, la carga se mantiene constante hasta el punto de descarga a que se lleve, comportamiento que se mantiene durante todo el proceso de carga/descarga para 23 °C y 37 °C (Ver Figura N°59 . Punto Q).

Figura N° 59. Cuadro comparativo Esfuerzo Vs Deformación a 37 °C



Este fenómeno se manifiesta posiblemente por la presencia de dislocaciones o variantes de martensita pre-existente que se apilan y a medida que se incrementa el porcentaje de deformación ellas se van anclando ofreciendo una resistencia para que el material siga deformándose o que nuevas variantes de Martensita se activen [43].



El punto de inicio de la transformación reversible $M \rightarrow A$ cuando se descarga el material es **R**. El valor del esfuerzo para cada porcentaje varía y la forma de la curva depende del volumen de martensita formada; caracterizada por la formación de un pico antes del inicio de la transformación $M \rightarrow A$, como se observa en la Figura N° 59. Esta forma solo se presenta cuando la transformación $A \rightarrow M$ es completa, y es atribuido a la formación de variantes de martensita por demaclado con direcciones preferenciales [42, 43].

La relación de los esfuerzos para la transformación $M \rightarrow A$ ($\sigma_{M \rightarrow A}$) se presenta de la siguiente forma.

$$\sigma_{2\%} > \sigma_{4\%} > \sigma_{6\%} > \sigma_{7,5\%} > \sigma_{10\%}$$

La transformación martensítica presenta un comportamiento inusual en la meseta en descarga para 23 °C en comparación con 37 °C. Una primera hipótesis supone que a 23 °C se activan nuevas variantes que hacen que el material sufra un ablandamiento, y la curva se vuelva cóncava en la mitad de la meseta inferior después de iniciar la transformación $M \rightarrow A$ (Figura N° 41 y 59) [41, 43, 44].

De acuerdo con Melton [50] y Miyazaki [55] es probable que la reorientación y el demaclado es el mecanismo que controla este comportamiento, pero no determinan cual es el modo de maclado formado. En investigaciones realizadas por Otsuka [52, 54, 60] se plantea la posibilidad de formación de la fase R, considerada como una transformación pre-martensítica que tiene sus propias variantes y puede activarse por esfuerzos residuales, deformación plástica o transformaciones incompletas $A \rightarrow M$.



En **S**, la curva se presenta la formación de otro pico inverso, el cual según Feng [23] y Li [37] se debe a la presencia de nuevas variantes de martensita que se transforman a Austenita, y la posible presencia de la fase R. En la figura N° 59 se observan pequeñas alteraciones de la pendiente de la curva, lo cual según Otsuka [59, 60] se debe a la formación de la fase R, por interacción entre las variantes o por una transformación incompleta de la martensita.

Es posible que esta fase también sea la responsable de modificar la pendiente en la zona de recuperación elástica de la Austenita; dado que la transformación $B2 \rightarrow B19'$ ocurre en aleaciones enfriadas rápidamente; $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ se presenta en materiales envejecidos o trabajados en frío con posterior tratamiento de recocido. Lo anterior, presupone que como el material de esta investigación fue trabajado en frío y posteriormente recocido, la fase pre-martensítica R puede presentarse [59, 60].

Adicionalmente, todo este comportamiento durante los procesos de transformación martensítica en carga y descarga está relacionado con la presencia o formación de bandas de deslizamiento combinado con los procesos de maclado y demaclado en la aleación [43,41]. De otra parte, a medida que se aumentó el porcentaje de deformación en la zona superelástica, la deformación residual también se incrementó.

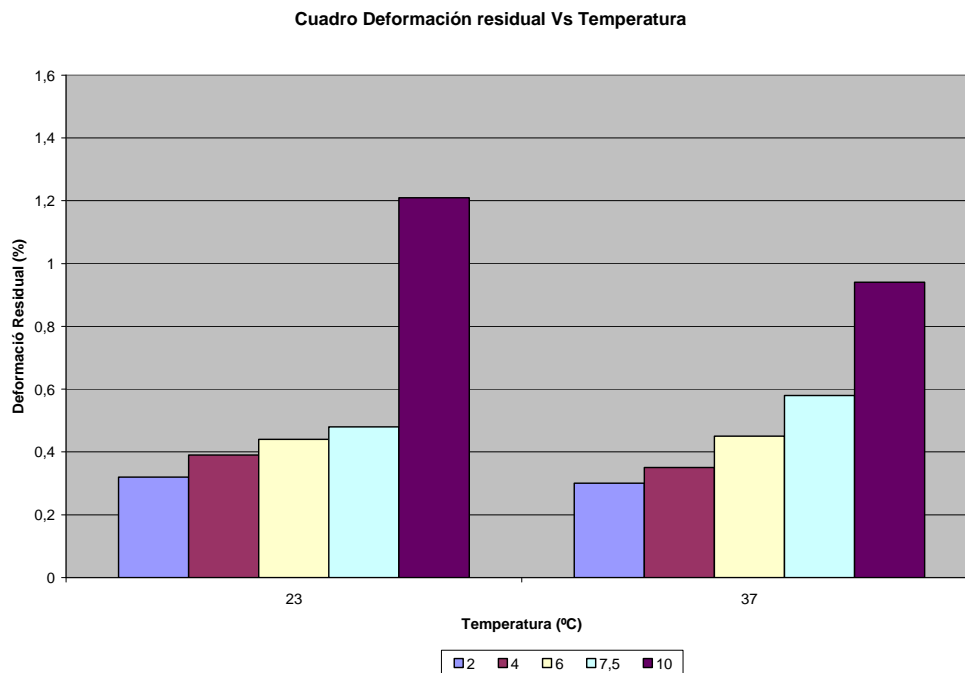
Con cada carga /descarga del material una pequeña cantidad de deformación residual comienza a acumularse en el material. En nuestra investigación este efecto puede observarse en la figura N° 60; siendo esta deformación residual menor a medida que la temperatura aumenta, pero mayor a medida que se incrementa el porcentaje de deformación para cada temperatura.

Las investigaciones de Brinson [11] y Miyazaki [52, 54, 55] establecieron que tanto la deformación residual como las placas de martensita formadas se ubican en el interior de los granos de la aleación. Además encontraron que con cada carga/descarga las variantes que se activan son idénticas, pero varía su posición espacial con el cambio de las variantes con cada ciclo.

4.3.2. Efecto de la temperatura

Las aleaciones de Ni-Ti son susceptibles a los cambios de temperatura. Para cada uno de los porcentajes seleccionados se presentó un incremento de los esfuerzos, las deformaciones cuando aumentó la temperatura, durante los ensayos en carga/descarga hasta un 7,5% de deformación.

Figura N° 60. Cuadro comparativo Deformación residual Vs Temperatura





A mayor temperatura la histéresis de la curva a 37 °C es menor que a 23 °C, con un aumento del volumen de Martensita transformada a medida que se incrementa el porcentaje de deformación. A partir de los resultados se observa que la deformación residual aumenta con la temperatura, la cual es producto de una acomodación local de la martensita durante la transformación. Sin embargo, para 37 °C a un 10% de deformación la deformación residual disminuyó.

Una explicación a este comportamiento puede estar en lo descrito por Duerig [21] debido al efecto no reconocido a un esfuerzo en el cual se transforma Austenita a Martensita. Algunas variantes de martensita que no se transformaron en Austenita pueden transformarse a esfuerzos pequeños por sitios preferenciales donde la orientación de las variantes de martensita favorece finalmente la transformación en Austenita.

Esto se puede observar en los picos formados en la grafica N° 41, 42 y 59 para la región **S0**. Este es un aspecto no solucionado y requiere que se realicen estudios de difracción de rayos X que expliquen que variantes pueden estar activándose durante la recuperación elástica de la Austenita, y permitan definir la respuesta del material en estos sitios de la curva.

Hasta el momento se conoce que la deformación residual aumenta cuando aumenta la temperatura, sin embargo, en esta investigación los resultados muestran otro comportamiento.

En cuanto a los esfuerzos críticos para el inicio y finalización de la transformación martensítica en el punto **P**; y los esfuerzos para la transformación reversible M→A en **R** aumentan con el incremento de la temperatura; lo cual evidencia la dependencia que tiene esta aleación con la temperatura y cumple con la relación lineal de Clausius-Clapeyron.

De otra parte, los esfuerzos en los puntos críticos de las transformaciones A→M y M→A cumplen lo siguiente.

$$\sigma_{A \rightarrow M(23^\circ C)} < \sigma_{A \rightarrow M(37^\circ C)}$$

$$\sigma_{M \rightarrow A(23^\circ C)} < \sigma_{M \rightarrow A(37^\circ C)}$$

4.4. Curvas en tensión uniaxial en carga/descarga cíclica.

Con esta planteado en el procedimiento experimental en este tipo de ensayos se evalúa la influencia del número de ciclos, la temperatura, la deformación y su efecto en la histéresis del material.

4.4.1. Efecto del ciclado en el comportamiento superelástico

Para los diferentes porcentajes de deformación seleccionados 2%, 6% y 7,5% se presentan cambios en el comportamiento de la aleación en las curvas σ Vs ϵ para 23 °C y 37 °C cuando son expuestos a procesos de ciclado, en comparación con los resultados obtenidos en las curvas de los programa I y II.

La aleación en estudio presentó un comportamiento superelástico bajo ensayos cíclicos como se observa en las figuras N° 61 a N° 78. Investigaciones realizadas han determinado que el mayor efecto que se presenta en la aleación NiTi cuando se exponen a deformaciones cíclicas es la disminución del esfuerzo crítico para el inicio de la transformación martensítica, reducción de la histéresis, incremento de la pendiente en la transformación A → M de la curva σ Vs ϵ ; y la acumulación de deformación residual que aumenta con el incremento del número de ciclos [18, 26].

De igual forma, la respuesta del NiTi depende del rango de deformación, tratamiento térmico, temperatura, tipo de carga y modo de control; debido a la fuerte relación entre la microestructura de la aleación y su efecto en la respuesta del material en cargas cíclicas [50, 54].

Para explicar los puntos críticos de la transformación martensítica en ensayos cíclicos se continúa con la nomenclatura establecida en la figura N° 40. Los resultados de esta investigación muestran que el material con el incremento del ciclado presenta una disminución del esfuerzo requerido para iniciar la transformación $A \rightarrow M$ (Punto **P**) como se observa en las figuras N° 61 a N° 78.

La investigación de Mckelvey et al [47] propone que cuando el material presenta este comportamiento, la aleación de NiTi está presentando un ablandamiento. Es probable que su planteamiento de “ablandamiento” este relacionado con la disminución del esfuerzo y no con el comportamiento microestructural en sí.

Este “ablandamiento” esta relacionado con la presencia o formación de martensita residual en la estructura del material, y que una vez el material es solicitado mecánicamente, la formación de nuevas variantes de martensita debido a la transformación $A \rightarrow M$ serán menores, ya que el material contiene en su estructura interna variantes de martensita o martensita residual, lo cual determina que el esfuerzo aplicado para que inicie la transformación sea menor [12, 76, 77, 79].

De otra parte, el número de ciclos (Nf) en el punto **P** cumple con la relación que se presenta a continuación para el 2%, 6% y 7,5% de deformación, y para las dos temperaturas de trabajo para el inicio de la transformación martensítica.

$$\sigma_{1A \rightarrow M} \gg \gg \sigma_{10A \rightarrow M} \gg \sigma_{(20 \rightarrow 50)A \rightarrow M} > \sigma_{(50 \rightarrow 100)A \rightarrow M}$$



El punto **Q** corresponde al porcentaje máximo de deformación seleccionado para realizar el ciclado, y sus valores corresponden al esfuerzo requerido para alcanzar la deformación deseada. Sus pequeñas variaciones son producto de la precisión en la máquina al aplicar la carga.

Para los puntos de transformación **R** y **S** los resultados experimentales tienen el mismo comportamiento que para **P**, es decir, a medida que se aumenta el número de ciclos los valores del esfuerzo en cada ciclo van disminuyendo. En cargas cíclicas se ha encontrado que durante los primeros ciclos (aproximadamente entre 10 y 15 ciclos), la transformación martensítica evoluciona de forma continua y permanente; incrementando la deformación residual que origina una disminución en el esfuerzo crítico para el inicio de la transformación martensítica.

Físicamente, la presencia de martensita residual debido a la evolución de las variantes martensíticas en una de mayor preferencia va cambiando con cada ciclo, y el desarrollo de una subestructura de dislocaciones durante los procesos de ciclado generados por el acomodamiento de dislocaciones presentes en el material; hacen que el esfuerzo requerido sea menor, por que ya existe estas imperfecciones que facilitan el camino durante la formación de nuevas variantes.

Sin embargo, a medida que se continúa ciclando, los puntos de inflexión comienzan a cambiar y la pendiente de las mesetas tanto en carga como descarga, presenta un cambio de la histéresis que se da cuando se encuentra deformado, y una vez alcanza un valor mínimo de esfuerzo; la contribución por acumulación de deformación residual es menor (Ver Figuras 61, 63, 67, 69, 73 y 75).



En nuestro caso el material presenta este valor mínimo de esfuerzo para el inicio de la transformación martensítica aproximadamente después del ciclo 50, lo que indica cambios en los mecanismos de maclado/demaclado y una menor contribución de la evolución microestructural por dislocaciones y precipitados.

Así mismo, la deformación residual en el material se inicia con rápido incremento pero una vez alcanza el nivel de saturación la contribución es menor. Un análisis de la variación de la deformación residual con el número de ciclos es presentado en la gráfica 65, 66, 71, 72, 77 y 78 para 2%, 6% y 7,5% de deformación respectivamente.

A continuación están relacionadas los resultados obtenidos para los procesos de ciclado para un 2%, 6% y 7,5% de deformación para 23 °C y 37 °C. En una primera gráfica se presenta el comportamiento del material para 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 ciclos. Un segundo gráfico contiene las curvas para 1, 50 y 100 ciclos respectivamente.

De la figura N°61 a la N°64 se observa el comportamiento del material a 23 °C y 37 °C para un 2% de deformación. Para el primer ciclo se presenta un pico que determina el valor del esfuerzo crítico para el inicio de la transformación martensítica (Punto **P**) y una posterior caída donde se inicia la formación de la Martensita a expensas de la Austenita hasta llegar al 2% de deformación (Punto **Q**).

A partir de **Q** se descarga el material y comienza el proceso de transformación reversible de la $M \rightarrow A$ hasta que llega a unos ~5 MPa (Punto **S**). Cuando termina este primer ciclo la deformación residual es del 0,3% y a medida que se aumenta el número de ciclos la contribución de esta deformación se hace más pequeña.



Después del primer ciclo, el punto crítico para iniciar la transformación martensítica (**P**) comienza a descender rápidamente durante los primeros 10 ciclos, a partir del cual, la caída abrupta que caracterizaba la curva comienza a desaparecer y se hace más suave con un aumento de la deformación residual, comportamiento que es muy similar para 2%, 6% y 7% (Ver Figuras 61, 63, 67, 69, 73 y 75).

Como se explicó anteriormente la rápida disminución del esfuerzo, reducción en la histéresis de la curva y aumento de la deformación residual son producto de la continua formación de martensita residual que se presenta por la formación de variantes martensíticas; mediante mecanismos de maclado presentes durante las transformaciones martensíticas de forma continua con el incremento de los ciclos [29, 38, 43, 57, 76].

Observando con detalle las gráficas obtenidas en las figuras N° 61, 63, 67, 69, 73 y 75 en lo referente a la deformación residual, su aumento va de la mano con el incremento del porcentaje de deformación a alcanzar (**Q**) y con el incremento de la temperatura; relación que es de tipo lineal establecida por la relación de Clausius-Clapeyron [12, 52, 59].

Adicionalmente, la forma de las curvas comienza a cambiar con el aumento del número de ciclos, haciendo más alargada la pendiente de la meseta donde ocurre la transformación $A \rightarrow M$. Otra característica de esta curva es que hay un aparente desplazamiento del punto **Q** hacia la izquierda, lo cual reduce la longitud de la meseta de transformación (plateau) por un endurecimiento del material.

Para alcanzar el punto de deformación establecido y mover las dislocaciones y formar nuevas variantes de martensita se requiere un mayor esfuerzo con un cambio apreciable de la pendiente, que es mas acentuado con el aumento de la temperatura.

Figura N° 61. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C

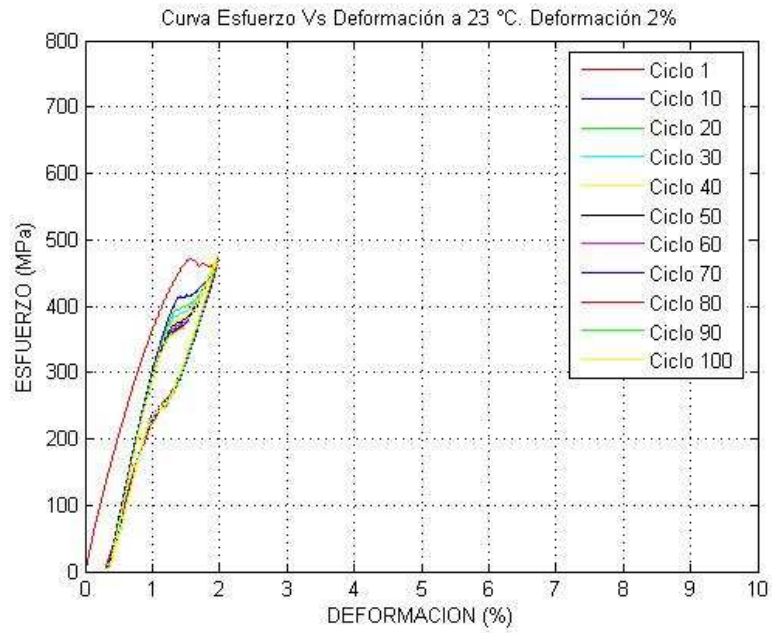
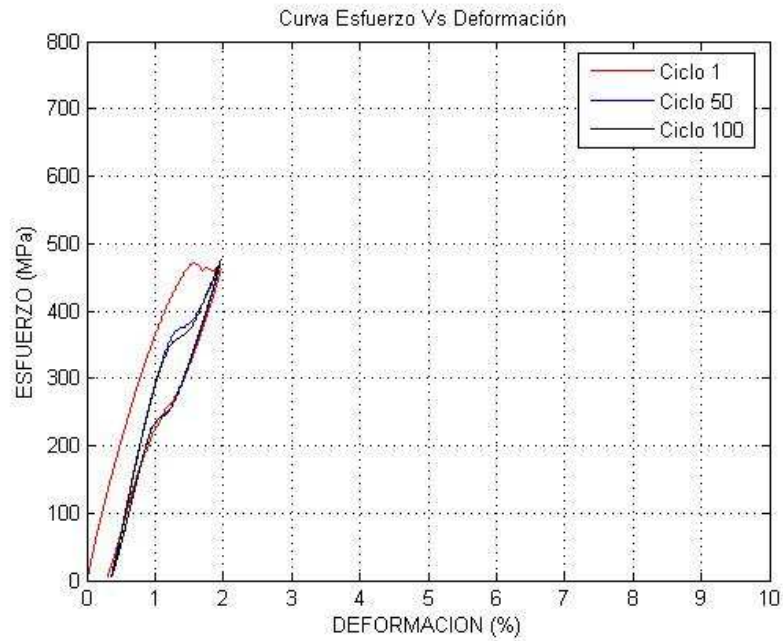


Figura N° 62. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C



Por tanto, a medida que el material adquiere deformación residual por la continua formación de martensita residual producto del continuo cambio o reacomodación de las variantes de maclado, el material comienza a presentar una saturación en su estructura por la deformación impuesta con el ciclado.

Para formar martensita, a medida que el material va alcanzado un valor de esfuerzo mínimo, para lograr vencer la deformación acumulada se requiere la aplicación de un mayor esfuerzo con cada nuevo ciclo. Sin embargo, cuando se obtiene este valor mínimo debido a la deformación impuesta mediante el ciclado, el esfuerzo para la transformación $A \rightarrow M$ no varía considerablemente aunque se siga incrementado el número de ciclos.

Las anteriores consideraciones permiten plantear la siguiente expresión con base en los esfuerzos requerido para las transformaciones $A \rightarrow M$, así:

$$\sigma_{\text{Aplicado}(A \rightarrow M)} = \sigma_{\text{Re } q(A \rightarrow M)} - \sigma_{\text{Residual}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

De la expresión puede deducirse que el esfuerzo aplicado $\sigma_{\text{Aplicado}(A \rightarrow M)}$, a medida que se aumenta el número de ciclos para lograr la transformación $A \rightarrow M$ por la activación de variantes martensíticas, depende del esfuerzo residual σ_{Residual} que se van acumulando durante el ciclado.

Por tanto, al alcanzar la saturación del material representado en σ_{Residual} , es el $\sigma_{\text{Aplicado}(A \rightarrow M)}$ quien representa el valor del esfuerzo mínimo requerido para la transformación $A \rightarrow M$, el cual se mantiene casi constante a medida que se incrementa el número de ciclos. Los puntos críticos que controla este comportamiento es el valor de la deformación a donde se quiere llegar, en este caso, Q ; y P que corresponde al punto de inicio de la transformación martensítica.

Figura N° 63. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 37 °C.

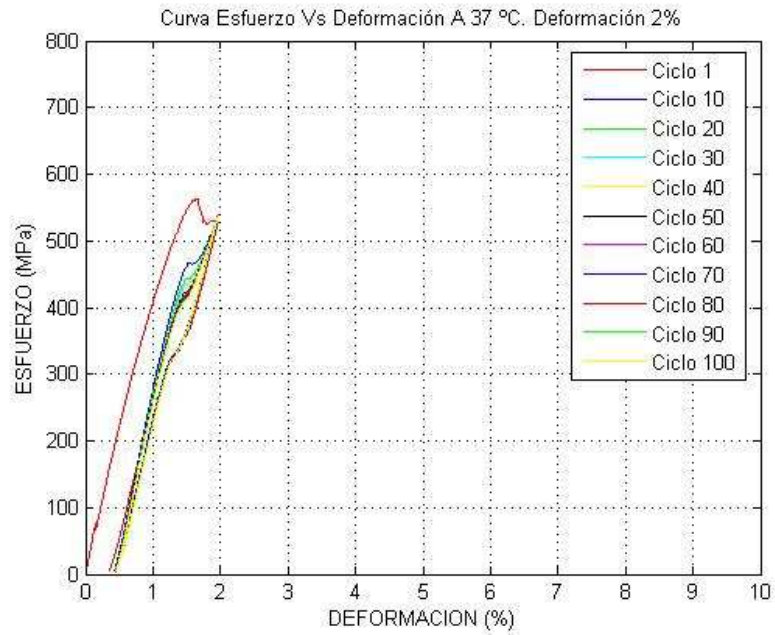
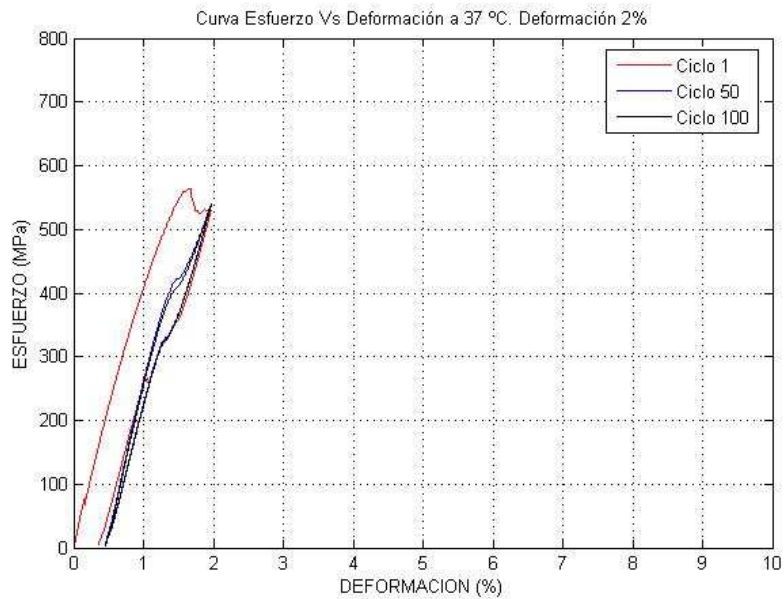


Figura N° 64. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 37 °C





Las figuras N° 65, 66, 71, 72, 77 y 78 representan la variación de la deformación residual y el esfuerzo para el inicio y finalización de la transformación martensítica identificados por el punto **P** y **Q** en función del número de ciclos aplicados.

En estas graficas se observa como el valor de la deformación residual se incrementa rápidamente y alcanza un valor de saturación cercano al ciclo 50, y permanece casi constante con el aumento del número de ciclos. Este comportamiento es similar para el 6% y 7% de deformación aplicada; sin embargo, la deformación residual se incrementa con el aumento de la deformación aplicada.

Para los valores del esfuerzo que dan inicio a la transformación martensítica (**P**) se ve como disminuye su valor gradualmente con el aumento del ciclado, hasta alcanzar un valor casi constante cercano al ciclo 50.

4.4.2. Influencia de la temperatura durante el proceso de ciclado

En los ensayos realizados se observa que a medida que se incrementa la temperatura hay un aumento en los valores del esfuerzo requerido para el inicio de la transformación martensítica, lo cual determina la dependencia que hay del material con respecto a la temperatura, donde se cumple la relación Clausius-Clapeyron para todas las microtubos evaluados.

Esto lleva a presentar que la siguiente relación se cumple en los ensayos de ciclado para los puntos de transformación tanto en carga como en descarga, así:

$$\sigma_A \rightarrow M(23^\circ C) < \sigma_A \rightarrow M(37^\circ C)$$

$$\sigma_M \rightarrow A(23^\circ C) < \sigma_M \rightarrow A(37^\circ C)$$

Figura N° 65. Curva Deformación Residual Vs Número de Ciclos a 2%

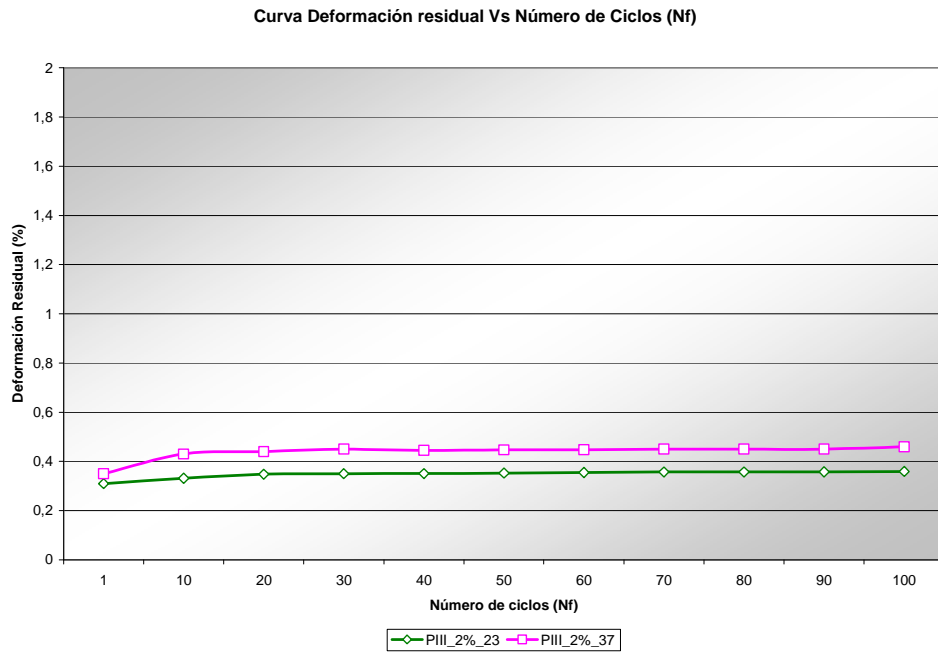
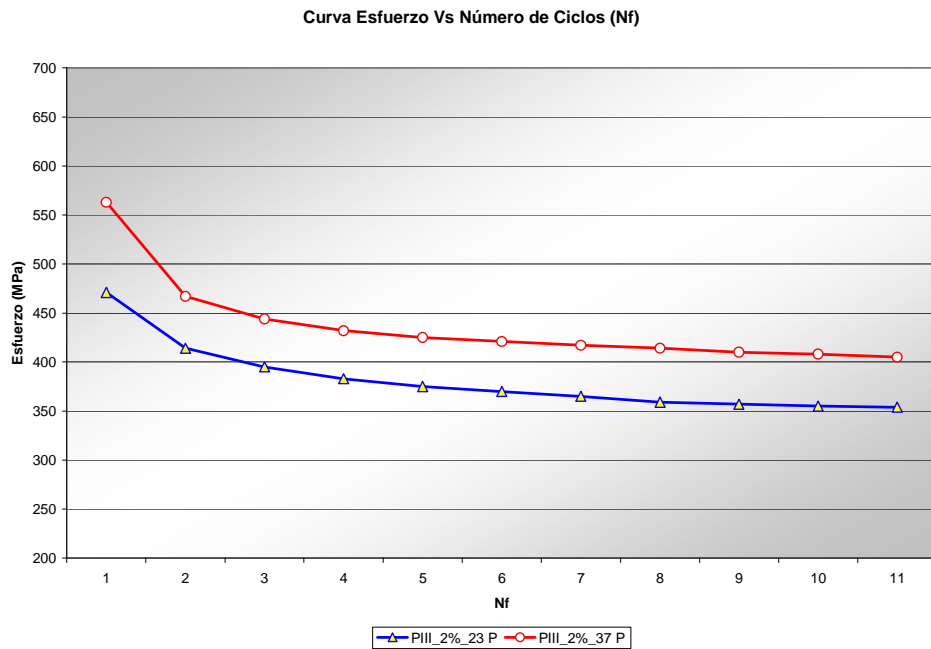


Figura N° 66. Curva del esfuerzo del inicio de la transformación martensítica Vs Número de Ciclos a un 2% de deformación.



Con respecto a la deformación residual se considera que ella aumenta con un incremento de temperatura, sin embargo, los resultados llevan a plantear que esta consideración es relativa ya que las variantes de martensita afectan la transformación de Martensita en Austenita [21]

$$\mathcal{E}_{residual}(23^{\circ} C) < \mathcal{E}_{residual}(37^{\circ} C)$$

Para todos los ensayos realizados en condiciones cíclicas éstas no se alejan del mismo comportamiento que presentaron los ensayos de los programas en tensión hasta fractura y en carga/descarga por efecto de la temperatura. La deformación residual en el material para todos los 3 porcentajes seleccionados aumentó con un incremento de la temperatura, y se observa que con cada ciclo una pequeña cantidad de deformación residual comienza a acumularse en el material.

En nuestra investigación este efecto puede observarse en las figuras N° 61, 63, 67, 69, 73 y 75 donde la deformación residual es mayor a medida que la temperatura aumenta y se incrementa con un aumento del porcentaje de deformación; y está directamente relacionada con el incremento de la temperatura que se presenta debido a acomodación local de la martensita durante la transformación.

Esta reorientación es el resultado de un movimiento interfacial de las variantes martensíticas que puede ser acelerado por el incremento de la temperatura ocasionando una mayor proporción de martensita reorientada que se refleja en un aumento de la deformación residual. La temperatura es un factor importante debido a la cantidad de energía involucrada en el movimiento de defectos y variantes de martensita.

Figura N° 67. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C

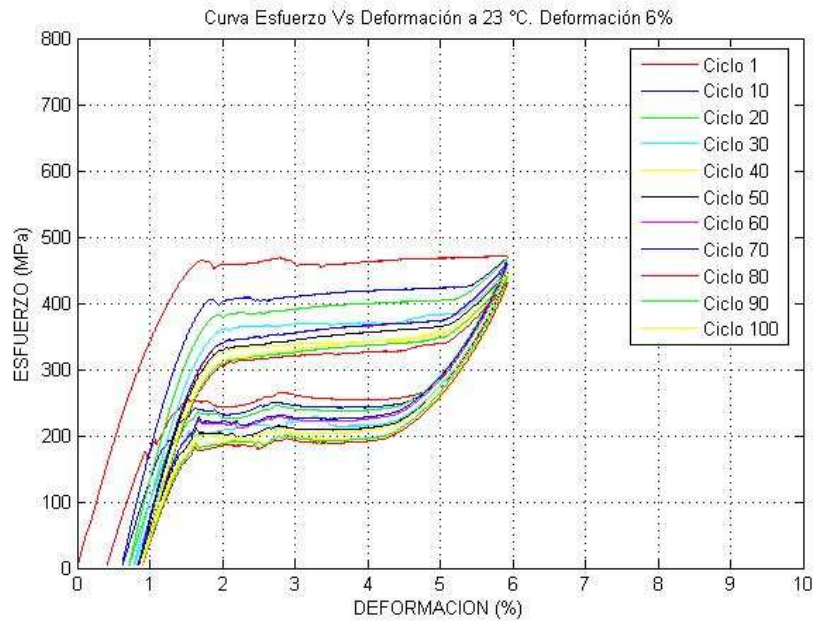


Figura N° 68. Curva Esfuerzo Vs Deformación. Nf = 1 a 100. T = 23 °C

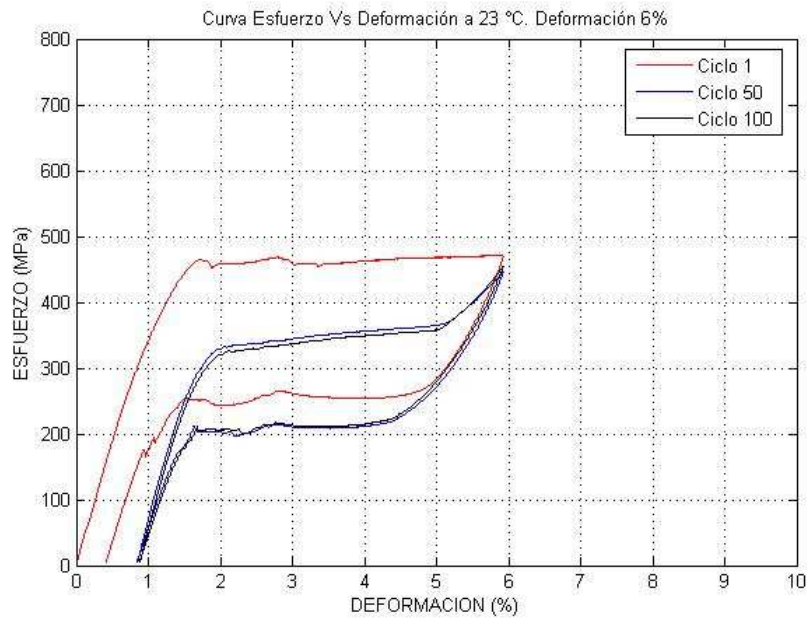


Figura N° 69. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 6%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C

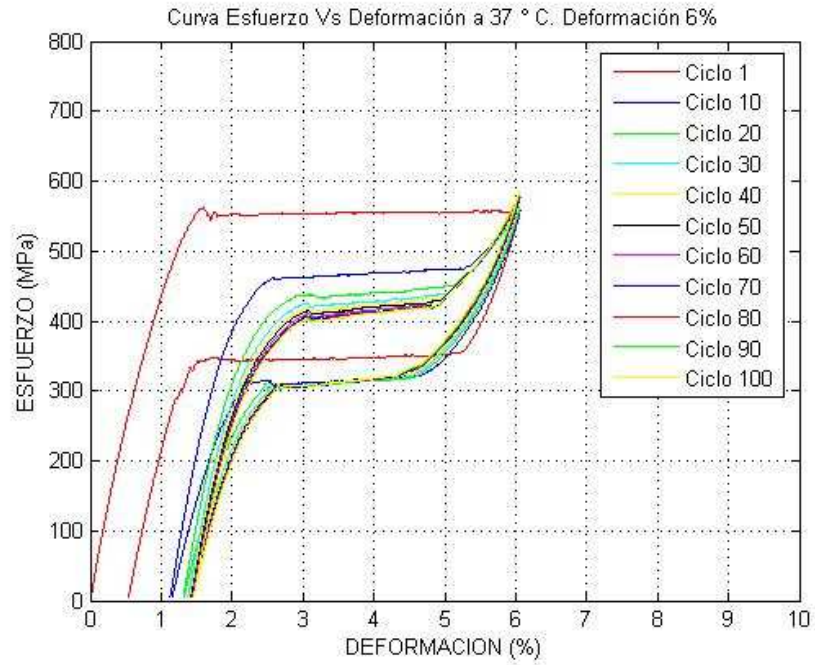


Figura N° 70. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 6%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C

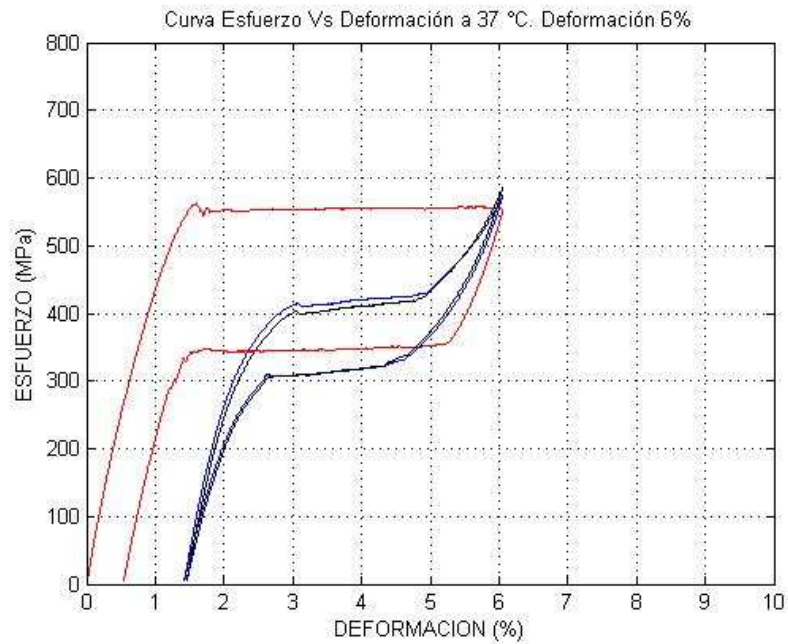


Figura N° 71. Curva Deformación Residual Vs Número de Ciclos a 6%

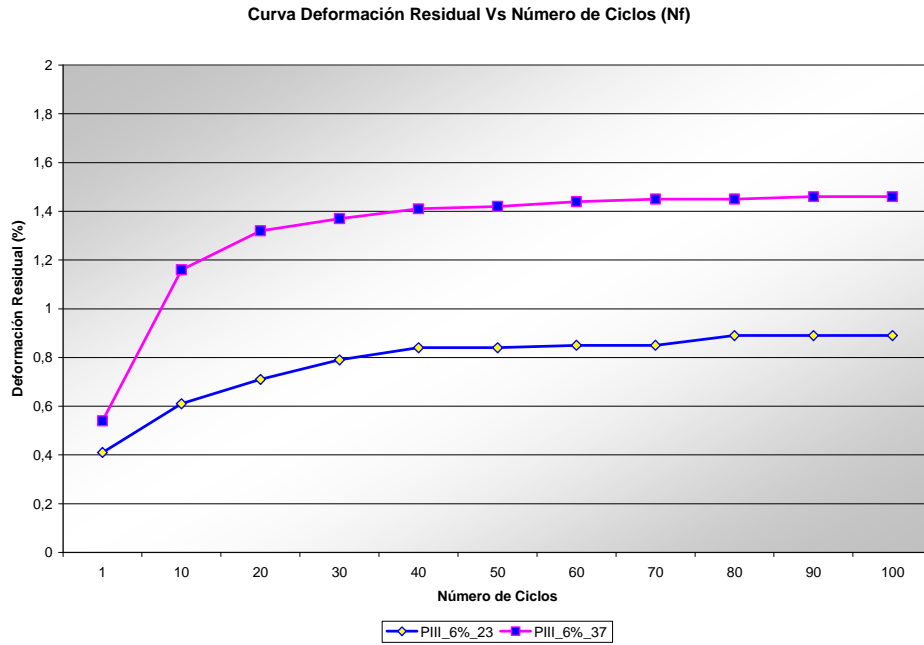


Figura N° 72. Curva del esfuerzo del inicio de la transformación martensítica Vs Número de Ciclos a 6%

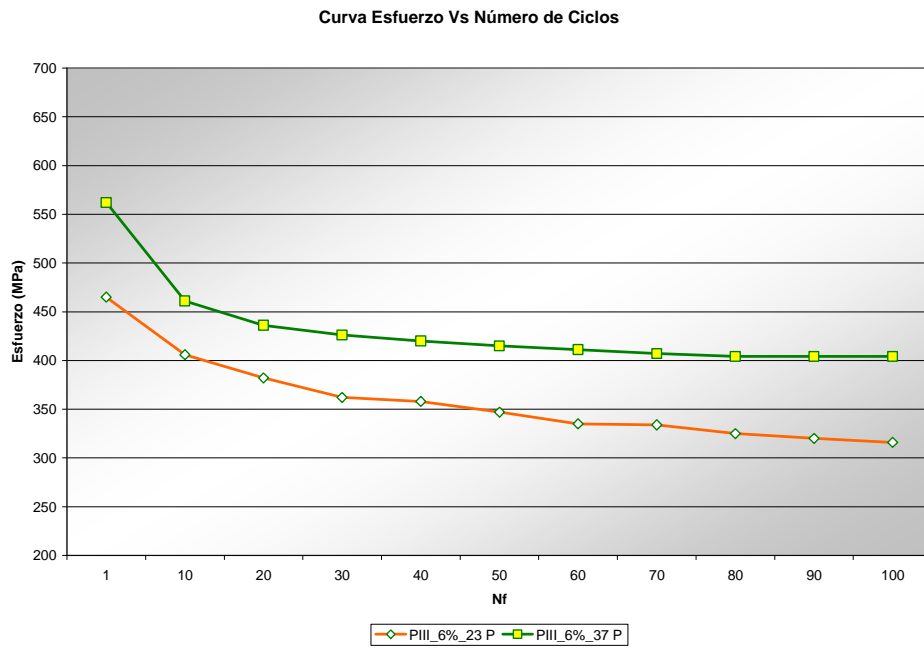


Figura N° 73. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%. Nf = 1 a 100. T = 23 °C

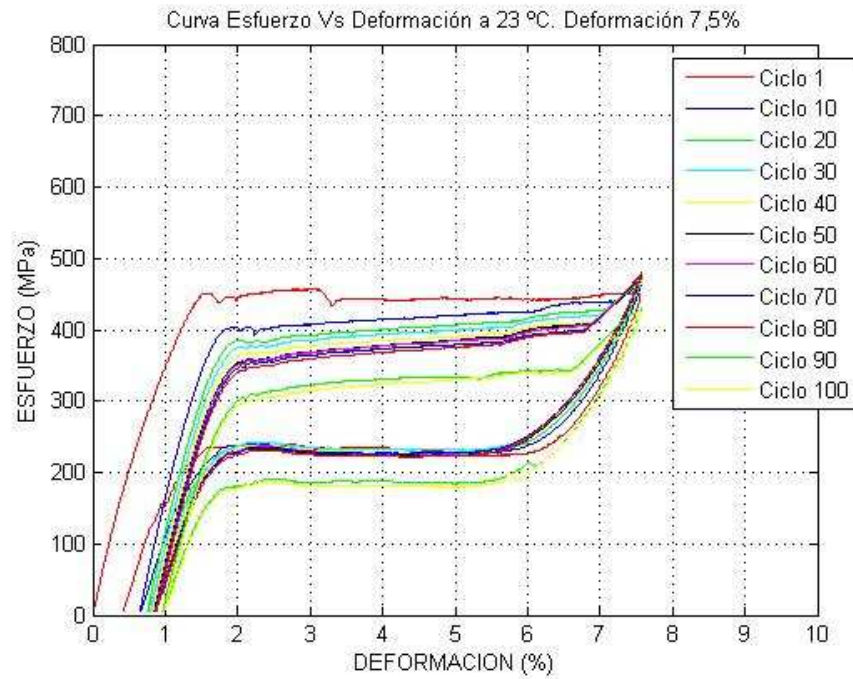


Figura N° 74. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%.Nf = 1 a 100. T = 23 °C

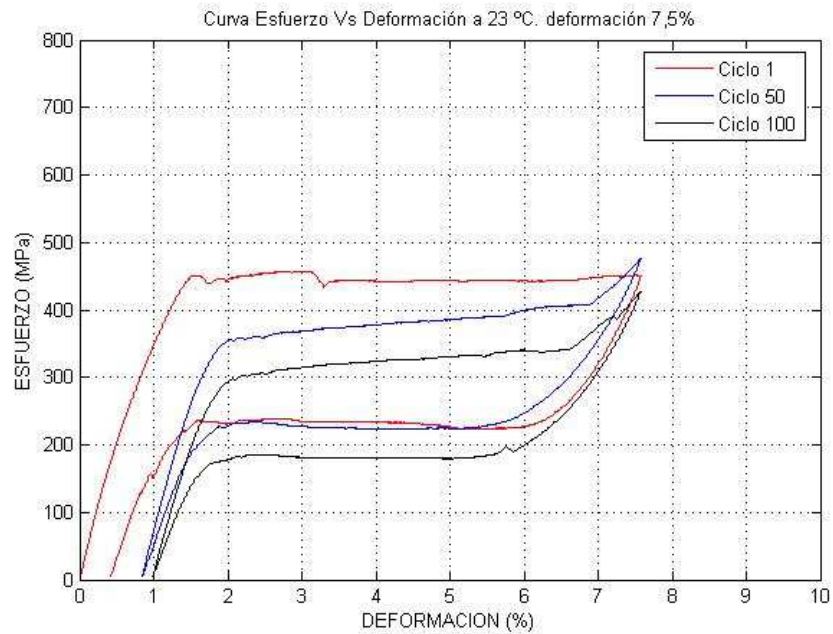


Figura N° 75. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C

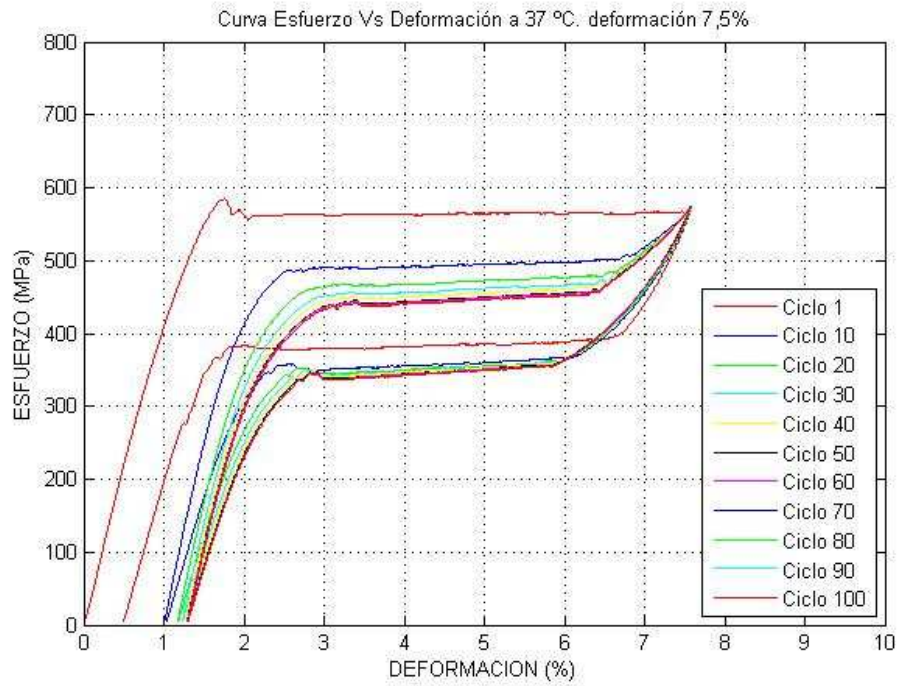


Figura N° 76. Curva Esfuerzo Vs Deformación. 7,5%. Nf = 1 a 100. T = 37 °C

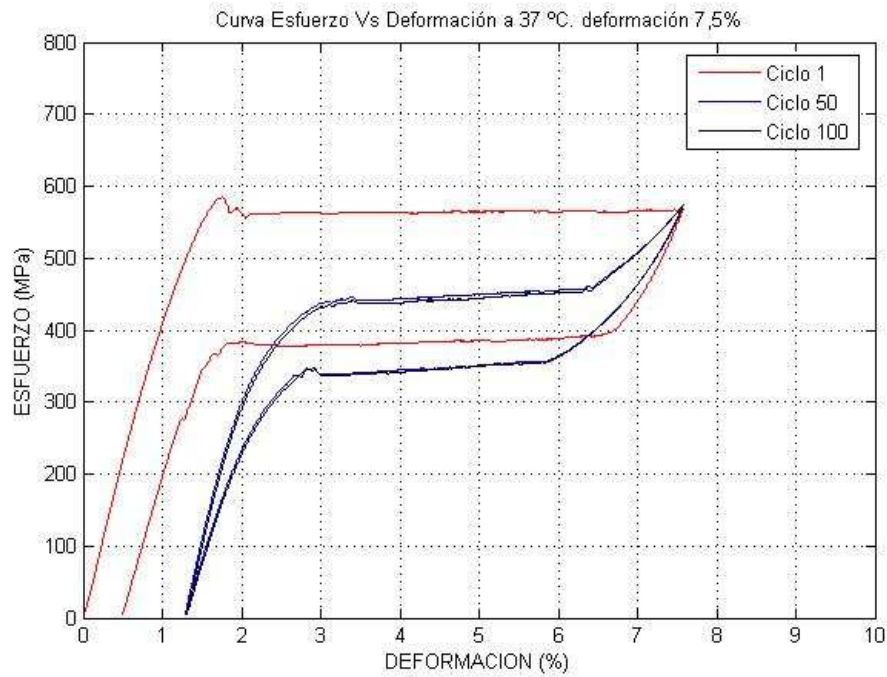


Figura N° 77. Curva Deformación Residual Vs Número de Ciclos a 7,5%

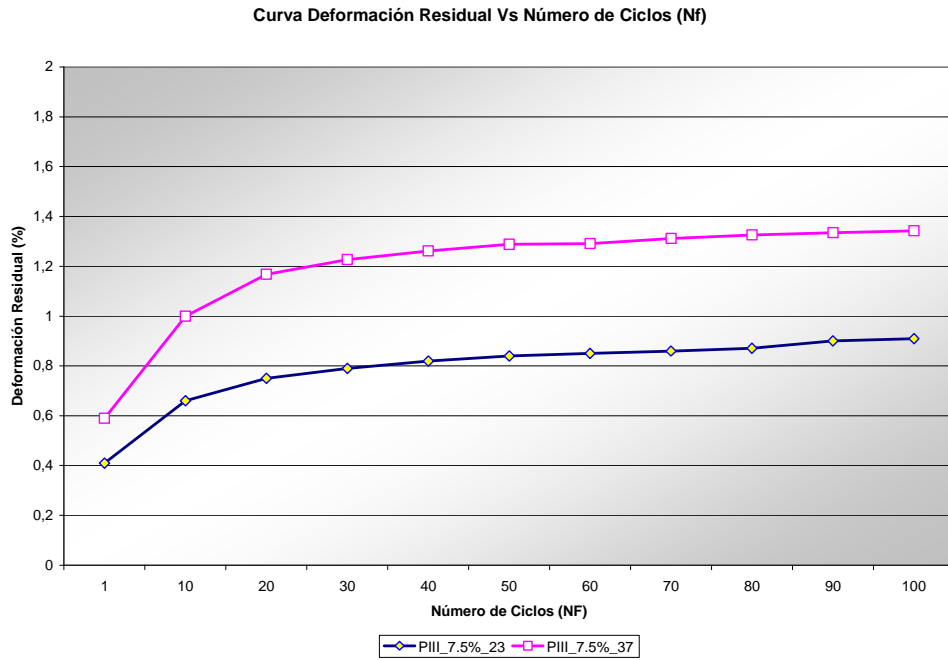
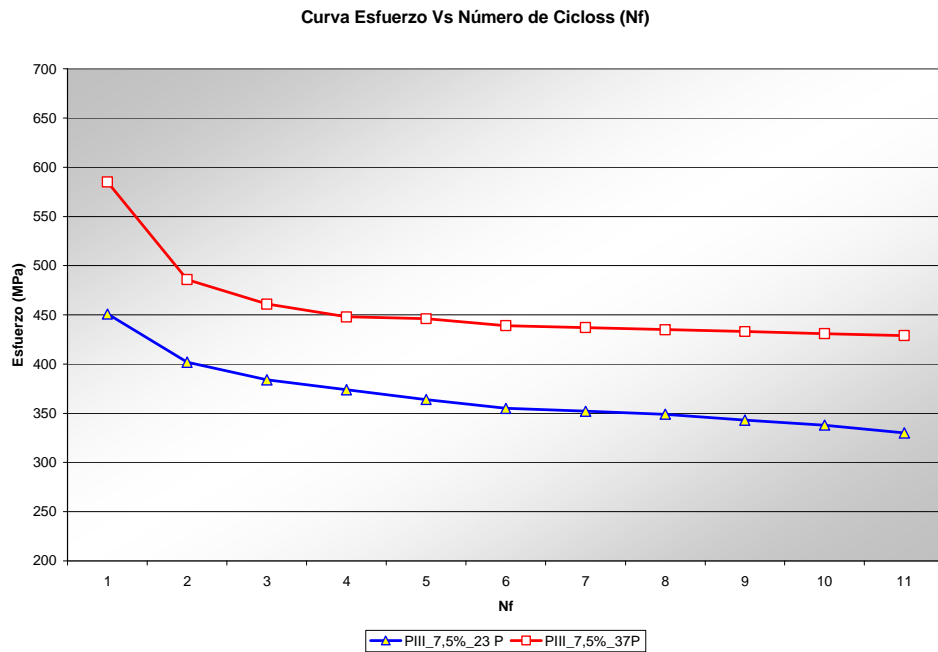


Figura N° 78. Curva del esfuerzo del inicio de la transformación martensítica Vs Número de Ciclos a 7,5%



Capítulo 5.

5. CONCLUSIONES, APORTES Y TRABAJOS FUTUROS

En el transcurso de este trabajo de investigación se evidencia que el comportamiento de las aleaciones de memoria de forma es complejo, y en su respuesta mecánica se involucran variables que van desde su método de fabricación, evolución microestructural hasta el tipo de instrumentación utilizada en la valoración de sus propiedades mecánicas y caracterización.

5.1. CONCLUSIONES

De la caracterización realizada se puede concluir que:

- La aleación de NiTi estudiada presentó una microestructura austenítica con finos precipitados dispersos en la matriz, probablemente de NiTi + Ti₃Ni₄ como resultado de un tratamiento térmico de recocido posterior al proceso de conformado. La Af activa de la aleación igual a 17,25 °C establece que el material presenta un comportamiento superelástico tanto a 23 °C como a 37 °C y cumple con el rango de trabajo establecido en la investigación.

Respecto a lo ensayos mecánicos realizados en tracción uniaxial y en carga/descarga, la investigación concluye que:

- Los resultados obtenidos permiten plantear la hipótesis que las aleaciones Ni-Ti tienen un efecto de memoria parcial cuando son sometidas a procesos de carga/descarga, y que puede estar asociada con la inducción de martensita residual en la vecindad de los defectos, debido al apilamiento de dislocaciones locales, donde la martensita acumulada no toma parte en las transformaciones subsecuentes durante el ciclado.



- La deformación residual que se induce por la continua formación de martensita residual producto del continuo cambio o reacomodación de las variantes de maclado por las transformaciones $A \rightarrow M$, lo lleva a alcanzar un valor de esfuerzo mínimo requerido para lograr la transformación $A \rightarrow M$; esfuerzo que no varía aunque se siga incrementado el número de ciclos, y permite establecer que la relación $\sigma_{\text{Aplicado}(A \rightarrow M)} = \sigma_{\text{Re } q(A \rightarrow M)} - \sigma_{\text{Residual}}$ depende del esfuerzo de inicio de la transformación martensítica y el valor de la deformación aplicada.
- El efecto del ciclado en el comportamiento mecánico de la aleación es contribución de 3 variables internas: el esfuerzo residual microscópico, la deformación residual microscópica y la martensita residual formada, la cual no toma parte en las etapas subsiguientes de las transformaciones austenita-martensita, que explicaría el porque en la disminución del esfuerzo para el inicio de la transformación martensítica y la no linealidad de la curva en la zona elástica de la austenita.
- La rápida variación del esfuerzo para el inicio de la transformación martensítica en los primeros ciclos puede ser producto de cambios microestructurales, debido a deformación plástica localizada en zonas de martensita maclada, lo cual aumenta ligeramente una deformación permanente en cada ciclo. Aunque macroscópicamente no hay deformación permanente, la cantidad de daño localizado en los granos del material y las variantes que se forman dentro de él, por la aplicación de cargas repetitivas determinaría la formación de variantes adicionales que influyen en la respuesta macroscópica de la aleación en procesos de carga/descarga en tracción.



- La deformación del microtubo durante los ensayos en carga/descarga es no homogéneo y esta determinado por la iniciación y crecimiento de bandas de austenita-martensita. La nucleación de la banda macroscópica de martensita en la superficie del microtubo crece inicialmente en forma helicoidal con un ángulo de inclinación de 56° , y una vez se inicia la transformación inversa la banda crece a expensas de la martensita con la misma forma helicoidal.
- El aumento de la deformación residual por un incremento de la temperatura y del porcentaje de deformación durante la transformación reversible de Martensita en Austenita en los ensayos por carga/descarga, es relativa ya que existe la posibilidad que por un efecto aun no reconocido se pueda presentar formación de Martensita a Austenita a muy bajos esfuerzos obteniéndose valores de deformación inferiores a los esperados.
- La hipótesis no se cumple totalmente, ya que no solo existe contribución de la carga y número de ciclos, sino que las transformaciones $A \rightarrow M \rightarrow A$ y la microestructura ejerce una fuerte influencia en la respuesta mecánica de la aleación.

5.2. APORTES DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación realizada aporta al conocimiento los siguientes argumentos y datos experimentales relacionados con:

- Establecer que bajo ciclado en la aleación existe un esfuerzo cíclico mínimo el cual se requiere para la transformación Austenita – Martensita, que puede ser modificado variando la composición química y/o los tratamientos térmicos. Es constante si no cambia el material y permite comparar este esfuerzo con esfuerzos para aplicaciones determinadas, y así establecer su comportamiento de forma directa.
- Las mayores deformaciones se presentan en los primeros ciclos, de esta forma tratar los materiales con procesos de preciclado disminuye la contribución de la deformación residual y posibilitan su utilización en aplicaciones biomédicas, ya que se incrementa su vida a la fatiga.
- Se pudo establecer el comportamiento del material en el intervalo de la temperatura corporal, para su uso en aplicaciones médicas.

5.3. TRABAJOS FUTUROS

Para finalizar el trabajo, el autor considera que se deben realizar los siguientes trabajos de investigación:

- La investigación realizada aportó datos experimentales de la aleación en las condiciones de entrega ofrecidas por el fabricante, por lo que sería interesante realizar un trabajo donde se modifique la estructura del material mediante tratamientos térmicos de envejecido y se valoren las propiedades mediante ensayos uniaxiales en carga/descarga bajo esa condición.
- La desviación de la linealidad y variaciones en la curva esfuerzo-deformación requiere que se realice un estudio cristalográfico de las transformaciones martensíticas mediante difracción de Rayos X en tiempo real, y establecer cual es el tipo de variante(es), forma de maclado y fases que afecta la aleación NiTi en ensayos bajo cargas uniaxiales en tensión.
- Evaluar mediante técnicas de difracción de Rayos X o Difracción de electrones en tiempo real, los esfuerzos residuales cuando el material se somete a cargas cíclicas.
- Modelar o simular el comportamiento mecánico de microtubos de NiTi para ensayos uniaxiales en tensión en carga/descarga.

Capítulo 6.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM Handbook Volume 19. Fatigue and Fracture. Ed. ASM International. 2000. ISBN 0-87170-385-8.
2. ASTM E 112-96. Standard test methods for determining average grain size. USA. 1996.
3. ASTM E 1558-99. Standard guide for electrolytic polishing of metallographic specimens, USA, 1999.
4. ASTM E 3-01. Standard guide for preparation of metallographic specimens, USA, 2001.
5. ASTM E 384-07 Standard test method for microindentation hardness of materials. USA. 2007.
6. ASTM E 8M-04 Standard test methods for tension testing of metallic materials, USA, 2004.
7. ASTM E 92-06 Standard test method for Vickers hardness of metallic materials. USA. 2006.
8. ASTM F 2004-05. Standard test method for transformation temperature of nickel-titanium alloys by thermal analysis, USA. 2005.
9. ASTM F 2063-05. Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants. USA. 2005.
10. ASTM F 2516-06. Standard test method for tension testing of nickel-titanium superelastic materials, USA. 2005.
11. BRINSON L. C; SCHMIDT I and LAMMERING R. Stress-induced transformation behaviour of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 52 (2004); p 1549-1571.

12. BRUNETTE, D; TENGAVALL, M. P. Titanium in Medicine. Berlín: Textor M & Thomphon P, Springer, (2001).
13. BUSTAMANTE, J y VALBUENA, J. Biomecánica cardiocirculatoria: análisis y modelado cardiovascular. Revista Colombiana de Cardiología. Vol. 10, N° 5 (Marzo/Abril 2003). P 229-239. ISSN 0120-5633.
14. CISSE O; SAVADOGO O; WU M and Yahia L'H. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hanks' solution. Wiley Periodicals, Inc. (2002); p 339-345.
15. CONDÓ A.M; LOVEY F. C; OLBRICHT J; SOMSEN Ch., YAWNY A. and EGgeler G. Microstructural aspects related to pseudoelastic cycling in ultra fine grained Ni- Ti. (2006); p 1-10.
16. CUADRADO T. y ABRAHAM G. A. Propiedades Mecánicas de los Biomateriales. <http://www3.fi.mdp.edu.ar/biomat>.
17. DIETER, George. Mechanical Metallurgy. SI Metric ed. Singapore: McGraw Hill, 1988. p. 17-69, 103-144, 275-335, 348-355, 375-431, 635-650. ISBN 0-07-084187-X.
18. DOLCE, M and CARDONE, D. Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subject to tension. International Journal of Mechanical Sciences. N° 43 (2001); p 2657-2677.
19. DUERIG T et al. . Superelastic Nitinol for Medical Device. Medical Plastic and Biomaterials. Magazine. (Mar. 1997); p 30-43.
20. DUERIG T. W; PELTON A. R and STÖCKEL, D. The use of superelasticity in medicine. Metall. Vol. 50, N° 9 (1996); p 569–574.
21. DUERIG, T. W. Some unsolved aspects of Nitinol. Materials Science and Engineering A. N° 438-440 (2006); p 69-74.
22. DUERIG, T. W; TOLOMEO, D. E and WHOLEY, M. An overview of superelastic stent design. Minimally Invasive Ther. Allied Tech. 9 (2000); p 235–246.

23. FENG, P and SUN, Q. P. Experimental investigation on macroscopic domain formation and evolution in polycrystalline NiTi microtubing under mechanical force. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. Nº 54 (2006); p1568–1603.
24. FORERO, Luis Emilio y VESGA, Wilson. Estudio experimental del comportamiento mecánico de microtubos de acero inoxidable y nitinol, utilizados en cirugías cardiovasculares. En: II CONGRESO COLOMBIANO DE BIOINGENIERÍA E INGENIERÍA BIOMÉDICA. (2º: 2006 : Santa Fe de Bogotá). Ponencia del II Congreso Colombiano de Bioingeniería e Ingeniería Biomédica. Santa Fe de Bogotá, 2006. ISBN 958-8404-6.
25. GALL, K and SEHITOGLU, H. The role of texture in tension-compression asymmetry in polycrystalline NiTi. *International Journal of Plasticity*. Nº 15 (1999); p 69-92.
26. GALL, K et al. Effect of microstructure on the fatigue of Hot-rolled and cold-drawn NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*. Nº 486 (2008); p 389-403.
27. GALL, K et al. Tension compression asymmetry of the stress-strain response in aged single crystal and polycrystalline NiTi. *Acta Materialia*. Vol. 47, No. 4 (1999); p 1203-1217.
28. GALL, K. and MAIER, H. J. Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. 50. (2002); p 4643–4657.
29. HELM, D and HAUPT, P. Active materials: behavior and mechanics. In: C.S. Lynch, (Ed.), *Smart Structures and Materials*. Bellingham, SPIE, 4333 (2001); p 302–313.
30. HELM, D and HAUPT, P. Thermomechanical behavior of shape memory alloys. *Proc. SPIE 4333*. (2001); p 302-313.
31. HERTZBERG, Richard. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. 4 ed. USA: John Wiley & Sons, 1996. p. 3-143, 261-359, 521-578. ISBN 0-471-01214-9.

32. IMANINEJAD, M and SUBHASH, G. Proportional loading of thick-walled cylinders. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. N° 82 (2005); p129-135.
33. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Tesis y otros trabajos de grado. 5 ed. Santa Fe de Bogota: Contacto Gráfico. ICONTEC. 2002.
34. JACOBUS, K; SEHITOGLU, H and BALZER, M. Effect of Stress State on the Stress-Induced Martensitic Transformation in polycrystalline Ni – Ti alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 27A. (Oct. 1996); p 3066-3073.
35. KAUFFMAN, G. B. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. *The Chemical Educator* Springer-Verlag. Vol. 2, N°2 (May. 1996); p 1 -21.
36. KYRIAKIDES, S and MILLER, J. E. On the propagation of Lüders Bands in steel Strips. *Journal of Applied Mechanics*. Vol. 67 (Dec. 2005); p 645-654.
37. LI, Z. Q and SUN, Q. P. The initiation and growth of macroscopic martensite band in nano-grained NiTi microtube under tension. *International Journal of Plasticity*. N° 18 (2002); p 1481–1498.
38. LIM, T. J and MCDOWELL, D. L. Cyclic thermomechanical behavior of a polycrystalline pseudoelastic shape memory alloy. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. N° 50 (2002); p 651- 676.
39. LIM, T.J and MCDOWELL, D. L. Mechanical behavior of Ni–Ti shape memory alloy under axial-torsional proportional and non-proportional loading. *ASME J. Eng. Mater. Tech.* N° 121 (1999); p 9–18
40. LIU, Y and XIE, Z. L. Twinning and detwinning of <011> type II twin in shape memory alloy. *Acta Materialia*. 51. (2003); p 5529–5543.
41. LIU, Y et al. Effect of ageing on the transformation behaviour of Ti–49.5 at.% Ni *Materials Science and Engineering A*. (2006). Article in press.

42. LIU, Y et al. Effect of pseudoelastic cycling on the Clausius-Clapeyron relation for stress-induced martensitic transformation in NiTi. *Journal of Alloy and Compounds*. N°449 (2008); p 82-87.
43. LIU, Y et al. Strain dependence of Pseudoelastic Hysteresis of NiTi. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 30A, N° 5 (May. 1999); p 1275-1282.
44. LIU, Y. Influence of plasticity on transformation behavior or martensitic in Ni-Ti. En: Symposium on Mechanics of Martensitic Transformations. (2001: Hong Kong). *Symposium on Mechanics of Martensitic Transformations*. University of Science and Technology, Hong Kong. Jun. 2001. p 11-15.
45. LÓPEZ, E. C; De ARAÚJO, J and GUÉNIN, Morin M. [Diseño de una máquina de fatiga para el estudio de alambres con memoria de forma base Ti-Ni](#). Vol. 6, No. 19. (Abr.-Jun. 2003).
46. LÓPEZ, H. F; SALINAS, A. y CALDERÓN, H. Plastic Straining Effects on the Microstructure of a Ti-Rich NiTi Shape Memory Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*. (Mar. 2001).
47. MCKELVEY A. L. and RITCHIE, R. O. On the temperature dependence of the superelastic strength and the prediction of the theoretical uniaxial transformation strain in Nitinol. *Philosophical Magazine A*. (Aug. 1999); p 1-17.
48. MCKELVEY, A. L and RITCHIE, R. O. Fatigue-Crack propagation in Nitinol, Shape-Memory and superelastic endovascular stent material. *Journal of Biomedical Materials Research*. (1999); p 1 -25.
49. MCNANEY, J. M; IMBENI, V and RITCHIE, R. O. An experimental study of the superelastic effect in a shape-memory Nitinol alloy under biaxial loading. *Mechanics of Materials*. N° 35 (2003); p 969–986.
50. MELTON, K. N and MERCIER, O. Fatigue Of NiTi Thermoelastic Martensites. *Acta Metallurgica*. Vol 27. (1979); p 137-144.
51. MIDDLETON, L. A; KENNON, N. F and DUNNE, D. P. Metallographic Method for Nitinol. *Metallography*. N° 17 (1985); p 51-59.

52. MIYAZAKI, S and OTSUKA, K. Development shape memory alloy. ISIJ International. Vol. 29, No. 5 (1989); p. 353-377.
53. MIYAZAKI, S et al. Fatigue life of Ti-50 at.% Ni and Ti - 40Ni -10Cu (at.%) shape memory alloy wires. Materials Science and Engineering A. N° 273-275 (1999); p 658-663.
54. MIYAZAKI, S; OTSUKA, K and WAYMAN, C. M. Morphological Changes associated transformations in Ti-Ni with single crystals the R-phase and martensítica. ISIJ International. Vol. 29, No. 5 (1989); p. 423-429.
55. MIYAZAKI, S; OTSUKA, K and WAYMAN, C. M. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni alloys. 1. Self-accommodation. Acta Metallurgica. N° 37 (1989); p 1873-1890.
56. MIYAZAKI, Suichi. Shape memory Alloys. http://www.jsps.go.jp/jbilat/asi/data_2004/L04.pdf
57. NEMAT-NASSER, Sia; GUO, Wei-Guo. Superelastic and cyclic response of NiTi SMA at various strain rates and temperatures. Mechanics of Materials. (2005). Article in press.
58. NG, K. L and SUN, Q. P. Stress – induced phase transformation and detwinning in NiTi polycrystalline shape memory alloy tubes. Mechanics Of Material. N° 38 (2006); p 41 – 56.
59. OCHOA, N; et al. Caracterización de una aleación con memoria de forma níquel- titanio utilizada para la fabricación de micro-tubos empleados en operaciones cardiovasculares. En: II ENCUESTRO NACIONAL DE MATERIALES (2º. 2006: Medellín). Ponencia del II Encuentro Nacional de Materiales. Medellín, 2006. ISBN 958-655-805-3.
60. OTSUKA, K and REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys. Progress in Materials Science. N° 50 (2005); p 511-678.
61. OTSUKA, K. and KAKESHITA, T. Science and Technology of Shape-Memory alloys: New Developments. <http://www.mrs.org/publications>. February 2002.

62. PELTON, R; DICELLO, J and MIYAZAKI, S. Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. *'Cordis Corporation*. Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Japan. 2000.
63. PIECZYSKA, E. A et al. Characteristics of energy storage and dissipation in TiNi shape memory alloy. *Science and Technology of Advanced Materials*. Vol. 6, N° 8. (Nov. 2005); p 889-894.
64. PIECZYSKA, E. A et al. Thermomechanical Investigations of Martensitic and Reverse Transformations in TiNi Shape Memory Alloy. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*. Vol. 52, No. 3 (2004).
65. POHL, M; HEßING, C and FRENZEL, J. Electrolytic processing of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*. N° 378 (2004); p 191–199.
66. ROBERTSON, S. W et al. Crystallographic texture for tube and plate of the superelastic/shape-memory alloy Nitinol used for endovascular stents. www.interscience.wiley.com (2004); p 190 -199.
67. RUSSEL, S. M. Nitinol Meeting and Fabrication. SMST – 2000 Conference Proceedings. Cordis Corporation, Nitinol Devices & Components. (2001); p 1 – 9.
68. RYKLINA E, P et al. Effects of strain aging on two-way shape memory effect in a nickel–titanium alloy for medical application *Materials Science and Engineering A*. (2006). Article in press.
69. SHAW, J. A. and KYRIAKIDES, S. Thermomechanical Aspects of NiTi. *J. Mech. Phys. Solids*. Vol. 43, No. 8 (1995); p 1243-1281.
70. SIDONS, D. J, and MOON, J. R. Tensile and compression performance of superelastic NiTi tubing”. *Materials Science and Technology*. Vol. 17, No. 9 (Sep. 2001); p 1073 – 1078.
71. SITNER, P; LIU, Y and NOVAK, V. On the origin of Lüders - like deformation of NiTi shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. N° 53 (2005); p 1719–1746.

72. SUN, Q. P and HWANG, K. C. Micromechanics modelling for the constitutive behavior of polycrystalline shape memory alloys. I. Derivation of general relations. *J. Mech. Phys. Sol.* N° 41. (1993); p 1–17.
73. SUN, Q. P and LI, Z. Q. Phase transformation in superelastic NiTi polycrystalline micro-tubes under tension and torsion—from localization to homogeneous deformation. *International Journal of Solids and Structures.* N° 39 (2002); p 3797–3809.
74. TABANLI, R. M; SIMHA, N. K and BETGER, B. T. Mean strain effects on the fatigue properties of superelastic NiTi. *Metallurgical and Materials Transactions.* Vol. 32A, N° 7 (Jul. 2001).
75. TABANLI, R. M; SIMHA, N. K and BETGER, B. T. Mean stress effects on fatigue of NiTi. *Materials Science and Engineering A.* N° 273 – 275 (1999); p 644-648.
76. TANAKA, K et al. Phenomenological analysis of plateaus on stress-strain hysteresis in TiNi shape memory alloy wires. *Mechanics of Materials*, Vol. 24, N° 1 (Sep. 1996); p 19-30.
77. TANAKA, K et al. Phenomenological analysis on subloops and cyclic behavior in shape memory alloys under mechanical and/or thermal loads. *Mechanics of Materials*, Vol. 19, N° 4. (Feb. 1995); p 281-292.
78. TIRRY, W and SCHRYVERS, D. High resolution TEM study of Ni₄Ti₃ precipitates in austenitic Ni₅₁Ti₄₉. *Materials Science and Engineering A.* N° 378 (2004); p 157–160.
79. TOBUSHI, H et al. Influence of strain rate on superelastic properties of TiNi shape memory alloy. *Mechanics of Materials.* Vol. 30, N° 2 (Oct. 1998); p 141-150.
80. TOLOMEO, D; DAVINSON, S and SANTINORANONT, M. Cyclic properties of Superelastic Nitinol: Design Implications. SMST – 2000 Conference Proceedings. Cordis Corporation, Nitinol Devices & Components. (2001); p 471-541.

81. TORO, A et al. Microstructural characterization of Ni-Ti vascular Stents. Medical Device Materials III: Proceedings of the materials & process for Medical Device Conference. ASM International; p 63-68.
82. TSOI, K. A; SCHROOTEN, J and STALMANS; R. Part I. Thermomechanical characteristics of shape memory alloys. Materials Science and Engineering A. N° 368 (2004); p 286-298.
83. WANG, Z. G et al. M. Temperature memory effect in TiNi-based shape memory alloys. Thermochemica Acta. (2005); p 199-205.
84. ZHANG, X and SEHITOGLU, H. Crystallography of the $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ phase transformations in NiTi. Materials Science and Engineering A. N° 374 (2004); p 292–302.
85. ZIOLKOWSKI, A; RANIECKI, B; MIYAZAKI, S. Stress induced martensitic transformation kinetics of polycrystalline NiTi shape memory alloy. Materials Science and Engineering A. N° 378 (2004); p 86-91.