

ANÁLISIS TERMOGRÁFICO DE LA FASE R EN NiTi

J.L. Pelegrina ⁽¹⁾, A. Yawny ⁽²⁾, J. Olbricht ⁽³⁾ y G. Eggeler ⁽⁴⁾

(1) Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro y CONICET, ARGENTINA.

(2) Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro y CONICET, ARGENTINA.

(3) Institute for Materials, Ruhr University Bochum y Federal Institute for Materials Research and Testing, ALEMANIA.

(4) Institute for Materials, Ruhr University Bochum, ALEMANIA.

E-mail (autor de contacto): jlp201@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

Se estudiaron las transformaciones de fase en un alambre pseudoelástico de la aleación NiTi con tamaño de grano nanométrico. Se realizaron simultáneamente ensayos mecánicos y el análisis termográfico de las probetas a temperatura ambiente. Se pudo relacionar el perfil térmico observado con la transición de fases que estaba teniendo lugar. Se detectó que la transición de la austenita a la fase R se produce en todo el rango de tensiones investigadas, desde valores tan bajos como los 100 MPa. La transición se observa incluso cuando el material aparentemente ha transformado a la estructura martensítica. Se determinó que la evolución de la temperatura al equilibrio después de la transición no sigue un camino simple.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: aleaciones con memoria de forma, NiTi, fase R, análisis termográfico.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones NiTi de composición cercana a la estequiométrica constituyen los materiales con memoria de forma más usados, debido a la combinación de buenas propiedades mecánicas y funcionales [1,2]. Estas propiedades mejoran incluso cuando el material posee una microestructura con granos nanométricos [3]. Las propiedades funcionales, como la memoria de forma y la pseudoelasticidad, tienen su origen en transformaciones del tipo martensítico, en las que están involucradas tres fases. La fase de alta temperatura se denomina austenita y tiene una estructura cúbica ordenada del tipo CsCl (B2). La fase de baja temperatura se denomina martensita y tiene una estructura monoclinica (B19'). Bajo tratamientos termomecánicos apropiados, la tercera fase que aparece en un rango intermedio de temperaturas se denomina R y tiene una estructura romboédrica [4]. Las transformaciones se pueden inducir por el cambio de la temperatura (T) o por la aplicación de tensiones mecánicas (σ). En este último caso, cuando la muestra se encuentra en fase austenita, lo que ocurre por encima de una temperatura característica denominada A_F , se observa un ciclo tensión aplicada vs. deformación como el de la Fig. 1a. Este comportamiento se denomina pseudoelástico. Se puede observar que al comenzar a deformar se tiene un aumento aproximadamente lineal de la tensión hasta unos 520 MPa. A partir de ese valor, el material deforma a los fines prácticos un 7% a tensión constante debido a la transformación martensítica. Al descargar se observa una histéresis de aproximadamente 200 MPa, con la retransformación ocurriendo también a tensión casi constante. En los tramos horizontales del ciclo de la Fig. 1a, la muestra es barrida por interfases bien definidas, fácilmente detectables a simple vista. Esto se corresponde con la propagación de frentes de transformación-retransformación localizados. La cantidad de interfases depende de factores como la geometría, las dimensiones de la probeta y la velocidad de deformación impuesta en el ensayo [5].

Es posible detectar esta actividad de transformación a lo largo de la muestra, gracias al calor asociado a las transformaciones martensíticas involucradas (transiciones sólido-sólido de primer orden). El análisis termográfico realizado durante el ensayo que se muestra en la Fig. 1a permite observar claramente la ubicación de las interfases (Fig. 1b). Como ejemplo, en las Fig. 1c, d y e se muestra la evolución de dos interfases, representadas por los picos de temperatura, durante la transformación de austenita a martensita (exotérmica),

correspondiéndose los números con las posiciones indicadas en la Fig. 1a. Para ensayos realizados en alambres utilizando mordazas de apriete, se encuentra en general que los frentes de transformación se nuclean uno en cada mordaza de la máquina de ensayos, por la tensión extra que se genera sobre la muestra. Estos dos frentes van luego barriendo la muestra hasta juntarse en una posición cercana al punto medio del alambre. En la retransformación, las interfases aparecen generalmente en esta última zona que transformó a martensita, siguiendo luego el camino inverso.

La zona inicial O-P durante la carga en la Fig. 1a, es de particular interés en el contexto del presente trabajo. Esta región es usualmente interpretada como correspondiente a la deformación elástica de la fase B2 previa a la inducción de la fase B19'. Sin embargo, un análisis cuidadoso de esa zona muestra que la curva tensión vs. deformación no es lineal y tiene histéresis. La curvatura observada ha sido relacionada con la transformación de la austenita a la fase R [6], que se caracteriza por tener una deformación del orden del 1% y una histéresis de alrededor de 10 MPa. En este caso no hay evidencia de una interfase localizada avanzando por la muestra, según muestran mediciones realizadas con extensómetros múltiples [7].

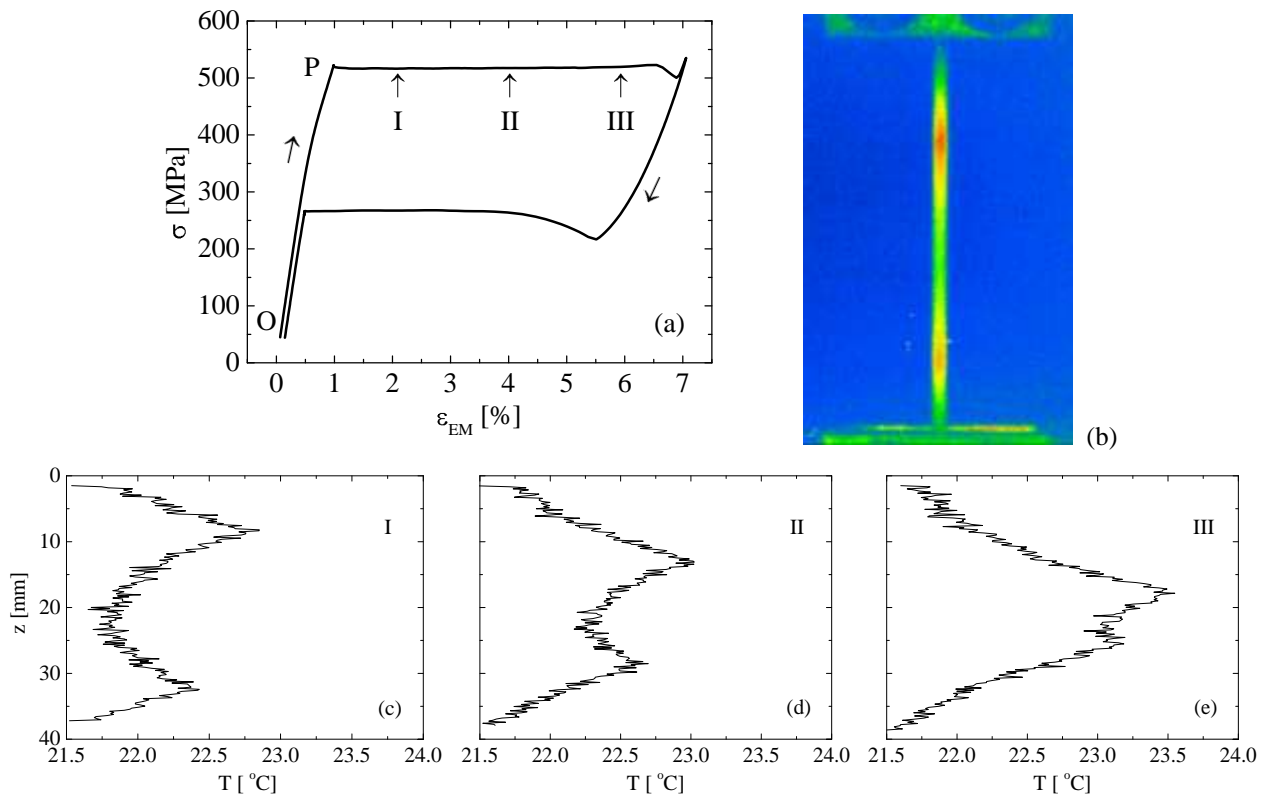


Figura 1. Ciclo tensión vs. deformación. (a) Transformación completa. (b) Imagen termográfica de la muestra. (c), (d) y (e) Perfiles de temperatura sobre la muestra para los tres puntos indicados en la Fig. 1a.

Habitualmente, en la literatura se supone también la existencia de comportamiento elástico puro en otras zonas del ciclo tensión vs. deformación. Este es el caso de la carga-descarga en la zona posterior al plateau de transformación de la Fig. 1a, o cuando se realizan cargas-descargas parciales entre las ramas horizontales en la misma figura. Resultados preliminares obtenidos para la región de carga inicial han motivado la realización del análisis termográfico en zonas específicas del ciclo tensión vs. deformación, usando desplazamientos de una magnitud adecuada como para no producir el movimiento de interfases localizadas por transformación a la martensita. Se espera de esta manera obtener información acerca de la actividad de transformación y su carácter (localizado vs. homogéneo) en dichas zonas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó alambre comercial de Ti - 50.9 at%Ni con un diámetro de 1.2 mm (Memory Metalle, Weil am Rhein, Alemania). En fábrica, el material fue extrudido en caliente, sometido a varios pasos de trefilado/recocido intermedios, un recocido final bajo carga a unos 500°C durante 60 s y luego sometido a una limpieza de óxidos superficiales mediante un ataque químico. Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina servohidráulica MTS 858 Mini Bionix II a temperatura ambiente dentro de una sala con control de temperatura. Se utilizó un extensómetro axial de 25 mm de longitud calibrada. Los valores de deformación se indican con los subíndices CH y EM, cuando provienen del desplazamiento del pistón o de la señal del extensómetro, respectivamente. Las muestras fueron alambres de 70 mm de largo, en las que la longitud útil sometida a deformación fue de 35 mm. Solo la superficie de esta última zona fue recubierta con una fina capa de color oscuro usando un aerosol de grafito coloidal. De esta forma se optimizó la capacidad de detección de la cámara de imágenes infrarrojas VarioTHERM de la empresa Infratec, Dresden, Alemania. El sistema detecta longitudes de onda alrededor de los 4 μm y tiene resoluciones espacial y térmica mejores a 0.2 mm y a 0.1 K, respectivamente. Los experimentos se realizaron con control de desplazamiento o de carga y a distintas velocidades de movimiento del pistón, según la característica de la zona estudiada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se trató de definir un procedimiento adecuado para caracterizar el comportamiento en las distintas zonas de interés, utilizando de manera simultánea experimentos mecánicos y termográficos. Se comenzó estudiando la zona inicial de carga de la Fig. 1a (O-P). Se sometió a una muestra de NiTi a sucesivas rampas de carga y descarga con control de desplazamiento y a una velocidad de 0.1 mm/min. La amplitud del movimiento total se fue aumentando en forma progresiva con los ciclos (incrementos de a 0.01 mm). En la Fig. 2a se muestran los dos últimos ciclos (ciclos 19 y 20). En el último ciclo se alcanzó un valor máximo de tensión de 230 MPa, muy por debajo de la tensión necesaria para inducir la martensita (ver Fig. 1a). En la Fig. 2b puede observarse el perfil de temperaturas a lo largo de la muestra para tres instantes de tiempo especiales, que se corresponden con los números en la Fig. 2a. El caso 1 corresponde a la muestra en equilibrio térmico con el ambiente, el caso 2 muestra el aumento de temperatura en el momento de terminar de cargar la probeta y el caso 3 muestra la disminución de temperatura al concluir la rampa de descarga. Se puede ver que en los casos 2 y 3 la variación de temperatura medida sugiere la ocurrencia de una actividad homogénea de transformación a lo largo de la muestra. Sin embargo, al no ser instantánea la deformación aplicada (condición adiabática), el perfil de temperatura resultante al finalizar la carga o descarga dista de ser plano, estando la temperatura de los extremos determinada por el contacto térmico con las mordazas. Se mantuvo constante el desplazamiento después de cada rampa por un período de tiempo de 150 s, para permitir la evolución de la temperatura hacia el equilibrio. Esto se puede observar en la Fig. 2c, en la misma escala temporal que la usada en la Fig. 2a, donde se ha graficado la temperatura promedio en los 3 mm centrales de la probeta. Al cargar (descargar) hay una subida (bajada) de la temperatura, seguida de una evolución hacia el equilibrio. El máximo cambio de temperatura fue de unos 0.7°C.

Se sabe que los metales presentan el denominado efecto termoelástico, caracterizado por el cambio de temperatura ante una deformación rápida en el rango elástico [8]. Este efecto, al ocurrir de manera simultánea a las transformaciones de fases involucradas en los experimentos presentes, podría estar afectando los resultados. Se decidió, por lo tanto, determinar su magnitud. Para ello se midió la misma secuencia de ciclado (Fig. 2a) sobre un alambre de acero. La evolución térmica resultante también puede observarse en la Fig. 2c. En este caso la amplitud máxima medida es menor, alrededor de 0.09°C y tiene signo contrario al de la señal del NiTi. Por lo tanto el efecto térmico en el NiTi puede relacionarse con la transformación a la fase R y el efecto de la deformación elástica puede despreciarse.

Se procedió a analizar los cambios de temperatura que aparecen al recorrer una mayor extensión de la zona O-P de la Fig. 1a, sin llegar a la transformación a la martensita. Para ello se fue incrementando la fuerza aplicada en pasos de 25 N, realizados a una velocidad de 1.25 N/s, y con 150 s de espera entre pasos, hasta alcanzar una tensión cercana a los 440 MPa. La descarga se realizó en forma similar. La secuencia completa puede observarse en la Fig. 3a. Se trabajó controlando la fuerza, para garantizar que la tensión mecánica no superara el valor del

plateau. En la Fig. 3b se puede observar el correspondiente ciclo tensión vs. deformación medido con un extensómetro. Se hacen evidentes tanto la no linealidad como la aparición de la histéresis. El aspecto serrado se debe a la secuencia usada de carga y descarga por pasos. La temperatura medida en función del tiempo presenta saltos positivos durante la carga y negativos durante la descarga. Tomando la diferencia ΔT entre la máxima temperatura alcanzada en cada paso durante la carga y la temperatura ambiente se construyó la Fig. 3c. Se procedió en forma similar durante la descarga, usando la temperatura mínima alcanzada (Fig. 3d). Se puede observar que hay un máximo de actividad en la transición para el rango de tensiones intermedias. Esto es coherente con el aplanamiento de la curva tensión vs. deformación de la Fig. 3b, que se produce entre los 140 y los 320 MPa. Allí, el cambio de tensión aplicada implica una mayor deformación inducida, que se produce por un mayor volumen transformado, y por lo tanto hay una mayor cantidad de calor en juego.

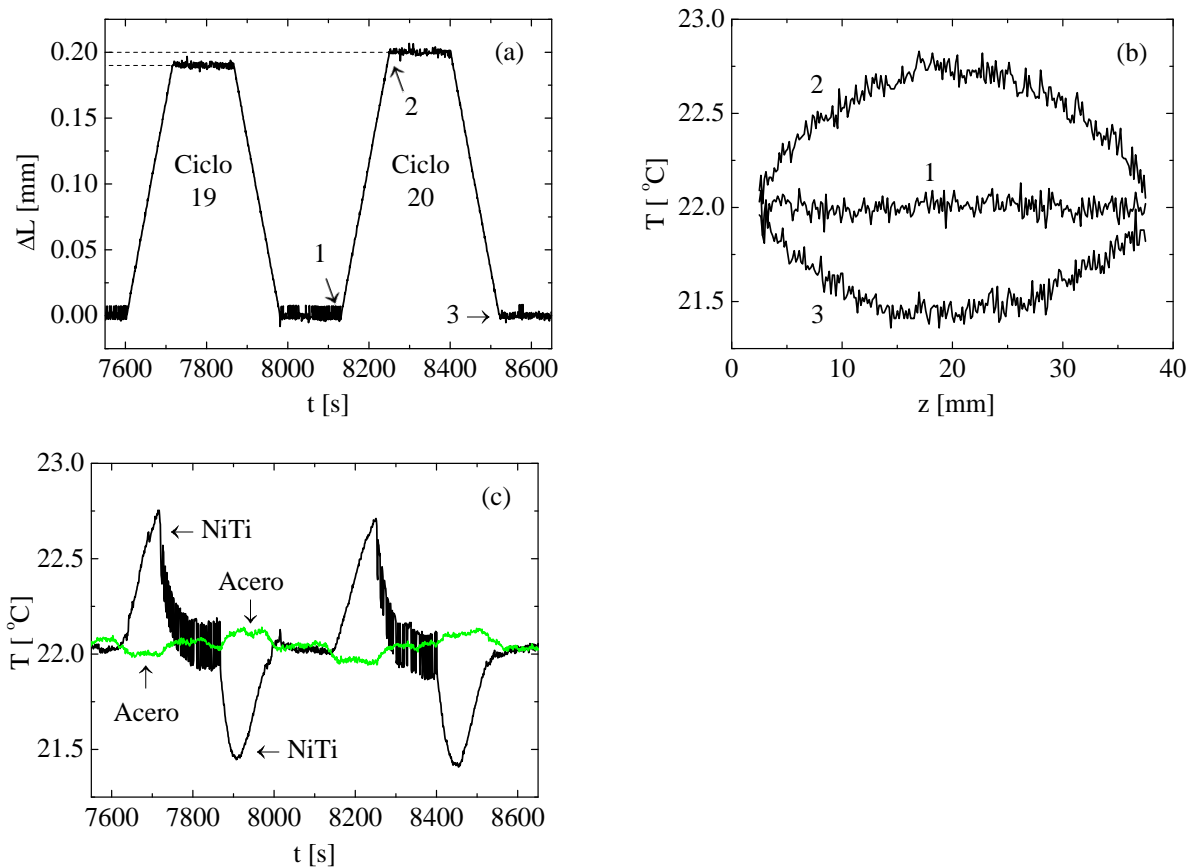


Figura 2. Efectos térmicos por sucesivos ciclos de carga y descarga. (a) deformación en función del tiempo, (b) perfiles de temperatura en el NiTi y (c) evolución temporal de la zona central.

Los resultados previos demuestran que la transformación de la austenita a R ocurre en todo el rango analizado, incluyendo tensiones realmente bajas, y que esta transición se caracteriza además por producirse en forma homogénea a lo largo de la muestra. La utilización de incrementos rápidos de carga ha demostrado ser una herramienta adecuada para la detección de la actividad de transformación. Si se aumenta la velocidad de deformación, se logrará una mayor adiabaticidad del sistema y se resaltarán mejor los efectos térmicos asociados a los procesos actuantes. Se estudió entonces el efecto de ciclos de pequeña amplitud de deformación realizados a gran velocidad en los puntos A, D y M del ciclo tensión vs. deformación indicados en la Fig. 4a. La amplitud impuesta en cada salto fue de 0.154 mm a una velocidad de 0.117 mm/s, esperando 150 s después de cada carga o descarga. Se realizaron 10 ciclos en cada zona de la Fig. 4a, correspondiendo A y M a estados mayoritariamente austeníticos y martensíticos, respectivamente. En D se tiene la coexistencia de austenita y martensita. En los tres casos la velocidad de deformación fue suficientemente alta como para lograr que el

cambio de temperatura en la muestra sea homogéneo, como puede observarse en la Fig. 4b para el ciclado en la zona A. Los perfiles inmediatamente después de terminar la carga (curva más caliente) y la descarga (curva más fría), sugieren un proceso adiabático. En ninguno de los casos analizados hubo evidencia de movimiento localizado de interfases. La amplitud térmica fue mayor en las zonas con austenita que en las zonas con martensita.

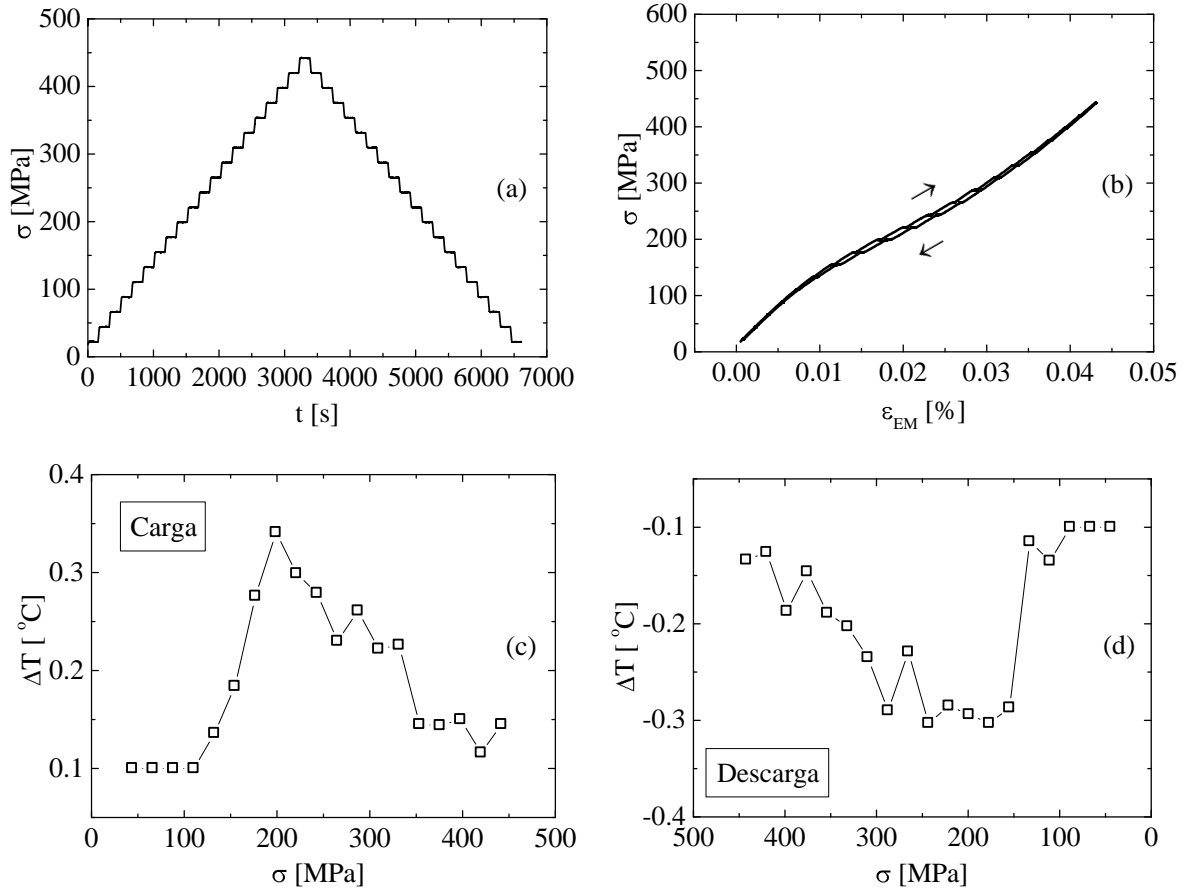


Figura 3. Efectos térmicos para deformaciones pequeñas. (a) tensión mecánica en función del tiempo, (b) ciclo tensión vs. deformación resultante y respuesta térmica máxima en la zona central durante (c) la carga y (d) la descarga.

La evolución de la temperatura en función del tiempo para cada punto de la probeta se puede describir mediante una curva exponencial de la forma

$$(1) \quad T = T_{eq} + A e^{-t/\tau}$$

siendo T_{eq} la temperatura ambiente, A la amplitud y τ una constante de tiempo que se puede calcular mediante un ajuste por cuadrados mínimos a partir de los datos experimentales. El promedio de estas constantes de tiempo se puede observar en la Fig. 4c para posiciones particulares sobre la muestra. En el eje de ordenadas figura la variable Z_{REL} que es la posición a lo largo de la muestra respecto de la longitud total. De esta manera se tiene en cuenta la deformación en cada uno de los tres casos. Los cuadrados y círculos corresponden a constantes de tiempo para el material mayoritariamente en austenita y en martensita, respectivamente. Los triángulos son para el caso intermedio, cuando las interfases que delimitan la martensita se encuentran en las posiciones indicadas con las líneas de trazos (la interfase superior apenas aparece). El ajuste parabólico que se muestra también en la Fig. 4c permitió detectar la simetría de las constantes de tiempo respecto al punto medio de la muestra. Con esto

se vio que las corrientes convectivas no tienen una influencia muy marcada en la evolución térmica de la muestra.

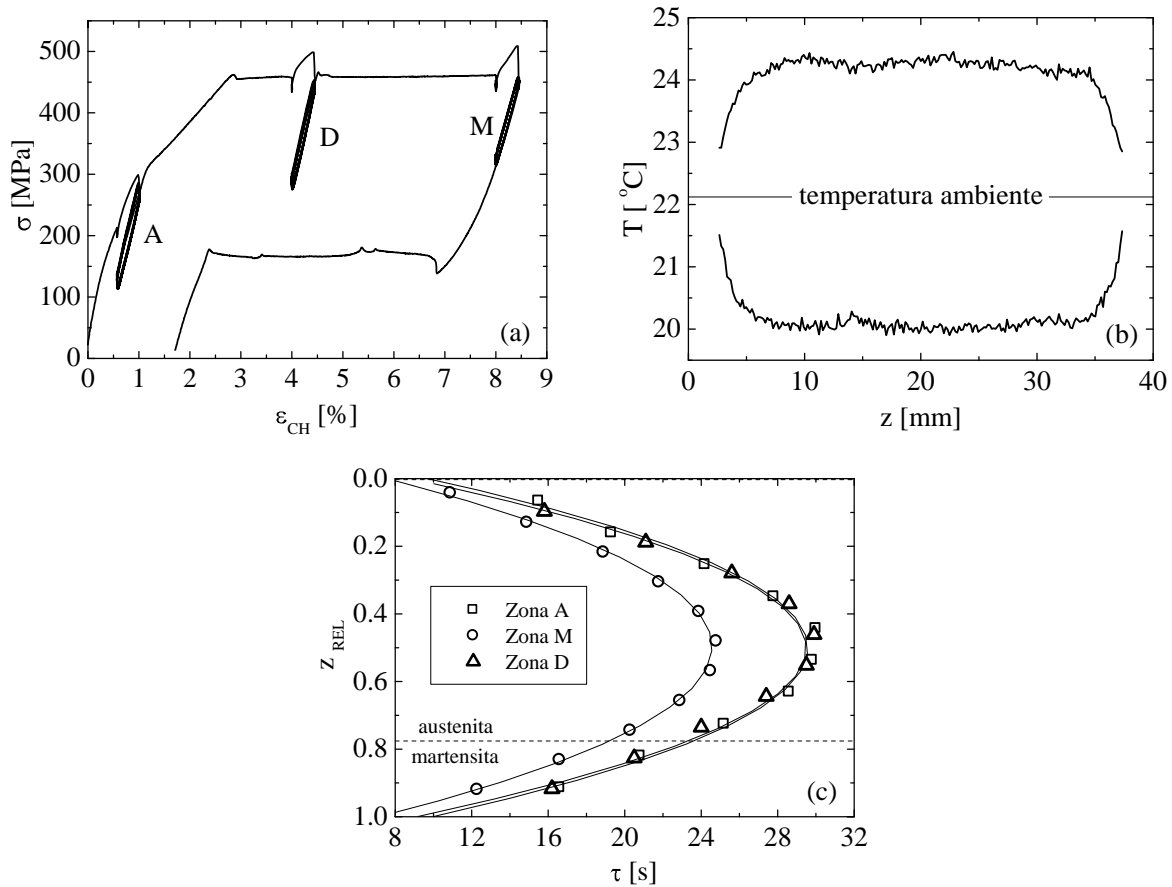


Figura 4. Efectos térmicos para pequeñas variaciones de la deformación. (a) ciclo tensión vs. deformación, (b) perfiles de temperatura en la zona A, (c) constantes de tiempo a lo largo de la muestra.

La dependencia de las constantes de tiempo con la posición está relacionada con la importancia relativa de la conductividad térmica a lo largo del alambre respecto de la transferencia por convección hacia el medio ambiente. Cerca de los extremos el material se enfría más rápido porque los dos mecanismos son relevantes, ya que las mordazas se pueden considerar como una fuente térmica. El balance térmico formulado para un elemento de volumen ubicado en una cierta posición z a lo largo del eje del alambre permite escribir que, una vez finalizada la carga o la descarga, el perfil de temperaturas $T(z, t)$ debe satisfacer la ecuación [9]:

$$(2)$$

siendo k el coeficiente de conducción del calor, h el coeficiente de transferencia del calor por convección al medio circundante, ρ la densidad del material, C la capacidad calorífica, ϕ el diámetro del alambre y T_0 la temperatura ambiente. En la parte central de la muestra, el perfil de temperatura tiene derivada segunda muy pequeña y la vuelta al equilibrio está regida fundamentalmente por la convección. En ese caso, la temperatura tiene un comportamiento exponencial, con una constante de tiempo dada por

$$\tau = \frac{\rho C \bar{z}}{4h}$$

(3)

Las constantes de tiempo promedio que resultan de la zona media de la muestra son $\tau_A = 29.5$ s para la austenita y $\tau_M = 24.4$ s para la martensita. De aquí resultan $h_A = 33 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ y $h_M = 38 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, respectivamente, ya que al transformar los valores de ρ y C se mantienen constantes, pero el diámetro disminuye. Hay que recordar que estos valores de h no se corresponden con los de la superficie del alambre, ya que para realizar la medida infrarroja fue necesario colocar una capa de carbono. El aumento de la eficiencia en la transferencia del calor para la martensita habría que atribuírselo entonces a un mejor contacto entre la superficie metálica y la capa de carbono.

Se podría pensar que la evolución en los extremos de la muestra está regida fundamentalmente por la conducción hacia o desde las mordazas. La simplificación de despreciar el término de transferencia de calor a través de la superficie en la ecuación 1 no hace que la fórmula sea más fácil de resolver. Se puede observar que las constantes de tiempo cuando la muestra está en la zona A (cuadrados en la Fig. 4c) son mayores que cuando está en M (círculos). Esto estaría sugiriendo asignar cualitativamente a la austenita un coeficiente de conducción del calor más pequeño que a la martensita, lo que contradice los resultados de la literatura [10]. Es también de notar que cuando la interfase austenita/martensita está dentro de la muestra (ciclado en la zona D, interfases indicadas con líneas de trazos en Fig. 4c), la constante de tiempo (triángulos) no presenta un salto entre una región y la otra. O sea que por alguna razón esa parte del material se comporta como cuando está mayoritariamente en austenita. Para verificar esto, se ensayó otra muestra en la zona de coexistencia, llevando previamente la interfase de la transformación a la martensita a una posición más centrada en la probeta. En la Fig. 5a se pueden ver los nuevos perfiles de temperatura, inmediatamente después de terminada la carga (curva más caliente) y la descarga (curva más fría). Se ve claramente la diferencia de amplitud térmica entre la zona en austenita (mayor ΔT) y aquella en martensita. También se puede observar que las interfases no están asociadas a las zonas donde hay variación de temperatura, sino que caen en ambos casos en donde la amplitud térmica es mayor. En la Fig. 5b se presentan los promedios de las constantes de tiempo ajustadas para distintas posiciones a lo largo del alambre. Se observa que en este caso tampoco aparece en la interfase un salto de la constante de tiempo hacia valores menores para la zona que está en martensita. Se requiere una mayor cantidad de estudios para entender este comportamiento.

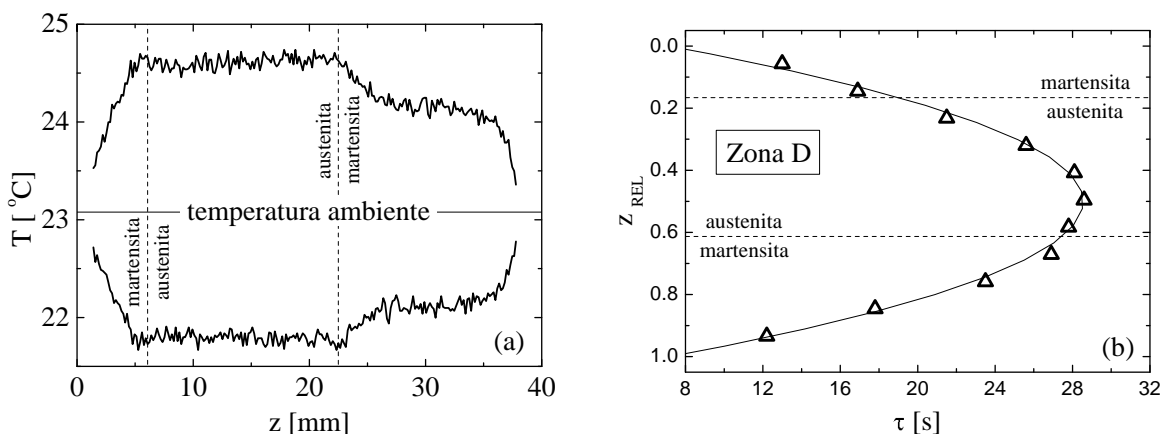


Figura 5. Efectos térmicos para pequeñas variaciones de la deformación. (a) perfiles de temperatura en la zona D, (b) constantes de tiempo a lo largo de la muestra.

4. CONCLUSIONES

Se estudió la respuesta térmica de un alambre comercial de NiTi con comportamiento pseudoelástico a temperatura ambiente. El alambre de 1.2 mm de diámetro poseía una microestructura de granos de tamaño

nanométrico. Usando ensayos mecánicos y un sistema de termografía se separaron los efectos de la transformación a la fase R de los de la martensita. Se concluye que:

- 1- La transformación a la fase R se produce homogéneamente en la muestra.
- 2- La disminución de la pendiente en la curva tensión vs. deformación en el rango aparentemente lineal para pequeñas deformaciones está asociada a una mayor actividad de transformación a R.
- 3- Hay evidencia de transformación para valores muy pequeños de carga (del orden de 100 MPa).
- 4- Un cambio homogéneo de temperatura se detecta también cuando el material se encuentra mayoritariamente en martensita y entre las ramas horizontales del ciclo pseudoelástico. Esto estaría indicando que incluso a altas tensiones hay zonas que solo transforman entre austenita y R.
- 5- La evolución de la temperatura del alambre al equilibrio tiene un comportamiento complejo.

REFERENCIAS

1. J. Van Humbeeck, "Non-medical applications of shape memory alloys"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 273-275 (1999), p. 134-148.
2. T. Duerig, A. Pelton y D. Stöckel, "An overview of nitinol medical applications"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 273-275 (1999), p. 149-160.
3. A. Yawny, M. Sade y G. Eggeler, "Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires"; *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 96 (2005), p. 608-618.
4. T. Saburi, "Ti-Ni shape memory alloys"; en "Shape memory materials"; K. Otsuka y C.M. Wayman (Editores), 1998, Cambridge University Press, p. 49.
5. J.A. Shaw y S. Kyriakides, "On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a NiTi alloy"; *Acta Materialia*, Vol. 45 (1997), p. 683-700.
6. S. Miyazaki y K. Otsuka, "Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys"; *Metallurgical Transactions A*, Vol. 17A (1986), p. 53-63.
7. J. Olbricht, A. Yawny, J.L. Pelegrina, A. Dlouhy, G. Eggeler, "The effect of R-phase on physical and mechanical properties of ultra fine grained Ni-rich NiTi shape memory alloys"; enviado a *Metallurgical and Materials Transactions A*, julio 2010.
8. W. Thomson, "On the dynamical theory of heat"; *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, Vol. 20 (1853), p. 261-288.
9. F.P. Incropera y D.P. DeWitt, "Fundamentals of Heat and Mass Transfer"; 2002, John Wiley and Sons, Inc. 5ta ed.
10. J. Van Humbeeck y R. Stalmans, "Characteristics of shape memory alloys"; en "Shape memory materials" K. Otsuka y C.M. Wayman (Editores), 1998, Cambridge University Press, p. 174.