

ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Introducción

1.1. Historia de las aleaciones con memoria de forma

1.2. La transformación martensítica

- 1.2.1. Martensita: perspectiva microscópica
- 1.2.2. Martensita: perspectiva macroscópica
- 1.2.3. El origen de la memoria de forma
- 1.2.4. Martensita inducida por tensión: superelasticidad
- 1.2.5. Efecto doble memoria de forma

1.3. Tipos de aleaciones con memoria de forma

1.4. Aleaciones con memoria de forma níquel titanio (NiTi)

- 1.4.1. Propiedades mecánicas
- 1.4.2. Fabricación de las aleaciones NiTi
- 1.4.3. Procesado final de las aleaciones NiTi

1.5. Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (abreviado como SMA “Shape Memory Alloy”) son aleaciones metálicas que, después de una deformación aparentemente plástica, vuelven a su forma original tras un calentamiento. Los mismos materiales, dentro de un determinado rango de temperaturas, pueden ser deformados hasta casi un 10% volviendo a recuperar su forma original al ser descargados. Estos inusuales efectos son llamados memoria de forma térmica (o *Efecto memoria de forma*) y memoria de forma elástica (o *Superelasticidad*) respectivamente. Ambos efectos son debidos a un cambio de fase llamada *transformación martensítica termoelástica*. Dado que las SMA responden de una forma peculiar a los cambios de temperatura y tensión, han sido clasificados como “materiales inteligentes” (“smart materials”). Las aplicaciones potenciales de estos dos principales comportamientos son enormes, pudiendo ser usados para generar fuerza o movimiento (mediante el efectos memoria de forma) o almacenar energía (superelasticidad).

Tal y como acabamos de comentar la memoria de forma se refiere a la capacidad de ciertos materiales de "recordar" una forma, incluso después de severas deformaciones: una vez deformada a bajas temperaturas (en su fase martensítica), estos materiales permanecerán deformados hasta que sean calentados, entonces volverán espontáneamente a su forma original que tenían antes de la deformación. La base para el efecto de memoria de forma es que los materiales pueden transformarse desde y hacia la martensita fácilmente. Como no podemos entender muchos de los aspectos ingenieriles de la memoria de forma sin antes conocer ciertos principios básicos de la martensita y su formación, en este capítulo se exponen, después de una breve introducción de la historia de las aleaciones, los principios microscópicos y macroscópicos de la martensita de un modo cualitativo pues son la base para el entendimiento de la memoria de forma. Posteriormente se revisan las principales características de las aleaciones con memoria de forma: comenzamos analizando las propiedades metalúrgicas desde un nivel microscópico para proseguir explicando cómo las transformaciones de fase que observamos microscópicamente dan lugar al efecto memoria de forma que observamos físicamente. Después de revisar las principales aleaciones que poseen estas propiedades, nos centramos en las aleaciones níquel titanio dado que son las que hemos trabajado en esta investigación. De ellas se explican las principales propiedades mecánicas, sus particularidades, su proceso de fabricación y procesamiento posterior. Por último se revisan las principales aplicaciones de estas aleaciones, tanto al campo de la biomedicina, donde han encontrado mayor cabida, como al campo industrial.

1.1 HISTORIA DE LAS SMA

Los primeros pasos en el descubrimiento del efecto memoria de forma fueron, según Miyazaki y Otsuka [MIY,1989] en los años 1930, cuando A.Ölander descubrió el efecto superelástico en una aleación Au-Cd en 1932 [OLA, 1932] y, más tarde, Greninger y Mooradian [GRE, 1938] observaron la aparición y desaparición de fase martensita a medida que crecía y decrecía la temperatura en una aleación de Cu-Zn. Los fundamentos del efecto memoria gobernado por el comportamiento termoelástico de la martensita fue extensamente explicado una década más tarde por Kurdjumov y Khazanchi [KUR,1959] y también por Chang y Read [CHA,1951]. Pese a estos

descubrimientos, el más importante se realizó en 1962, cuando Buehler y sus colaboradores, en el Naval Ordnance Laboratory (ahora Naval Surface Warfare Center), desarrollaron una aleación de níquel y titanio (NiTi) con un efecto memoria de forma aún más acusado que el descubierto con el AuCd y denominaron el nuevo material como Nitinol (derivado de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [BUE,1967]. El descubrimiento de Buehler abrió una gran puerta a la investigación en la búsqueda de nuevas aleaciones con capacidades de memoria de forma así como al estudio de su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones. Pero, pese a todos los avances realizados en el descubrimiento de nuevas aleaciones metálicas con estas propiedades, el Nitinol sigue siendo la aleación más comercial y más extendida debido a su buena estabilidad al ciclado, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y capacidad de recuperar grandes deformaciones.

1.2. LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

1.2.1. Martensita: perspectiva microscópica

Las transformaciones de estado de los sólidos son de dos tipos: *de difusión y de desplazamiento* [WAY, 1990]. *Las transformaciones por difusión* son aquellas en las que sólo se puede formar una nueva fase moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Se requiere un amplio rango de difusión porque la nueva fase es de diferente composición química que la matriz de la que se forma. Dado que se requiere una migración atómica, la evolución de este tipo de transformación depende del tiempo y la temperatura. Sin embargo, *las transformaciones por desplazamiento* no requieren un amplio rango de movimientos y en este caso los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz. Dado que no es necesario una migración atómica, estas transformaciones por desplazamiento generalmente son independientes del tiempo y el movimiento de la interfase entre las dos fases es tremendamente rápido, estando limitado sólo por la velocidad del sonido. Se suelen llamar transformaciones atérmicas, dado que la cantidad de nueva fase creada usualmente depende sólo de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura. *Las transformaciones martensíticas* son generalmente de este

segundo tipo, y se forman enfriando desde una fase a alta temperatura llamada *fase madre o austenita*. Son, además, transformaciones independientes de la difusión, que se produce de modo instantáneo y manteniendo una relación de orientación entre la fase madre y la martensítica. Los términos de martensita y austenita originalmente se referían sólo a fase de aceros, sin embargo se ha extendido el término refiriéndose no sólo al material sino al tipo de transformación. Son, además, transformaciones de primer orden en el sentido de que se libera calor en su formación, hay una histéresis asociada a esa transformación y hay un rango de temperatura el en que coexisten austenita y martensita [OTS,1999]. Resumiendo las principales características de la martensita, podemos ver que se forma enfriando, con una fracción de volumen de martensita aumentando a medida que la temperatura se va reduciendo pero con una fracción de volumen independiente del tiempo y heredando la composición y la ordenación atómica de la fase madre (debido a la ausencia de difusión).

Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación de austenita a martensita puede explicarse separada en dos partes: *deformación de la red cristalina y cizalladura invariante de la red* y, aunque cristalográficamente este proceso es más complicado, podemos hacer una aproximación cualitativa en dos dimensiones bastante simple: la primera parte, *deformación de la red cristalina*, consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la antigua [WAY, 1992]. En la figura 1.1 se esquematiza la estructura austenita en el diagrama (a), y la progresión hacia una estructura totalmente martensita se reproduce de (b) a (d). Nótese que a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos es desplazada tan solo una pequeña distancia. El resultado final de esos pequeños movimientos coordinados es la nueva estructura martensítica.

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

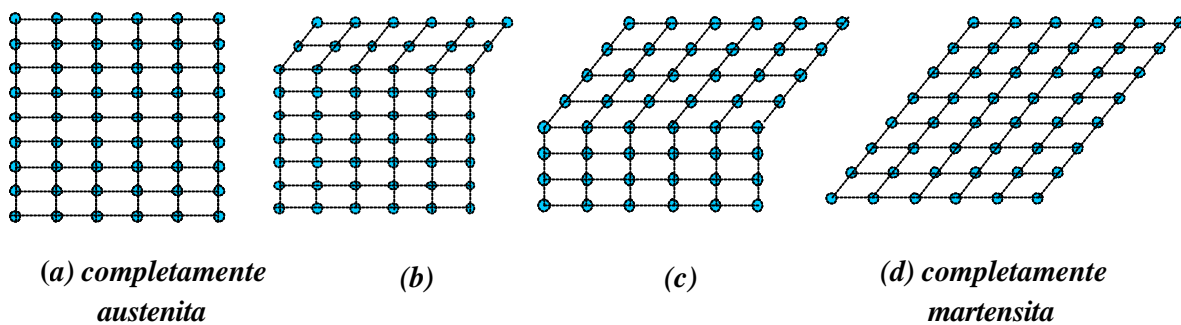


Figura 1.1: se muestra esquemáticamente en dos dimensiones, la transformación de austenita a martensita. (a) siendo completamente austenita (d) completamente martensita. En (c) a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos se desplaza sólo una pequeña distancia.

Tanto la forma de la nueva fase, como la austenita circundante, deben ser alteradas para acomodarse a una nueva estructura. Hay dos mecanismos generales por los cuales esto puede pasar: por **deslizamiento** (figura 1.2(a)) o por **maclado** (figura 1.2(b)) [AND, 1987]. En ambos casos, cada celda individual, o paralelogramo, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original. El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo común en la mayoría de martensitas. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen (debería ser necesario) pero puede acomodar cambios de formas en un modo reversible. Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, se requiere que la acomodación sea completamente reversible, en otras palabras, el maclado debe ser el proceso de acomodación predominante. En el modelo bidimensional de la figura 1.2 (o más gráficamente, la figura 1.3), sólo se requieren dos direcciones de cizalladura (o variantes) para restaurar la forma completa original de la matriz. En tres dimensiones la situación puede ser complicada: las martensitas de la aleación con memoria de forma Cu-Zn-Al por ejemplo, necesita cuatro variantes martensíticas para una acomodación completa, y las martensitas de la SMA Ni-Ti requieren tres [OTS, 2001]. Así pues, la transformación martensítica se efectúa mediante un proceso de cizalladura que forma placas monocristalinas coherentes con la fase originarias.

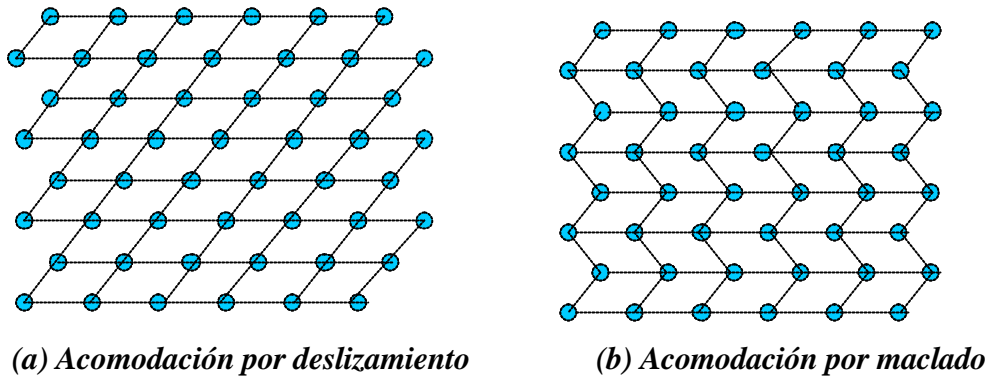
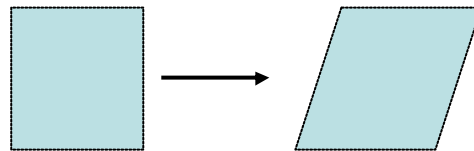
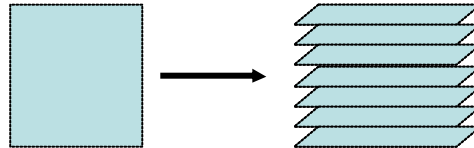


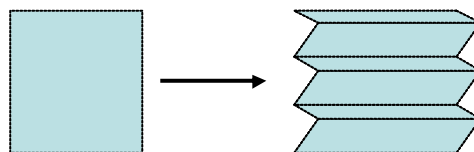
Figura 1.2: Los dos mecanismos de acomodación a la forma del cambio debido al cortante atómico de la transformación martensítica. En deslizamiento (izquierda), la microestructura es dañada irreversiblemente. En el caso de maclado (derecha) la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volumen sustanciales.



(a) Cambio de forma debido a la transformación martensítica



(b) Acomodación de la deformación por deslizamiento



(c) Acomodación de la deformación por maclado

Figura 1.3: Forma gráfica de representación de los dos mecanismos de acomodación.

Aunque existe un desplazamiento de la red original a lo largo de las placas de martensita, éste se produce sin discontinuidad en la intercara que separa las dos estructuras. Esto significa que la superficie de separación entre la martensita y la fase de partida es coherente, siendo el plano de acomodación un plano invariante, es decir, con distorsión y

rotación nula, no produciéndose ni pérdida de coherencia ni distorsión elástica. Es decir, es una transformación homogénea en donde las líneas rectas siguen siendo rectas y los planos siguen siendo planos. Por tanto, la transformación se puede describir como una cizalladura homogénea paralela al plano de acomodo existiendo, pues, diversas posibilidades de orientación de la martensita que se corresponde con las diferentes orientaciones de los planos de acomodo de las direcciones de cizalladura.

El proceso de maclado para la acomodación juega un importante papel en el efecto memoria de forma y por ello entraremos en mayor detalle [ROY, 1995], [ROY,1996]. Como puede verse en la figura 1.4, la frontera del maclado es un plano especular: cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Algunas propiedades de estas fronteras son que tienen una energía muy baja y son bastante móviles, por ello, la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de esas fronteras. Volviendo a la figura 1.2 y comparando las esquinas de las estructuras de la figura 1.2(a) y 1.2(b), puede verse que la acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado permanecen intactos. Si se aplica una tensión a la estructura 1.2(b) las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. En la figura 1.5 se muestra un ejemplo. El resultado de mover una frontera de maclado, es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será elegida como la más favorablemente orientada a la tensión aplicada. En el caso ideal, una sola variante de martensita puede producirse tensionando una cantidad suficiente. Este proceso (la condensación de muchas variantes de maclado en una única variante favorable) se llama **demaclado**. Hasta ahora hemos considerado sólo el maclado dentro de láminas individuales de martensitas, pero el análisis cristalográfico también ha mostrado que las fronteras entre láminas de martensitas también se comportan como fronteras de maclado, por ejemplo, las láminas individuales de martensitas por sí mismas, son maclas respecto a las láminas adjuntas. Por ello, el término frontera de maclado, se refiere generalmente a las fronteras entre láminas de martensitas tanto como las fronteras dentro de las láminas.

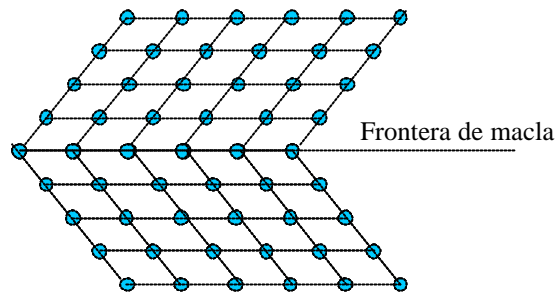


Figura 1.4: vista esquemática de una frontera de maclado. Un átomo situado en la frontera es especular a derecha e izquierda. Los átomos de la frontera están enlazadas muy similarmente a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que las fronteras de maclado tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

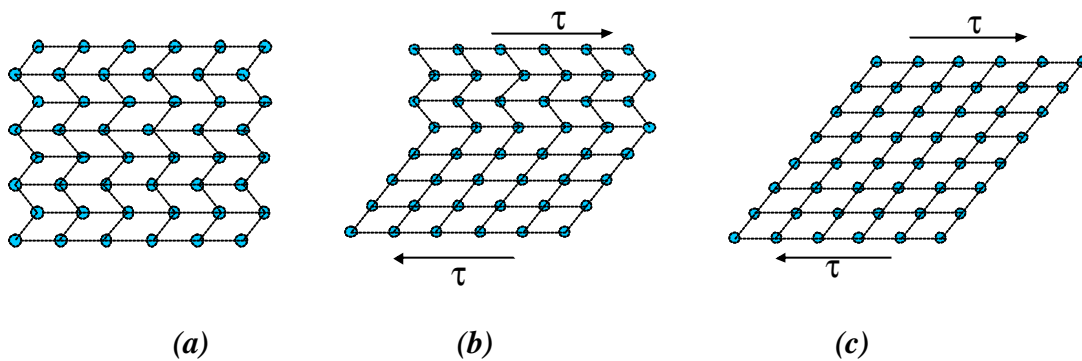


Figura 1.5: las fronteras de maclado en la martensita pueden moverse fácilmente ante la aplicación de una tensión cortante. Este movimiento de maclas produce una inestabilidad en la acomodación, y por ello la forma de la red cambia.

En las figuras 1.1 a 1.5, no se han distinguido diferentes tipos de átomos, pero en una aleación, se presentan varias especies de átomos [GIL, 1998]_a. Se ha de considerar, pues, cómo se distribuyen esos átomos en los espacios de la red cristalina. En el acero, los átomos están desordenados, esto es, los diferentes elementos se distribuyen aleatoriamente en los espacios de la red. En Ni-Ti, sin embargo, los átomos están ordenados, significando que los átomos de Ni y Ti se hallan en sitios muy específicos (figura 1.6). Durante la transformación martensítica, la martensita adquiere la misma ordenación que la austenita, y a esto se le llama **ordenación heredada**. Hay que hacer notar que la estructura mostrada en las figuras 1.6a y 1.6b tienen una simetría centrada en el cuerpo (la figura 1.6a es de hecho una cúbica centrada en el cuerpo BCC, mientras que 1.6b no es técnicamente BCC pero se llama estructura B2 o estructura CsCl). Las aleaciones con memoria de forma se basan generalmente en una simetría BCC, algunas en la estructura BCC, más frecuentemente en

la estructura B2, y algunas con una ordenación aún más compleja llamada DO3, también basada en la simetría BCC. (Figura 1.6c). Es interesante hacer notar que la progresión de BCC ó B2 a la simple DO3 presenta la necesidad de que los diferentes átomos permanezcan separados unos de otros.

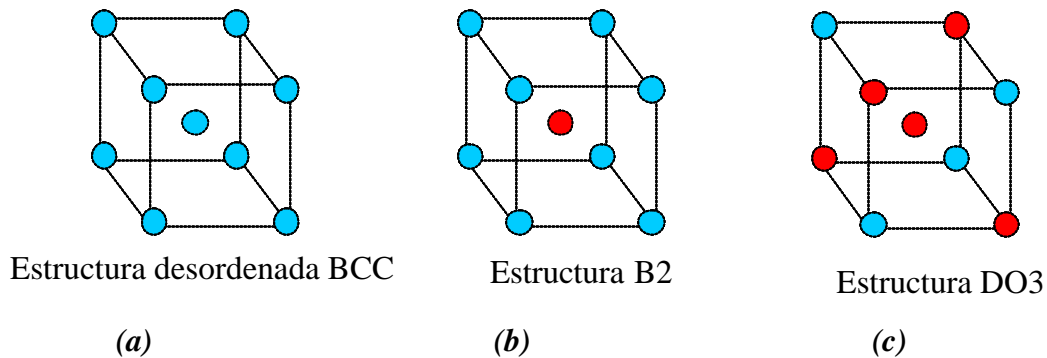


Figura 1.6: estructuras ordenadas y desordenadas que se encuentran comúnmente en las SMA. (a) estructura desordenada BCC, donde los diferentes átomos se han distribuido aleatoriamente. (b) estructura B2 encontrada en Ni-Ti, donde los distintos átomos están situados en la red de modo que consiguen separarse entre ellos lo máximo posible. Aunque tanto la (a) como la (b) parecen estructuras centradas en el cuerpo, la (b) no lo es pues los átomos de las esquinas son de diferente naturaleza que el átomo del centro. (c) estructura aún más ordenada llamada DO3 encontrada en Cu-Al-Ni.

1.2.2. Martensita: perspectiva macroscópica

Desde un punto de vista macroscópico prácticamente todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes, y por ello a medida que atravesamos el punto de transformación mediante una variación de las temperaturas, aparecen una gran variedad de cambios en las propiedades significativas [HAR, 1990]. Cualquiera de ellos puede usarse para seguir el progreso de la transformación, como se ve en la figura 1.7. Las temperaturas M_s , M_f , A_s y A_f que se indican en el gráfico se refieren a las temperaturas a las cuales la transformación martensítica comienza y acaba, y la temperatura a la cual la transformación austenítica empieza y termina. No existe, pues, una determinada temperatura, sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación, denominadas **Temperaturas características o Temperaturas de Transformación**, fundamentales en la caracterización de estas aleaciones [BUEH, 1967]. En el proceso de enfriamiento, la primera de esas temperaturas es la **Temperatura de inicio de la Transformación Martensítica** (M_s), a partir de la cual se empieza a formar martensita por temperatura.

Esta transformación termina a medida que decrece la temperatura a una temperatura cercana a M_f o ***Temperatura final de la Transformación Martensítica***. El siguiente conjunto de temperaturas características de transformación es ***la Temperatura de inicio de la transformación austenítica y la final de austenita***, A_s y A_f respectivamente. La formación de la fase austenítica comienza a medida que la aleación, en el proceso de calentamiento, alcanza la temperatura A_s . Se comienza a formar entonces una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, rígida y dura, que se termina de formar alrededor de A_f . Cuando el elemento se calienta más allá de A_f , la deformación se recupera completamente obteniendo el efecto memoria de forma. De la figura 1.7, también se hace evidente que los procesos de transformación de austenita a martensita y viceversa, siguen diferentes caminos como consecuencia de la ***histéresis de la transformación***. Microscópicamente, esta histéresis se puede asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras relativas de maclado de la martensita [WAY,1990] y se suele caracterizar por el ***ancho de histéresis*** o diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita. Se define pico de austenita (A_p) y de martensita (M_p) como aquella temperatura donde el 50% del material ya ha transformado. La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente son típicos los rangos de valores entre 20-40°C para materiales con memoria de forma [FUN,1984].

Existen muchas propiedades de las SMA que varían con la transformación martensítica, pero una de las que cambia de modo más significativo es el límite elástico [HAR, 1990]. La estructura martensítica puede deformarse moviendo fronteras de maclado, que son bastante móviles. Por ello, el límite elástico es mucho más bajo que el de la austenita, que debe deformarse por generación de dislocaciones y movimiento. Sólo una cierta cantidad de deformación martensítica puede ser acomodada por este proceso de movimiento de maclado y, una vez excedido, el material se deformará de nuevo elásticamente y, eventualmente, cederá por segunda vez, esta vez de modo irreversible (movimiento de dislocación). Este inusual comportamiento a tensión puede observarse en la figura 1.8 para una aleación níquel titanio equiatómica de la casa Euroflex SME495 ensayada a tracción en el laboratorio hasta la rotura. La meseta de tensión que se aprecia en el gráfico, está relacionada con la histéresis térmica que, a su vez, está controlada por la tensión de fricción de las fronteras de maclado. El ratio de resistencias a la deformación reversible e

irreversible (movimiento de las maclas hacia el deslizamiento) está caracterizado por el ratio del límite elástico de martensita a austenita. En general, interesa maximizar este ratio en una aleación con memoria de forma, para que así toda la deformación pueda ser recuperada mediante calentamiento. Ratios típicos son del orden de 0,1 a 0,2.

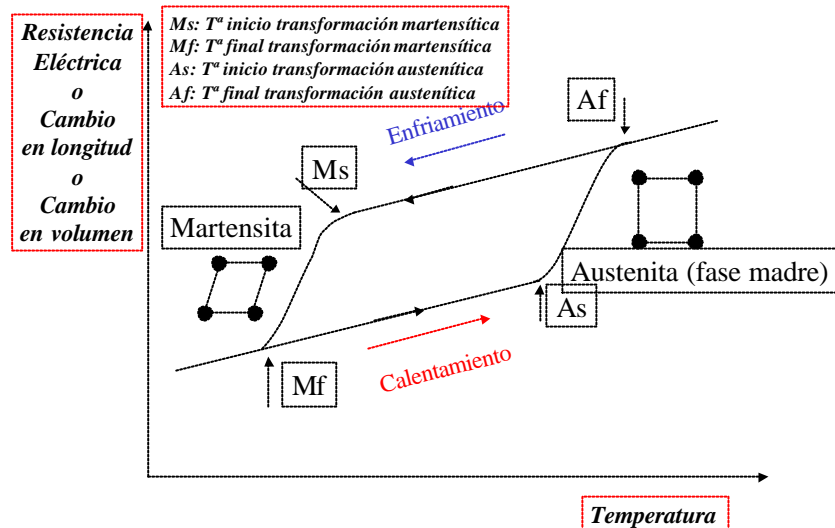


Figura 1.7. Representación hipotética de los cambios en las propiedades vs. temperatura en una transformación martensítica de una aleación con memoria de forma. La fase madre (austenita) se representa por un retículo cuadrado, y la martensítica por uno rómbico. Se marcan en él las temperaturas características.

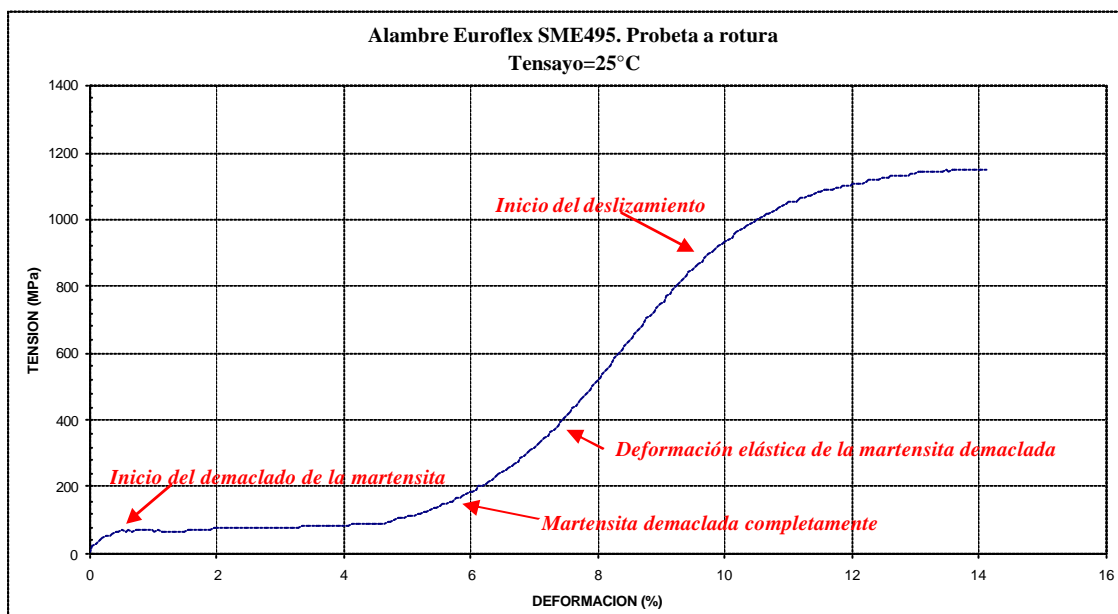


Figura 1.8. Curva tensión deformación para la aleación SME495 ensayada a tracción hasta rotura. Muestra el comportamiento típico de un material martensítico maclado con dos regiones elásticas distintas y dos mesetas de plasticidad. La primera debida al movimiento de maclado y la segunda al deslizamiento.

1.2.3. El origen de la Memoria de Forma

Aunque no se ha especificado, queda implícito por lo explicado anteriormente que la martensita es generalmente una fase menos simétrica que la austenita. La consecuencia de esto es que hay muchas maneras por las cuales la martensita puede formarse a partir de la austenita, pero sólo por un camino volverá a la estructura austenítica. En nuestro ejemplo bidimensional, se pueden aplicar dos direcciones cortantes a los cuadrados que producirán dos variantes romboédricas diferentes (figura 1.2(b), por ejemplo), pero como no hay dos posibles variantes de austenita, ambas formas romboédricas deberían volver a la misma estructura geométrica cuadrada mostrada en la figura 1.1(a). Este simple concepto geométrico es la base del *Efecto de memoria de forma* y se resume esquemáticamente en la figura 1.9.

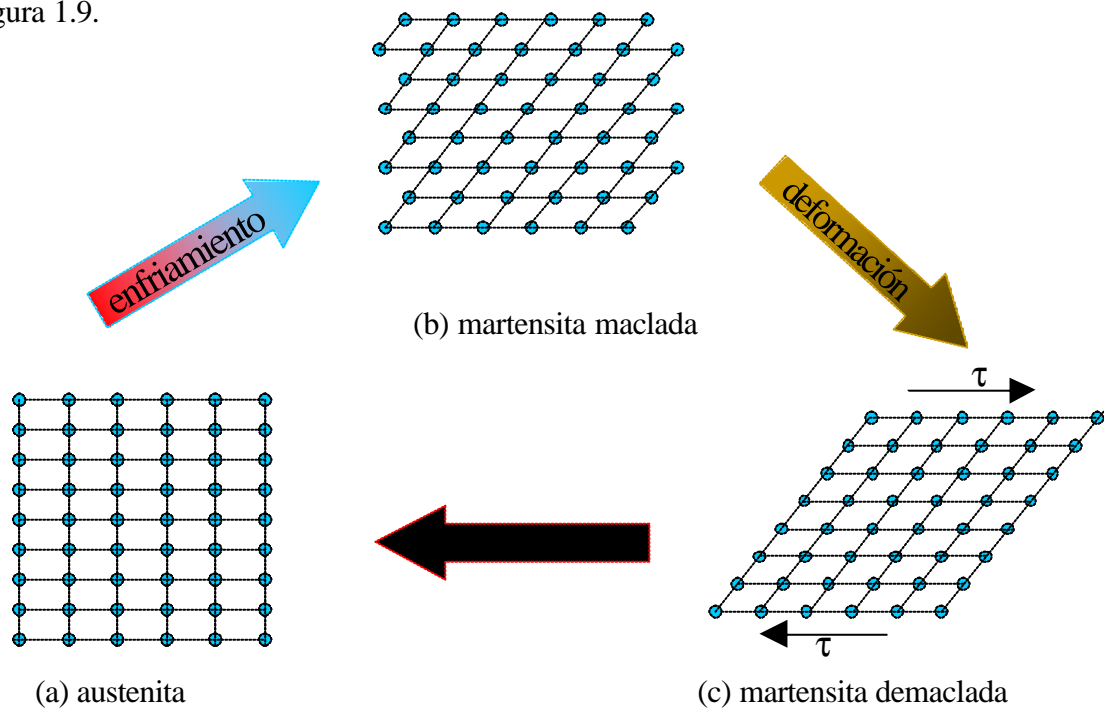


Figura 1.9: Descripción microscópica del proceso de memoria de forma: la austenita (a) es enfriada para formar martensita maclada (b) sin sufrir cambio en la forma. Posteriormente se deforma moviendo las fronteras de maclado (c). Calentando tanto el estado (b) como (c), se volverá a la estructura y forma original austenítica.

Enfriando desde austenita (figura 1.9(a)), se forman las variantes de martensita autoacomodadas (figura 1.9(b)). Las fronteras de maclado migran durante la deformación, dando lugar a una distribución preferente de las variantes de martensita (o en el caso extremo mostrado en la figura 1.9(c), una única variante). Sin importar la distribución de

las variantes de martensita, sólo hay una posible estructura reversible (la de la figura 1.9(a)), y con la reversión a austenita debe volver la forma original. Por ello, la acomodación de forma debida a los movimientos de la frontera de maclado puede realizarse solamente por una estructura martensítica menos simétrica y, cuando la austenita, de estructura más simétrica, reaparece, la deformación por maclado debe también desaparecer [OTS, 1999].

De forma macroscópica el efecto de memoria de forma también puede describirse esquemáticamente en la Figura 1.10. No hay cambio en la forma de un elemento enfriado desde por encima de A_f a por debajo de M_f . Cuando el elemento es deformado por debajo de M_f permanece con esa deformación hasta que se calienta. La recuperación de la forma comienza en A_s y es completada en A_f . En el punto de inflexión entre A_s y A_f , cerca del 50% de la forma original ya está recuperada. Una vez que la forma se ha recuperado en A_f , no hay más cambios en la forma cuando el elemento es enfriado hasta por debajo de M_f y la memoria de forma puede sólo ser reactivada deformando la martensita otra vez. En otras palabras, el efecto memoria de forma ocurre sólo una vez, y por eso se suele llamar *memoria de forma simple*, en contraste con el *doble efecto memoria de forma*, que se describirá más tarde. Las deformaciones de recuperación son del orden del 7% en las aleaciones SMA, aunque algunas llegan al 10%.

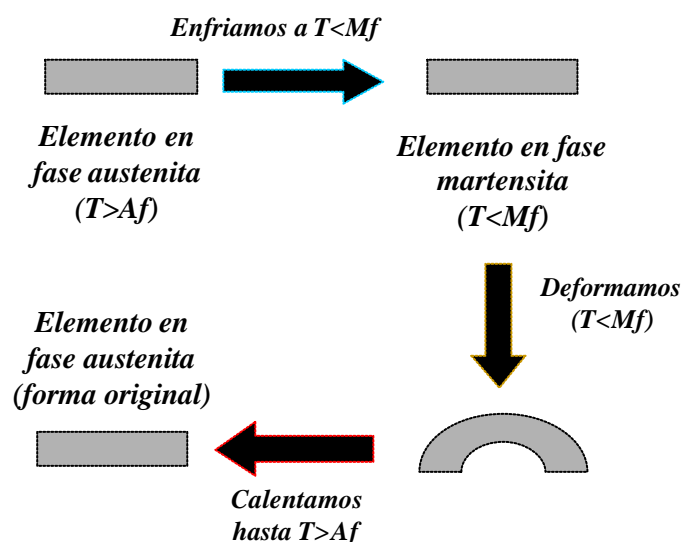


Figura 1.10: Esquema del efecto memoria de forma.

1. 2. 4. Martensita Inducida por Tensión: Superelasticidad

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

La formación de martensita es un proceso termoelástico, lo que quiere decir que un descenso incremental de la temperatura entre M_s y M_f produce un ligero crecimiento de las láminas de martensita existentes y la nucleación de algunas nuevas. Pero, cuando la temperatura asciende incrementalmente, las nuevas láminas nucleadas desaparecen y aquellas que crecieron ligeramente en el enfriamiento, se reducen un poco. Dicho de otra forma, hay una equivalencia entre la temperatura y la tensión: un decrecimiento en la temperatura es equivalente a un crecimiento de la tensión, ambas estabilizando la martensita. La martensita es también cristalográficamente reversible, lo cual significa que la reversión de una lámina en el calentamiento es justo la inversa del proceso de formación: la lámina sufre un "cortante regresivo" y luego desaparece. Normalmente, en el enfriamiento, la martensita puede formarse en M_s bajo ninguna tensión. Pero en el mismo material, la martensita puede formarse por encima de M_s si se le aplica una tensión, y la martensita así formada se le llama *martensita inducida por tensión (SIM)*. La fuerza impulsora para la transformación es ahora mecánica, y opuesta a la térmica [DUE, 1990].

Por encima de M_s la tensión requerida para producir SIM incrementa al incrementar la temperatura, como se observa en la figura 1.11. De hecho, la variación en la tensión necesaria para producir SIM incrementa linealmente con la temperatura por encima de M_s y si extrapolamos la tensión, ésta disminuirá hasta cero para el valor M_s . La variación lineal de la tensión para inducir martensita en función de la temperatura, obedece la ecuación de Clausius-Clapeyron, expresada usualmente como:

EC.1.1

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

Donde P es la presión, T la temperatura, ΔH es el calor latente de transformación y ΔV el cambio de volumen en la transformación. Esta ecuación generalmente se expresa de forma:

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = - \frac{\Delta H}{e_o} \quad \text{EC.1.2}$$

Donde ΔH y T tienen el mismo significado que antes y σ , M_s y e_o son respectivamente, la tensión aplicada, la temperatura M_s y la deformación de transformación a lo largo de la tensión aplicada. El incremento de dificultad para inducir martensita por tensión continua incrementando con la temperatura hasta M_d , por encima de la cual la tensión crítica para inducir martensita es mayor que la necesaria para mover dislocaciones. Esto hace que M_d sea la temperatura más alta a la cual es posible obtener martensita. Por ello el rango de temperaturas para SIM es desde M_s hasta M_d [DUE, 1996].

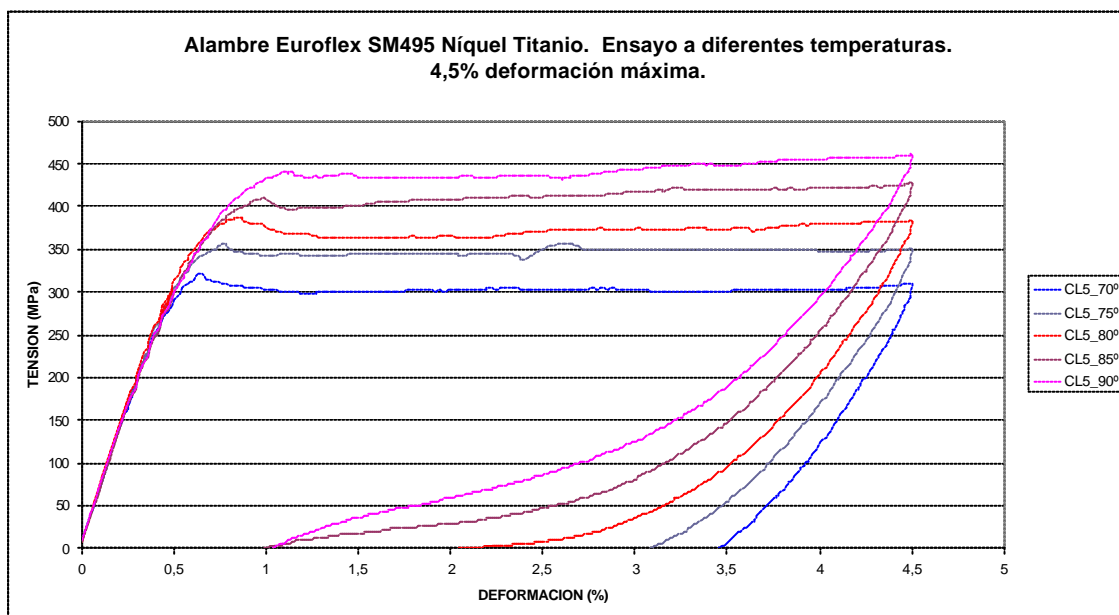


Figura 1.11. Ensayo a tracción al 4,5% de deformación máxima para una aleación SMA Níquel Titanio equiatómica. Se puede observar como, a medida que incrementa la temperatura, se incrementa la tensión necesaria para producir SIM.

Para las aleaciones SMA más comunes, la concordancia con la ecuación de Clausius-Clapeyron en la formación de SIM es bastante obvia. Más aún, todas las temperaturas de transformación están afectadas por la tensión del mismo modo. Así, generalizando la fórmula como ds/dT , obtenemos un importante descriptor de las aleaciones con memoria de forma llamado *ratio de tensión o coeficiente de influencia de tensión*. Si representamos esta relación en un gráfico tensión-temperatura (Figura 1.12(a)) se observa como las cuatro temperaturas de transformación cambian con el nivel de tensión, desplazándose hacia valores más altos en proporción lineal con la tensión [BRI,1993], [ZHA,1997]. La obtención de estas relaciones tensión-temperatura, denominado *gráfico tensión temperatura crítico* [BRI, 1993], será fundamental para las ecuaciones constitutivas macroscópicas y la obtención de sus parámetros. Fijándonos en la figura 1.12 hay que destacar en primer lugar que, generalmente, cuando se habla de temperaturas de transición, siempre se suelen dar a tensión cero, pero en muchos casos se omite el subíndice 0. En segundo lugar, pese a que en la figura se presentan las cuatro temperaturas con la misma pendiente, no es siempre así tal y como se demuestra en el Capítulo 3 y 4 del presente trabajo. Por último, y tal como se comenta en el Capítulo 2, a veces se representa este gráfico de la forma observada en la figura 1.12(b), donde, según T.E. Dye [DYE, 1990], la relación entre la tensión y la temperatura para temperaturas inferiores a M_s , es una recta prácticamente paralela al eje de las temperaturas.

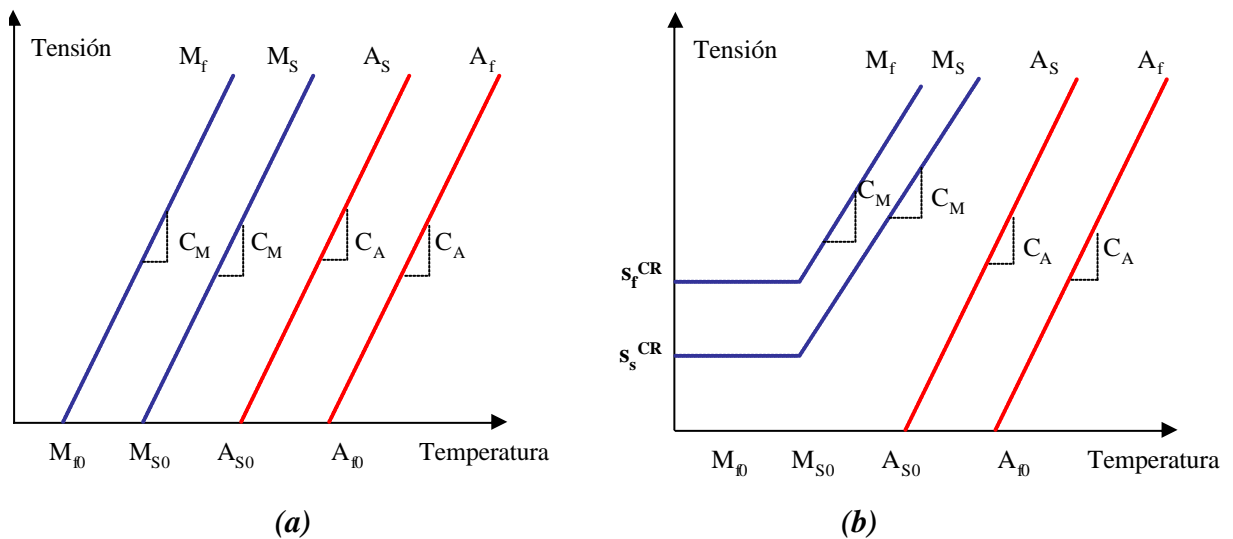


Figura 1.12: Diferentes consideraciones para el diagrama crítico tensión-temperatura para la variación de las temperaturas de transformación con la tensión.

Observando la figura 1.12, **la superelasticidad** aparece cuando el material es deformado por encima de A_s , pero aún por debajo de M_d . En este rango, la martensita puede hacerse estable con la aplicación de la tensión, pero se vuelve inestable otra vez cuando la tensión se elimina. La figura 1.13 muestra una curva tensión-deformación "superelástica" (referida a un bucle superelástico) para una aleación SMA ideal.

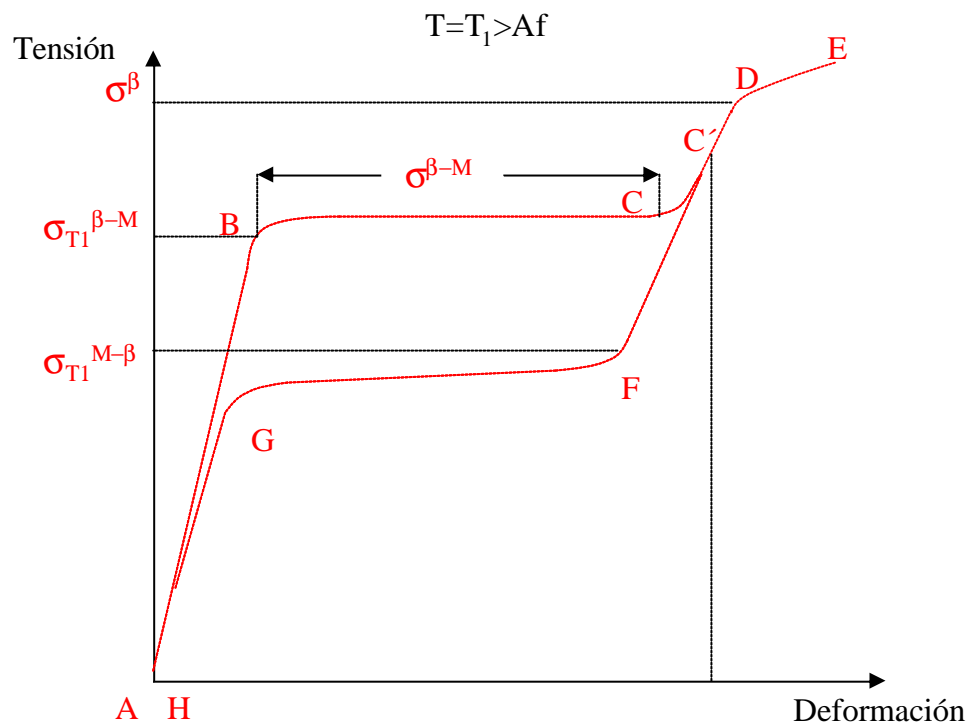


Figura 1.13: Curva tensión-deformación para una SMA ideal cargada por encima de la temperatura A_s y descargada, que muestra diferente comportamiento superelastico. La martensita inducida por tensión se forma durante la carga, es inestable y desaparece en la descarga.

En la figura 1.13, el estado inicial de fase es β (austenita) definido por una temperatura $T_1 > A_f$: AB es el tramo de deformación elástica de la fase original, $\sigma_{T_1}^{\beta-M}$ marca el comienzo de la formación de las primeras placas inducidas por tensión. En el punto C concluye la transformación martensítica. La pendiente BC refleja la facilidad con la que progresa la transformación β - martensita inducida por tensión. Si se sigue aumentando la tensión (punto C) el material puede estabilizar una estructura totalmente martensita que puede ser deformada elásticamente (tramo CD). Si se sigue aplicando tensión se alcanza en el punto D el límite elástico de la martensita σ_β , y el material martensítico empieza a deformarse plásticamente hasta que se produce la rotura en tensiones superiores. Si se elimina la tensión antes de alcanzarse el punto D (por ejemplo C'), la

deformación se recupera en diferentes etapas: la primera de ellas, C'F, corresponde a una recuperación elástica de la martensita, al alcanzarse $\sigma_{T1}^{M-\beta}$ (punto F) se inicia la transformación reversa, es decir, la martensita vuelve a fase β , concluyendo totalmente la transformación en el punto G. Por último, en el tramo GH se produce la recuperación elástica de la fase madre.

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

En la figura 1.14 se presenta un gráfico tensión-deformación real para una aleación níquel titanio obtenida en el laboratorio de ensayos mecánicos de la Universidad Rovira i Virgili donde se aprecia un comportamiento superelástico, a diferencia de la figura 1.11 donde se observó un comportamiento pseudoelástico.

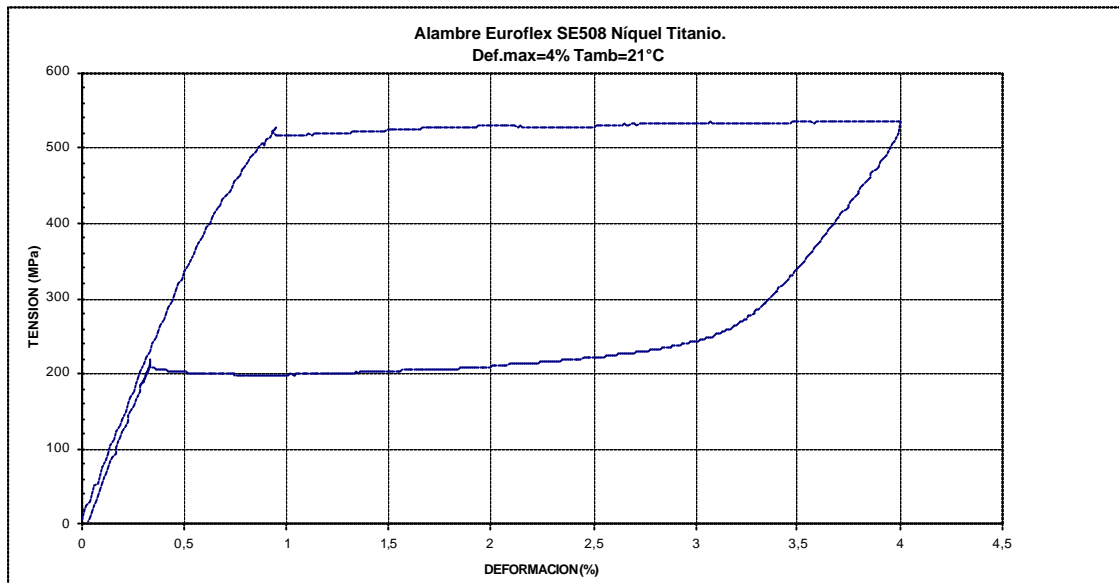


Figura 1.14. Gráfico superelástico tensión deformación para una aleación de níquel titanio de la casa Euroflex SE508 realizado en el laboratorio a temperatura ambiente.

Explicados los dos comportamientos típicos de las SMA podemos remarcar algunos puntos fundamentales o peculiaridades de la relación tensión-deformación de estas aleaciones. Primero de todo, la relación tensión-deformación es altamente dependiente del camino. Camino, en este caso, implica historia del elemento en temperatura, deformación y condición de carga. Como ejemplo, en la figura 1.15 podemos apreciar representados los comportamientos de una SMA ideal función de la T.

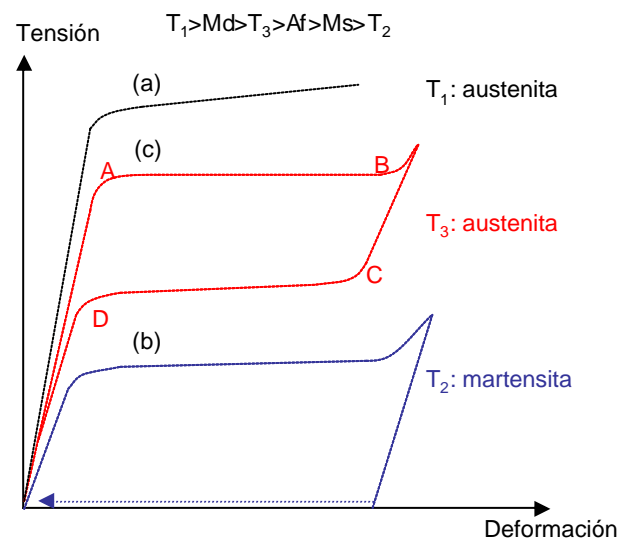


Figura 1.15. Representación conjunta del comportamiento de las SMA a diferentes temperaturas.

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

El mismo gráfico pero incluyendo un eje para la temperatura, se resume en la figura 1.16, adaptada al comportamiento de la aleación Ti-Ni. En el extremo del gráfico, la tensión - deformación mostrada en el plano $x-y$ corresponde a la deformación de martensita por debajo de M_f . La deformación inducida, alrededor del 4%, se recupera entre A_s y A_f después de que la tensión aplicada haya sido eliminada en el elemento calentado, como se ve en el plano $x-T$. A una temperatura por encima de M_s pero por debajo de M_d se forma SIM, llevando a un típico bucle superelástico con una meseta superior e inferior. A una temperatura aún más superior (por encima de M_d), plano inferior $x-y$, no se forma SIM, en cambio, la fase madre sufre una deformación plástica ordinaria.

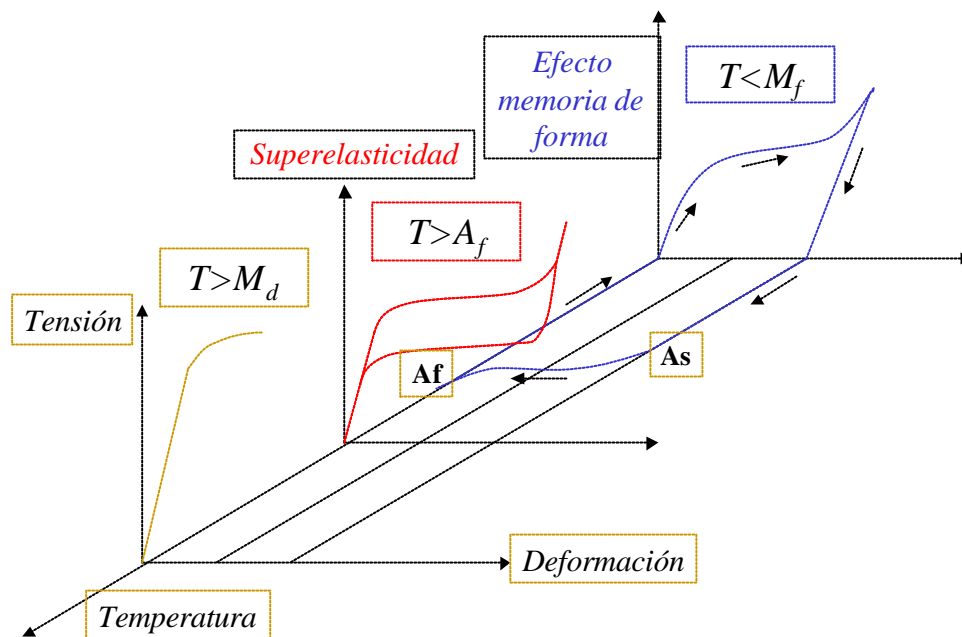


Figura 1.16: diagrama tridimensional tensión-deformación-temperatura mostrando la deformación y el efecto memoria de forma de una aleación Ni-Ti deformada por debajo de M_f por encima de A_f y por encima de M_d .

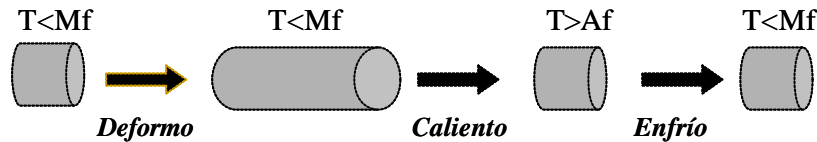
1.2.5. Efecto Doble Memoria de Forma

Por último vamos a considerar el efecto doble memoria de forma (TWSM) mostrado en la figura 1.17. En la parte superior de la figura un elemento totalmente comprimido de SMA se deforma por extensión por debajo de M_f . La forma original del elemento (contraído) se recupera calentando por encima de A_f . La forma contraída permanece cuando el elemento es enfriado de nuevo por debajo de M_f . Este es el fenómeno de memoria de forma simple, que, como se ha dicho, se realiza una sola vez. En contraste, el TWSM es representado en la parte inferior de la figura, en este caso, el elemento comprimido se extiende calentado, por encima de A_f , pero ahora se contrae espontáneamente cuando se vuelve a enfriar por debajo de M_f . El elemento se extiende de nuevo cuando se calienta por encima de A_f y se contrae de nuevo cuando se enfría por debajo de M_f , repitiéndose indefinidamente.

Para producir el doble efecto memoria de forma, se necesita un tratamiento térmico especial [DUE, 1990], [STA, 1991], [GUI, 1994], [SCHE, 1999], [SCHE, 2002], [FER,

2003], [WAN, 2003]. Aunque hay varios tratamientos que pueden usarse (llamados tratamientos de adiestramiento), todos inducen microtensiones en el material que tienden a perjudicar la nucleación y el crecimiento del grano de la martensita, causando que algunas variantes se formen preferencialmente. En términos de la figura 1.9, el efecto de estas microtensiones es causar la estructura 1.9(c) en lugar de la 1.9(b).

Efecto Memoria de forma simple



Efecto Doble Memoria de forma

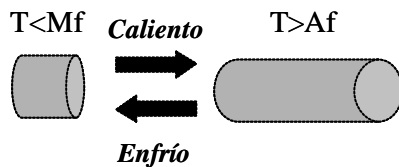


Figura 1.17: Comparación de la memoria de forma simple y doble.

Tal y como hemos dicho este efecto de doble memoria se logra haciendo muchas veces el ciclo de memoria simple. Es un proceso que se llama de **Educación o Adiestramiento del material**. Con este proceso se puede conseguir que el material recuerde sucesivamente y de forma cíclica tanto la forma caliente como la forma fría. Los procesos de adiestramiento consisten en favorecer que aparezcan unas variantes de martensita frente a otras que quedan impedidas, según parece, por las dislocaciones. Esta selección en las variantes de martensita permite la plasticidad. De forma general, y sin extendernos en el tema pues queda fuera del ámbito de este trabajo, existen dos tipos de proceso de adiestramiento o educación: [GUI,1987] el **proceso de Adiestramiento Pasivo**, cuando a lo largo de éste, se provoca la aparición de martensita inducida por tensión; o bien, **el proceso de adiestramiento activo**, donde la martensita que se forma es sólo por efecto térmico.

- a) **Proceso de adiestramiento Activo:** partiendo de fase austenita ($T > A_f$) se enfría rápidamente hasta una temperatura menor de M_f , obteniendo una estructura totalmente martensítica; esta última se deforma “plásticamente” hasta la forma

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

- b) *Proceso de adiestramiento Pasivo I:*** partiendo de la fase austenita ($T > A_f$) se enfría para que la estructura quede totalmente martensítica ($T < M_f$); esta estructura es deformada a la forma fría final. Acto seguido se calienta, ejerciendo a la vez una tensión, obteniéndose la fase β (austenita) con una martensita inducida (SIM). Enfriando y calentando sucesivamente con la tensión y de forma cíclica, se educa el material y se obtiene una martensita orientada y con la forma que interesa.
- c) *Proceso de adiestramiento Pasivo II:*** partiendo de la fase β o austenita ($T > A_f$) se ejerce una tensión provocando la aparición de martensita inducida por tensión en la matriz de la fase β ; al descargar la tensión, desaparece la martensita inducida por tensión, obteniéndose la fase β ; esta carga y descarga se realiza varias veces; al enfriar se obtendrá martensita orientada, de la misma forma que la martensita inducida por tensión.
- d) *Proceso de adiestramiento pasivo III:*** partiendo de la fase β ($T > A_f$) se aplica tensión, obteniéndose martensita inducida en una matriz de fase β . Enfriando y aplicando tensión a la vez, se obtiene una estructura totalmente martensítica (martensita inducida por tensión y térmica). Sin tensión se calienta a una temperatura mayor de A_f , obteniendo fase β que, nuevamente tensionada, estabiliza martensita inducida en β ; al enfriar y seguir aplicando tensión vuelve a estabilizar una estructura totalmente martensítica orientada. Repitiendo sucesivas veces estos ciclos, el material se adiestra con el efecto doble memoria.

1.3. TIPOS DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Existen muchas aleaciones que presentan los mecanismos de memoria de forma y superelasticidad explicados anteriormente, pero solo unas pocas han sido desarrolladas comercialmente, como las de NiTi, NiTi-X (donde X es un elemento ternario) y Cu-Zn-Al. En la actualidad, el 90% de las nuevas aplicaciones están basadas en NiTi, NiTiCu y NiTiNb. [OTS, 2002]. Otras aleaciones como CuAlNi o FeMnSi comienzan a introducirse en el mercado y otras son potencialmente interesantes como las de NiAl o NiTiZr pero son excesivamente frágiles. También se están centrando las investigaciones en aleaciones con Pt como elemento base por dos motivos fundamentales [BIG,2003]: por un lado, las aleaciones de NiTi y CuZnAl solo pueden ser usadas hasta alrededor de los 100°C, con lo que se requieren aleaciones de utilización en mayores temperaturas y por otro lado, porque ni Cu ni el Ni son biocompatibles y una de las aplicaciones más interesantes de las SMA es en implantes in vivo (la biocompatibilidad de las aleaciones NiTi es todavía un campo muy activo de investigación actualmente [RYH, 1999], [DAN, 2003]). De entre todas las aleaciones base Pt, las TiPt son aleaciones tan dúctiles como las comerciales y son capaces de operar hasta los 1000°C, mientras que las más prometedoras son Fe₃Pt, Pt₃Al y TiPt, las dos últimas para alta temperatura y aplicaciones in vivo.

Como acabamos de comentar, uno de los principales motivos en búsqueda de nuevas aleaciones, o bien de adición de elementos ternarios a las más comerciales, es debido a las temperaturas de transformación. Estas temperaturas pueden ser ajustadas por cambios en la composición. Como hemos dicho, las de NiTi y CuZnAl presentan temperaturas entre -100°C y +100°C. Es evidente que, en un rango superior de temperaturas, tanto los procesos de difusión controlada, como la descomposición, recristalización y recuperación no pueden ser despreciables para el análisis de la transformación martensítica [OTS, 1999]_b. El conocimiento de la fase y estabilidad de la estructura y microestructura de la martensita y austenita, su cristalografía, el efecto de los procesos de difusión en las cinéticas y termodinámicas de la transformación, y el comportamiento en la deformación son muy importante para la aplicación práctica de las aleaciones [VHU,1999]. Existen aleaciones con mayor rango de temperatura, como

las de CuAlNi que llegan a los 200°C pero no son estables en el ciclado. Es por ello que se investiga en algunas aleaciones ternarias como NiTiPd o NiTiHf y NiTiZr, que presentan también altas temperaturas de transformación pero aún no son comerciales. Otro de los motivos de adición de elementos ternarios es para poder alterar la histéresis del comportamiento en el calentamiento y enfriamiento. Las aleaciones binarias NiTi tienen un ancho de histéresis de entre 25°C y 40°C. Si se añade contenido en cobre se presenta una transformación premartensítica fase R, que comentaremos en el apartado 1.4.1. Si añadimos niobio y un determinado tratamiento termomecánico, podemos conseguir ensanchar el ancho de histéresis hasta 150°C. Por otro lado, si se quieren usar para usos criogénicos, las aleaciones NiTi se vuelven muy frágiles con lo que se suele añadir Fe [STÖ,2001] sin embargo la aleación resultante tiene una limitada deformación de memoria y baja ductilidad.

Pese a todas las investigaciones en busca de nuevas aleaciones con memoria de forma, tal y como hemos comentado, las únicas aleaciones comerciales en la actualidad son las NiTi y las de base Cu y, siendo más estrictos, únicamente las NiTi. Esto es así por múltiples razones [OTS, 1999]_b: las aleaciones NiTi tienen mayor capacidad de memoria (hasta un 8% mientras que sólo se alcanza un 4-5% en las de base Cu), son mucho más estables térmicamente, tienen una excelente resistencia a la corrosión comparadas con las de cobre, tienen mayor resistividad eléctrica (siendo pues su activación eléctrica más simple), pueden ser aleadas y extruídas con facilidad y tienen un mayor rango de posibles temperaturas de transformación. Además, en aplicaciones médicas, el Cu está prácticamente eliminado. Por otro lado, las aleaciones base cobre (básicamente CuZnAl y CuAlNi) pueden sufrir fallos intergranulares debido a que su estructura granular intrínseca es muy basta y, pese a que se han ido desarrollando muchas técnicas para refinar la estructura granular, sus propiedades siguen siendo peores comparadas con las aleaciones NiTi [WU, 1990]. Como gran inconveniente de las aleaciones NiTi, sin embargo, es que son mucho más caras y más difíciles de mecanizar. Además, el ciclo de histéresis de las aleaciones NiTi suele ser muy pronunciado (grandes cambios en la deformación con pequeños cambios de T), lo que suele ser útil si se desea una aplicación en la que se realice una función al alcanzar una T. Sin embargo, para aplicaciones con pendiente más gradual (pequeño cambio en

deformación con pequeña variación de T) como en aplicaciones de control proporcional, es necesario que la aleación sufra un procesado especial [MEL, 1990].

Como comparación entre algunas de las principales aleaciones SMA, podemos ver la tabla 1.1 siguiente, donde se presentan las composiciones químicas y el rango de temperaturas.

Tabla 1.1. Composición química y propiedades de algunas aleaciones SMA
(www.sma-inc.com)

<i>Aleación</i>	<i>composición</i>	<i>Rango de temperaturas (°C)</i>	<i>Histéresis (°C)</i>
Ag-Cd	44/49 at %Cd	-190 a -50	15
Au-Cd	46,5/50 at % Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14/14,5 at % Al; 3/4,5 wt% Ni	-140 a 100	35
Cu-Sn	15 at % Sn	-120 a 30	
Cu-Zn	38,5/41,5 wt % Zn	-180 a -10	10
In-Ti	18/23 at % Ti	60 a 100	4
Ni-Al	36/38 at % Ti	-180 a 100	10
Ni-Ti	49/51 at % Ni	-50 a 110	30
Fe-Pt	25 at % Pt	-130	4
Mn-Cu	5/35 at % Cu	-250 a 180	24
Fe-Mn-Si	32 wt%Mn; 6 wt% Si	-200 a 150	100

1.4. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA NÍQUEL-TITANIO

Todas las ventajas, destacadas en el apartado anterior, de la aleación NiTi frente a las aleaciones base cobre (principalmente CuZnAl) junto con el hecho de que, comercialmente, sólo es posible conseguir con relativa facilidad aleaciones NiTi, condicionaron la elección de esta aleación binaria SMA para el análisis en este trabajo. Destacaremos ahora sus principales propiedades mecánicas y describiremos brevemente cómo es el proceso de fabricación y de procesado o tratamiento final.

1.4.1. Propiedades Mecánicas de las aleaciones NiTi

Tal como hemos comentado antes, las aleaciones NiTi son capaces de sufrir deformaciones relativamente altas sin que sean permanentes (alrededor del 8-10%), son relativamente estables frente a las aplicaciones cíclicas, tienen una elevada resistividad eléctrica y son resistentes a la corrosión. Además, su rango moderado de solubilidad permiten cambios en la composición de la aleación para combinarse con elementos ternarios tal y como hemos mencionado en el apartado 1.3. En la tabla 1.2 siguiente podemos comparar las propiedades de esta aleación con el acero inoxidable.

Tabla 1.2. Comparación de la aleación NiTi con un acero inoxidable AISI316. A y M significan austenita y martensita respectivamente; f.a. se refiere al término “totalmente recocido (fully annealed) y w.h trabajado en frío (work hardened).[WAY,1992]

<i>Propiedad</i>	<i>NiTi SMA</i>	<i>Acero inoxidable</i>
Deformación recuperable(%)	8	2
Módulo de elasticidad (MPa)	$8,7 \cdot 10^4$ (A); $1,4 \cdot 10^4$ (M)	$2,07 \cdot 10^5$
Resistencia a la cedencia (MPa)	200-700 (A); 70-140 (M)	248-517
Resistencia última a tracción (MPa)	900 (f.a.); 2000 (w.h)	448-827
Elongación a rotura (%)	24-50 (f.a.); 5-10 (w.h.)	20
Resistencia a la corrosión	Excelente	Muy Buena

En las aleaciones NiTi es posible modificar sustancialmente las temperaturas de transformación (y por tanto comportamiento superelástico y de memoria de forma) mediante pequeñas variaciones en el contenido de Ti/Ni, o bien, como hemos dicho sustituyendo cobalto por níquel. Es posible bajar la A_f aumentando el contenido de níquel, al tiempo que aumentamos la resistencia a la cedencia de la austenita. Sin embargo, si se añade níquel por encima del 55,6 wt%, aparece una segunda fase estable (Ti-Ni₃) y las propiedades del NiTi se pierden. Por ello, para evitarlo, se suele sustituir el níquel por el cobalto para bajar las temperaturas. Se ha de vigilar la adición de otros elementos como el carbón o oxígeno, pues cambian o inhiben las temperaturas y las propiedades mecánicas, con lo que deben ser minimizados. Es por ello fundamental, cuando se trabaja con aleaciones comerciales, que se suministre el certificado de composición química indicando el contenido de estos elementos.

Un adecuado endurecimiento por trabajo que pueda reducir hasta el 50% y el consecuente tratamiento térmico, puede mejorar notablemente la facilidad con la que se deforma la martensita, puede dar mayor resistencia a la austenita y puede crear el efecto memoria de forma. Por el contrario, otras temperaturas y tiempos en el tratamiento térmico pueden conseguir el efecto contrario. Debido a la alta dependencia del Nitinol con la composición química y el procesado es necesario conocer el mecanismo de obtención de la aleación y sus tratamientos posteriores para ser vendida tal y como se presentan en el mercado, punto que trataremos a continuación [PEL, 2000].

Otra de las peculiaridades que pueden presentar las aleaciones NiTi bajo determinadas condiciones, es la aparición de una transformación de fase intermedia denominada **Transformación de fase R**. Esta transformación (debida a una distorsión romboédrica de la celda unitaria cúbica austenítica) precede a la transformación martensítica y es típica en aleaciones termomecánicamente tratadas, aleaciones ricas en Ni, aleaciones envejecidas a una apropiada baja temperatura y en aleaciones ternarias como las NiTiFe y NiTiAl [OTS, 1990]. Dado que es una transformación de fase termoelástica, también puede dar lugar a un efecto memoria de forma y a una superelasticidad, sin embargo, la amplitud de su histéresis es mucho más pequeña comparada con la transformación martensítica. Es por esto que, para aquellas aplicaciones donde se requiere un ancho de histéresis menor, interesa potenciar su aparición.

1.4.2. Fabricación de las aleaciones NiTi

Para asegurar la calidad y consistencia de los materiales fabricados con Nitinol es importante conocer y entender los procesos seguidos para obtener este material y los efectos que tiene en las propiedades y formas finales.

En teoría todos los componentes fabricados con Nitinol (alambres, tubos, flejes, barras, láminas...) siguen los mismos pasos de fabricación. Primero se alean en vacío, se trabajan en caliente, se trabajan en frío y se tratan en caliente para conseguir las propiedades finales. Los procesados subsecuentes necesarios para cortar, formado en caliente, cortar por láser, soldar y tratamientos superficiales, se aplican para producir el elemento final.[RUS, 2000]

Es muy importante recordar que las temperaturas de transición son altamente sensibles a la composición de la aleación: una variación de un 1% en la cantidad de cualquiera de los dos (Ni o Ti) puede cambiar 100°C la temperatura de transformación. La familia de aleaciones típicas NiTi comerciales cubre un rango de temperaturas de transformación A_f desde 100°C hasta -50°C. Por ello, en la fabricación se utiliza un DSC (calorímetro de escaneo diferencial) para asegurar la temperatura A_f final que se garantiza en la venta. La presencia de impurezas también afecta a las temperaturas de transformación, algunas de ellas son depresoras de la transformación, disminuyendo dichas temperaturas y otras impurezas lo contrario. Todo depende de los precipitados que formen dichas impurezas con los componentes mayoritarios (si enriquecen la proporción de Ni se disminuyen las temperaturas). Normalmente las impurezas se suelen evitar exceptuando aplicaciones especiales donde aportan determinadas ventajas [OTS, 1999]_b.

Dado que las temperaturas de transformación son tan sensibles a la composición, el método de aleado ha de ser muy cuidadoso, cualquier contaminante significaría cambiar la aleación y probablemente desecharla. Es por ello que el método suele ser aquel en que los materiales aleados estén muy bien mezclados para asegurar homogeneidad y uniformidad. Se suele hacer en horno de vacío o atmósfera inerte. Los más usados son Aleado en vacío por inducción (VIM) y realeado en vacío por arco (VAR). Con el VIM se asegura la homogeneidad y la uniformidad en las temperaturas de transformación con una precisión de 1-2°C. El problema es que puede contaminarse de carbón debido al grafito utilizado en el horno. En el aleado por VAR se consigue la mayor pureza posible en la aleación. Sin embargo sólo se alean pequeñas cantidades, con lo cual no se consiguen grandes lingotes homogéneos. Es por ello que se suele usar para refinar lingotes aleados con VIM.

Después del aleado, se ha de refinar la microestructura mediante una deformación adicional. La microestructura de la aleación recién obtenida tiene muy poca ductilidad y no presenta ni SME ni SE. Es por ello que se realiza un trabajado en caliente para modificar dicha microestructura. Dependiendo de la forma final el tratamiento puede ser distinto: extrusión, laminado en barra o lámina, forjado. Las temperaturas suelen ser entre 600°C y 800°C.

Para conseguir las propiedades mecánicas y físicas deseadas en la mayoría de las aplicaciones, es necesario realizar un trabajado en frío en varios pasos precedidos del trabajado en caliente. Con el trabajado en frío se obtiene la forma final, el acabado superficial final, una microestructura refinada y las propiedades mecánicas deseadas. El Nitinol se endurece por trabajado rápidamente, con lo cual sólo se puede trabajar un 30-50% antes de volver a realizar otro tratamiento térmico de recocido completo (600-800°C). Esto se suele repetir varias veces. Los más comunes son laminado en frío y extrusionado.

En muchas aplicaciones, el Nitinol todavía no presenta las propiedades deseables en esta condición de trabajado en frío. Es por ello que requiere un tratamiento térmico final después del último trabajado en frío. Normalmente se realiza entre 450-550°C. muchos productos de Nitinol ya son vendidos con el tratamiento térmico realizado, aunque también se sirve sin él. Las propiedades finales de los elementos Nitinol dependen fuertemente de este tratamiento térmico final (cantidad de trabajado en frío, temperatura y tiempo del tratamiento térmico).

1.4.3. Procesado final de las aleaciones NiTi

Dado que las aleaciones SMA son aleaciones especiales, no pueden ser completamente descritas con las propiedades típicas de otras aleaciones comúnmente usadas. Las especificaciones de las aleaciones NiTi han de ser lo suficientemente específicas como para cumplir los requisitos necesarios [NIT, 2004]. Cuando se compra aleación NiTi a una casa comercial, es necesario especificar una serie de propiedades, entre las que están:

- **Formas posibles:** normalmente las casa comerciales dicen suministrar NiTi en forma de alambres, que son los más comunes; flejes, microtubos y láminas. Lamentablemente, normalmente sólo es posible encontrar con facilidad NiTi en forma de alambre y de reducido diámetro (≤ 1 mm).
- **Aleación y temperaturas de transformación:** como ya se ha comentado, un pequeño cambio en la composición de la aleación conduce a grandes cambios en las temperaturas. La composición es uno de los datos que suelen dar totalmente

garantizado. No pasa así con las temperaturas. El único dato suministrado suele ser la A_f activa. Normalmente la A_s suele ser 15-20°C menor que la A_f . Igual entre M_f y M_s , con una histéresis de 25-50°C. Sin embargo, siempre se especifica claramente que estos valores cambian con las temperaturas de funcionamiento y con la historia termomecánica de la aleación.

- **Tratamiento termomecánico:** como hemos visto en el apartado anterior, normalmente se procesan con un trabajado en caliente seguido de varios trabajados en frío con recocidos completos intermedios. Las dos operaciones finales para la mayoría de las aleaciones son trabajado en frío y recocido. En alambres, ese último trabajado suele ser del 50% de reducción. Después de esto, se produce un tratamiento térmico para obtener las propiedades superelásticas o de memoria de forma, que es el mismo que se realiza cuando se le quiere dar una forma determinada. Se suelen hacer entre 450-550°C en horno o atmósfera inerte. Después de este TT es cuando se puede medir la A_f activa. En función de este último paso, los términos utilizados para nombrar las aleaciones son:
 - **Trabajado en frío (as drawn o as rolled):** no ha sufrido el tratamiento térmico final. En estas condiciones no tiene las propiedades típicas de SMA o SE y las debe suministrar el usuario.
 - **Recocido (straight annealed):** ya ha sido tratado para obtener sus propiedades. Pueden ser tranquilamente bobinados sin tener una forma predeterminada.
 - **Shape set annealed:** ya ha sido especificado en forma. Es decir, fueron sometidos a un tiempo y temperatura dado de tratamiento térmico bajo la forma específica que quiere ser recordada en la memoria de forma.
- **Acabado superficial:** normalmente se le forma un óxido en la superficie durante el proceso de obtención de forma final. Este óxido es TiO_2 . Puede además ser recubierto por otros recubrimientos. En alambres normalmente el acabado el óxido ligeramente marrón o negro lustroso. Esta es otra de las especificaciones que suele suministrar el fabricante.

Además de tener en cuenta las condiciones o especificaciones del fabricante, existen otros factores fundamentales a tener en cuenta cuando se trabaja con estas aleaciones. Uno de ellos es el proceso de unión o la soldadura. Estas aleaciones son difíciles de

soldar, siendo recomendado el soldado por láser, o plasma. Otras formas no son recomendables porque se suelen producir fragilidad intermetálica en la zona soldada. Se suele soldar en atmósfera inerte o en vacío debido a la reactividad del titanio. Normalmente requiere tratamiento térmico posterior y esa zona suele no presentar propiedades superelásticas. Como alternativa adecuada suelen usarse adhesivos epoxídicos aunque la mejor solución es la unión mecánica: engarces, por interferencia, grapas o pinzas. Otro factor a tener en cuenta es el mecanizado. El Nitinol es un material muy abrasivo debido a la tenacidad de la superficie de óxido de titanio. El mecanizado en torno, el fresado y el rectificado son posibles, dando excelentes resultados pero con un gran desgaste de herramienta por ello se recomienda el mecanizado con carburo. Es recomendable en el mecanizado un aporte de lubricante para el enfriado. El Nitinol también puede ser mecanizado por láser o cortado con chorro de agua, dando excelentes resultados.

Como hemos comentado antes, cuando se habla de impartición de forma del Nitinol se está refiriendo al proceso que se realiza en la aleación para darle la forma definitiva. Aunque el material esté en condiciones superelásticas, de memoria de forma o trabajado en frío, puede ser necesario impartirle una nueva forma a memorizar. Esto se suele hacer fijándolo firmemente en su nueva forma y realizando un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico puede ser en horno de aire o de vacío, en baño de sal, arena o cualquier otro sistema. La temperatura suele realizarse entre 500-550°C pues si la temperatura es mayor puede reducir sus resistencias. El enfriamiento tiene que ser rápido para evitar envejecimientos, por ello se recomienda el templado en agua. El tiempo del tratamiento térmico ha de ser suficiente para permitir que toda la sección del material alcance la temperatura deseada. Normalmente es menor de 1 minuto si son elementos delgados y pequeños. Sin embargo, es recomendable realizar una serie de ensayos para determinar el tiempo y temperatura más adecuados para dar los resultados esperados. También puede realizarse un envejecido con la finalidad de elevar la A_f en los componentes superelásticos. Normalmente se realiza a 475°C durante un largo período de tiempo. Este envejecido puede hacerse al tiempo que se realiza la impartición de la forma o posteriormente. También es necesario determinar el tiempo y la temperatura más adecuada en función de los resultados que pretendemos obtener.

1.5. APLICACIONES DE LAS SMA

Como último apartado de este capítulo, vamos a comentar las aplicaciones tanto potenciales como reales de estas aleaciones, algunas de ellas ya se están comercializando y otras aún están en fase de estudio. Existen múltiples artículos divulgativos sobre estas aleaciones donde se hablan de las aplicaciones en las que se han utilizado las aleaciones algunas comercialmente muy viables (sobre todo en el campo de la medicina) y otras que han resultado un fracaso. Pueden ampliarse en las referencias [GIL,1998]_b,[SAB, 2000]; [PIE, 2003]. Según Van Humbeeck [VHUM, 1999], [VHUM, 2001], la causa de que las aplicaciones de las propiedades de estas aleaciones no haya sido tan intensa como debería esperarse es debido a diferentes razones. En primer lugar porque durante mucho tiempo se ha solapado el desarrollo de estas aleaciones con la introducción en el mercado y por tanto los precios eran muy altos para cubrir esos gastos. En segundo lugar porque se pretendía sustituir a otros elementos y, dado el precio de las SMA, esto suele ser un inconveniente. Otro factor a considerar es que no ha habido gran cooperación entre el marketing de estas aleaciones con los productores. Este último factor cada vez se va resolviendo mejor. Es difícil también promocionar el producto si no se tiene claro a quién se debe promocionar. En general, los potenciales usuarios de estas aleaciones las desconocen, con lo que han de confiar completamente en los productores de las SMA y esto no siempre es fácil. Según Van Humbeeck se está haciendo un verdadero esfuerzo en este campo para dar a conocer cada vez más estos materiales a ingenieros y diseñadores, con lo que este problema irá desapareciendo.

Antes de clasificar las aplicaciones de estas aleaciones, es conveniente, en primer lugar, saber para qué se pueden usar: el efecto memoria de forma puede ser usado para generar movimiento o fuerza, mientras que la superelasticidad puede almacenar energía de deformación. Se puede aplicar el elemento utilizando su **recuperación libre**, es decir, a temperatura ambiente y estando en martensita, deformamos el elemento y calentamos, aprovechando la recuperación de forma. Esto se puede emplear, por ejemplo, en acoplamientos. Si por el contrario, a temperatura ambiente estiramos pero fijamos el elemento antes de calentar (impedimos que recupere su forma), estaremos ante la

recuperación impedida, produciendo fuerza en el calentamiento. Si la fuerza opositora puede ser vencida por el SMA generará desplazamiento frente a una fuerza, es decir, trabajo. Por ejemplo, al calentar se contraerá y levantará un peso. En el enfriamiento, la misma carga alargará de nuevo el alambre y reseteará el mecanismo; esto es llamado **efecto doble con fuerza exterior restauradora**. En condiciones óptimas y sin presencia de carga, la deformación recuperable puede llegar a ser del 8%, pero para aplicaciones cíclicas la deformación suele ser mucho menor. Lo mismo en tensión: para una sola aplicación, la tensión de cedencia de la austenita es mucho mayor que en aplicaciones cíclicas.

Una vez que sabemos cómo podemos usar las aleaciones, clasificaremos sus aplicaciones de acuerdo a la función que realiza la SMA [STO, 2001]. El primer producto desarrollado en la historia con NiTi fue un completo fracaso debido a la falta de conocimientos sobre la aleación, la falta de datos ingenieriles, fallos en las técnicas del aleado, etc. Uno de los mayores problemas de las SMA es que, su comportamiento es tan espectacular, que parece que puedan ser utilizados en multitud de aplicaciones, no siendo así, pues, como todo, tiene grandes limitaciones en su uso y en su precio. Actualmente, la mayoría de las aplicaciones se centran en el campo superelástico donde no se requiere tanta precisión en las temperaturas de transformación como en el efecto memoria de forma, como con los actuadores.

El primer éxito de aplicación utilizó el efecto de la recuperación impedida para usos de uniones y cierres. La casa Raychem Corp. desarrolló en los principios de los 1970 uniones de tubos para aplicaciones aéreas y marinas. El concepto era simple: se mecaniza un acoplamiento con un diámetro interior 3% menos que el diámetro del tubo al que será unido. Se enfría hasta estado martensítico, se expande radialmente un 8% y, ya colocado, se calienta hasta el contacto, desarrollando una enorme fuerza de unión. Muchas uniones son criogénicas (NiTiFe) y se han de almacenar en nitrógeno líquido, este problema se ha solventado con aleaciones NiTiNb (gran ancho de histéresis) donde puede ser almacenado a temperatura ambiente y calentado a 150°C para la instalación. Estas uniones permanecen inalterables aún enfriando por debajo de -20°C. Como ventajas de estos acoplamiento son su ligereza, la facilidad de instalar incluso en zonas no accesibles, la fiabilidad, sus buenas propiedades a impactos, vibraciones y ciclos

térmicos. Como grandes inconvenientes está el alto coste, la temperatura de operación limitada (-20°C : 200°C); y la cantidad de movimiento permitido limitado [VHU; 1999]. Estas aleaciones de ancha histéresis se usa también en forma de anillos para terminales de conectores, fijación de elementos en determinadas posiciones...

En aplicaciones como actuadores su función consiste en un cambio de forma al cambiar la temperatura [OTS, 2002]. Este cambio de temperatura puede ser causado por cambio en la temperatura ambiente o calentado eléctricamente. En el primer caso, el actuador actúa como sensor y actuador (actuador térmico) mientras que en el segundo caso es sólo actuador eléctrico. Ambos actuadores combinan gran movimiento, pequeñas dimensiones y relativas altas fuerzas, por tanto generan mucho trabajo. El más usual consiste en una única pieza de SMA en forma de alambre o de muelle. Pese a que originalmente se supuso la aplicación más importante de las SMA, no ha sido la más exitosa desde el punto de vista técnico ni económico, debido a las insuficiencias técnicas y al coste. El diseño requiere usualmente: temperatura de transformación al calentar, temperatura de reseteo (histéresis), fuerza (tensión), desplazamiento (deformación), estabilidad cíclica (fatiga), tiempo de respuesta al calentar y enfriar, dimensiones, tolerancias de sobre tensión y sobre temperatura, etc... El único realmente con gran éxito comercial es una válvula de control de presión en la transmisión automática de la Mercedes-Benz (para el control del fluido de la transmisión en el calentamiento del motor) y para el control de los cierres de protección de las luces de niebla [SCH,2000].

Los actuadores eléctricos han intentado sustituir a motores eléctricos y solenoides. Controlando la potencia durante la actuación eléctrica, pueden mantenerse posiciones específicas o niveles de fuerza específicos. Se han usado en válvulas y, últimamente integrados en composites para atenuar ruidos en estructuras y control de vibraciones [DOL,2001]_a, [DOL,2001]_b. Las mayores limitaciones son las temperaturas de transformación y la falta de control en el tiempo de enfriado. Para trabajar adecuadamente, se necesita que M_f sea mucho más alta que la temperatura operativa. Los actuadores que más se han comercializado con éxito tienen una M_f de 70°C .

Su aplicación como microactuadores térmicos en mecanismos de actuación tienen grandes ventajas: no requieren otro elemento más que el propio SMA, gran versatilidad en diseño a tracción, compresión o flexión, son silenciosos, limpios, con posibilidad de trabajar en ambientes inflamables y el ratio potencia/volumen es relativamente alto. Sin embargo, la eficiencia energética es baja, el ancho de banda está limitado por restricciones en enfriamiento y calentamiento, y pueden sufrir degradación y fatiga. Las aplicaciones donde se han usado como microactuadores son en sensores actuadores: cafeteras, válvulas termostáticas...

Como se ha comentado antes, las aplicaciones más extendidas en los últimos años son en superelasticidad: antenas de móviles, monturas de gafas o como alambres dentales. La gran ventaja en esta última aplicación es que generan una fuerza relativamente constante en la descarga en un rango amplio de deformación. Pero, donde realmente están resultando revolucionarias es en el campo de la biomedicina [MAN,2000]. Se están aplicando en el guiado de alambres en cirugía por su flexibilidad y torsionabilidad y, más recientemente, en stents auto-expandibles, así como en técnicas quirúrgicas con terapia mínimamente invasiva: localizadores de tumores (Mitek Masmalok), introducción de herramientas de cirugía (grapas, agujas...) a través de una cánula, forceps, filtros de sangre, filtros de vena cava, placas intracraneales, o en aplicaciones ginecológicas (estrangulamiento de trompas de Falopio).

Pese a que todo lo anterior puede dar la imagen de que las aplicaciones de estas aleaciones son extensas, existen todavía muchas limitaciones que hacen que sea necesario profundizar en el diseño y modelización de las SMA. La mayoría de las aplicaciones explicadas se han desarrollado por métodos experimentales (prueba y error). En otros casos, como en el caso de patentes basadas en actuadores, el principio del funcionamiento es prácticamente el mismo, sin innovación en lo referente al diseño de la pieza en SMA. Esto es debido a que, por falta de herramientas de cálculo para estas aleaciones, es difícil y económicamente inviable, desarrollar elementos de formas más complejas. Otras muchas aplicaciones (o patentes) no están extendidas debido, principalmente al alto coste del material (generalmente NiTi). Además de todo esto, el campo de las aleaciones con memoria de forma está básicamente centrado a

especialistas en el tema, siendo prácticamente imposible la utilización con éxito de las mismas para personas que no conocen en profundidad estas aleaciones. Esto se debe principalmente a varias causas: las publicaciones y los estudios de las aleaciones con memoria de forma son tremendamente dispersos y variados, falta un modelo constitutivo generalmente aceptado para el comportamiento termomecánico y, como gran limitación para la aplicación de las SMA, es la falta de estandarización para la determinación experimental de las características termomecánicas. La estandarización de los métodos experimentales son fundamentales para la comparación directa entre diversos resultados y para permitir la generalización en el uso de las aleaciones a diseñadores no expertos en el tema. En la actualidad existen normas japonesas y americanas (JIS H: 7001,7101,7103-7106 y ASTM F2005-00; F2063-00; F2082-03) pero todavía no son una completa solución a las necesidades de estandarización y, evidentemente, no son generalizables a otros países.

Como conclusión se puede decir que se requiere un mayor esfuerzo para abrir el campo de las SMA para nuevos y potenciales usuarios que deseen aplicar estas aleaciones para diseños ingenieriles. Para ellos, hay que extender los conocimientos de las mismas basándonos en dos principios: estandarización de la caracterización de los materiales por determinación experimental y generalización del modelado constitutivo de estas aleaciones. Con esto se puede conseguir que aparezcan nuevos diseños, nuevas ideas, y aplicaciones realmente interesantes de las aleaciones con memoria de forma.