J. LÓPEZ-LONGÁS
J. CANUT
R. RÍOS
J. A. PUÉRTOLAS

Dpto. Ciencia y Tecnología de Materiales
Centro Politécnico Superior-ICMA

Caracterización termo-mecánica de la aleación Ni-Ti para aplicaciones en medicina

Thermomechanical characterization of Ni-Ti alloy for medical applications

Resumen

El diseño de dispositivos mecánicos con la aleación de memoria de forma Ni-Ti obliga a un conocimiento de las temperaturas de transformación austenita-martensita en las condiciones de operación, así como las propiedades mecánicas de ambas estructuras. En este trabajo se muestra la influencia destacada que el tratamiento térmico de recocido y las cargas en servicio tienen sobre dichas temperaturas, medidas con técnicas de resistividad y dinamo-mecánicas (DMTA). Las temperaturas de transformación aumentan al aumentar tanto las condiciones de recocido, temperatura y tiempo, como las cargas aplicadas sobre el material. El efecto es mayor sobre la transformación martensítica en ambos casos, y los intervalos térmicos de ambas transformaciones prácticamente no se alteran. Las propiedades mecánicas de ambas estructuras obtenidas con ensayos de tracción y dinamo-mecánicos muestran la mayor resistencia y rigidez de la fase austenítica, y la débil dependencia de aquéllas con las condiciones del recocido. Las tensiones de recuperación se han medido por dos métodos diferentes. Con el Método I, que utiliza las curvas de tracción convencionales, se observa que la tensión aumenta linealmente con la temperatura, a partir de un valor umbral de ésta. Las pendientes aumentan con la predeformación aplicada (hasta un 6%) y con las temperaturas y tiempos de recocido. Con el Método II, que mide directamente la tensión de recuperación, se obtienen resultados un 200-300% superiores a los obtenidos con el primer método. La razón de esta diferencia está en que el segundo método incorpora efectos de formación de martensita por tensión y la probable presencia de fases intermedias. En cuanto al grado de recuperación de forma, medido con ensayos de curvatura, se ha comprobado que depende de la predeformación inicial y de las temperaturas de transformación. La recuperación de forma es completa con predeformaciones inferiores al 8%, y en un rango térmico muy estrecho. Con toda la información del material detallada en este trabajo se diseñará de forma más precisa y fiable el componente mecánico resistente bajo las condiciones reales de operación.

Palabras clave: Nitinol. Ni-Ti. Propiedades mecánicas. Recocido. Temperaturas de transformación. Fuerzas de recuperación.

Summary

The design of mechanical devices with the shape memory alloy Ni-Ti needs a knowledge of the austenite-martensite transformation temperatures under the actual operation conditions and the mechanical properties of both structures. In this work are shown the noticeable effects of the annealing treatment and the applied loads on these temperatures, measured with resistivity and DMTA techniques. A rise in the annealing conditions, temperature and time, and in the service loads leads to an increase of the transformation temperatures. The effect is higher, in both cases, on the martensitic transformation, and the temperature ranges of both transformations are not modified by these variables. Tensile and DMTA measurements have been performed, and results show the higher strength and stiffness of the austenite phase. Mechanical properties are weakly dependent on the annealing temperature. Recovery stresses have been measured by two different methods. Method I, which uses the standard tensile curves, indicates that recovery stresses rise in linear mode with temperature above a threshold value. Slopes increase with the initial prestrain (up to 6%) and with the annealing time and temperature. Method II, which directly measure the recovery stress, shows higher stress values (up to 200-300%) than those obtained with method I. Reasons for the differences are the influence of the stress induced martensite and the probable presence of intermediate phases, effects not included in method I. The shape recovery degree, measured through curvature tests, depends on the initial prestrain and on the transformation temperatures. With initial prestrains lower than 8%, a fully shape recovery is obtained in a very narrow temperature range. As a conclusion, with all these data and properties, the design process of mechanical devices with the Ni-Ti alloy is more precise and reliable under the actual service conditions.

Key words: Nitinol. Ni-Ti. Mechanical properties. Annealing. Transformation temperatures. Recovery forces.

Correspondencia:

J. LÓPEZ-LONGÁS. Universidad de Zaragoza-CSIC. C/ María de Luna, 3. 50015 Zaragoza.

Introducción

Las aleaciones de memoria de forma denominadas Ni-Ti constituyen un subgrupo de materiales inteligentes con diversas aplicaciones actuales e importantes expectativas en el campo de la Medicina. Estas aleaciones binarias de níquel y titanio fueron descubiertas en el US Naval Ordnance Laboratory (Buchler, 1963)² y sus características específicas radican en comportamientos asociados a fenómenos de memoria de forma de un camino, y superelasticidad. La alta anelasticidad, o capacidad de amortiguamiento de las vibraciones mecánicas, es otra característica de interés.

La irrupción de la aleación de memoria de forma Ni-Ti en el campo de la medicina se basa, además de en las anteriores propiedades termo-mecánicas, en su buena biocompatibilidad, sensiblemente mejor que la de los aceros inoxidable AISI 304, 316F, 316L y de las aleaciones de Cr-Co, y a un nivel equivalente a la de las aleaciones de titanio como los demuestran trabajos realizados en este campo *in vivo* (Prince, 1988; Castleman, 1976)^{25,4} e *in vitro* (Putters, 1992; Randin, 1988)^{26,27}. Estudios más recientes han profundizado en estos aspectos y delimitado su biocompatibilidad (Rondelli, 1995; Ryhanen, 1997)^{28,30}.

Cuando las prótesis o dispositivos requieren que el material posea alta flexibilidad, energía recuperable y deformaciones de hasta un 8%, la propiedad mecánica relevante es la superelasticidad. Si se demanda en aquél la recuperación de una forma previamente establecida, al contacto con la temperatura del cuerpo humano, la característica predominante es la memoria de forma. Las aplicaciones basadas en la superelasticidad se centran en la ortodoncia (Gil, 1995)¹², en determinado instrumental médico y en prótesis tipo los stents (Melzer, 1994)²³. Los primeros stents fabricados con Ni-Ti corresponden a los autoexpandibles del tipo Strecker utilizados en la recanalización del lumen esofágico en pacientes con stenosis malignas (Cwikiel, 1993)⁶ y en obstrucciones biliares (Bezzi, 1994; Rossi, 1994)^{1,29}. Estos stents aprovechan el efecto de la superelasticidad, compitiendo claramente con otros stents, del tipo Gianturco-Rösh, Palmaz, etcétera, cuyo funcionamiento está basado en deformaciones permanentes del material o en el comportamiento elástico de la estructura (Lierman, 1995)¹⁸.

El número de aplicaciones basadas en el comportamiento de memoria de forma es más reducido y está orientado a aplicaciones en Traumatología, tales como grapas, rigidizadores de columna o discos intervertebrales. En el aparato vascular, las aplicaciones se centran fundamentalmente en filtros para la vena cava. Una amplia descripción de estos dos tipos de aplicaciones aparecen recogidas en la revisión de Lipscomb (Lipscomb, 1996)²¹.

En el campo de los stents, las tendencias del diseño con Ni-Ti tratan de obtener un modelo fundamental que incorpore el comportamiento mecánico-térmico del material, y que permita la creación de la prótesis

personalizada al órgano al que fuera destinado. La memoria de forma de una camino facilitaría la introducción de la prótesis en el conducto que presenta la estenosis, y el diseño basado en la memoria de doble camino, con el consiguiente adiestramiento previo del material, podrá permitir incluso la recolocación de la prótesis si ello fuera necesario.

El presente trabajo incide en la caracterización y en los tratamientos térmicos a los que se debe someter el material comercial de partida, para obtener el comportamiento de memoria de forma. Este proceso resulta ser más complejo que la simple utilización de la propiedad de superelasticidad. La definición de los requisitos, el conocimiento del proceso de memoria de forma y las prestaciones del material constituyen una etapa previa e imprescindible en el diseño mecánico de cualquier prótesis u ortesis. Algunos aspectos del trabajo serán particularizados a la caracterización de alambre de Ni-Ti utilizado en el diseño de stents para esófago y colon, con una configuración de trenzado paraboloide. Esta particularización no restringe la extensión de este trabajo a otras formas geométricas, como láminas, tubos, etc., con usos reales o potenciales en otras aplicaciones. Los resultados del stent se publicarán en un próximo trabajo.

Materiales

Para todos los ensayos se han utilizado muestras de Ni-Ti en forma de alambre de 0,3 mm de diámetro, suministrado por la firma AMT, Bélgica, con una composición, informada por el proveedor, de Ni: 50,06%, Ti: 49,58%, C: 0,266% y Fe: 0,09%.

El Ni-Ti se caracteriza por poseer, básicamente, dos estructuras cristalográficas distintas, denominadas martensita y austenita, existiendo una u otra en función de la temperatura y de la tensión aplicada sobre el material. Ambas estructuras o fases presentan diferentes propiedades mecánicas (Hucken, 1991; Duering, 1990)^{7,8}. La martensita es la estructura de menor módulo elástico, y es estable a una temperatura más baja que la austenita. Cuando la austenita se enfría, la transformación de ésta en martensita comienza a la temperatura M_s , y la conversión finaliza a la temperatura M_f . Calentando la martensita, la conversión inversa se inicia a A_s , y a la temperatura A_f el material está completamente transformado en austenita. El material de partida presenta, según información del proveedor, las siguientes temperaturas de transición: $M_f = -20^\circ \text{C}$, $M_s = 5^\circ \text{C}$, $A_s = 38^\circ \text{C}$ y $A_f = 60^\circ \text{C}$. El material fue sometido a un análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar el acabado superficial del alambre de recepción, así como a un microanálisis mediante espectroscopía de rayos X (EDS) para confirmar su composición.

Parámetros de diseño

El principal objetivo de la caracterización del material de Ni-Ti consiste en determinar las propiedades relevantes del material para ser incorporadas a los algoritmos necesarios para el diseño de un elemento o mecanismo de utilidad. Además de las características del material, se deben definir con la mayor precisión posible, las condiciones de contorno asociadas al campo de actuación del elemento o mecanismo que se diseña. La temperatura de trabajo, la magnitud y tipo de carga o la vida prevista, constituyen algunas de estas condiciones de contorno. De esta forma, en aplicaciones relacionadas con endoprótesis, la temperatura de funcionamiento corresponde a la del cuerpo humano, mientras que en ortesis, el rango de temperatura de operación puede ser más amplio, dependiendo del objetivo, del dispositivo y de su modo de funcionamiento. Los niveles de tensión (o carga) vienen determinados por los tejidos y órganos circundantes, y, en el caso de los stents, además por el grado de rigidez de la estenosis. En el caso del Ni-Ti, las prestaciones del material vienen condicionadas por los tratamientos termo-mecánicos, por lo que se hace necesario conocer el grado de influencia de éstos sobre aquéllas.

Definida la geometría final de funcionamiento del elemento o dispositivo mecánico, el tratamiento térmico de recocido del material de partida es un proceso necesario para obtener la forma definitiva del componente o dispositivo, y para reducir o eliminar las tensiones residuales originadas durante la fabricación del material (Fackullina, 1990; Jackson, 1972)^{10,16}. El recocido introduce un cambio en las propiedades del material comercial, por lo que se hace imprescindible caracterizarlo de nuevo (Eucken, 1990)⁹. Con este fin, se han realizado ensayos de resistividad (Ling, 1983; Chuen-Hsiung, 1982)^{5,20} y termofluencia (Jackson, 1972; Hasiguti, 1970)^{14,16}. Con ellos se determinan las temperaturas de la transformación austenita-martensita, en ambos sentidos. También, se han introducido criterios que correlacionen las temperaturas de trabajo con las determinadas para las transformaciones de fase.

Dado que las aplicaciones del Ni-Ti están pensadas, desde el punto de vista de funcionamiento, como estructuras resistentes, es imprescindible la caracterización mecánica. En esta línea, los ensayos de tracción realizados en el rango de temperaturas de trabajo y a las temperaturas asociadas a las dos fases que intervienen en la memoria de forma, contribuyen a dicha caracterización.

La capacidad de las aleaciones de Ni-Ti de ejercer fuerza durante la recuperación de forma y el porcentaje de recuperación de la curvatura en sí, se han considerado también parámetros importantes del diseño, analizándose de forma experimental (Ling y cols., 1983)².

En el apartado siguiente se describen brevemente los ensayos realizados y se citan los equipos utilizados para su ejecución.

Técnicas experimentales

Recocido

El tratamiento térmico se ha realizado en un horno Carbolite DHF 1400. Se han elegido como temperaturas de recocido 450, 530 y 550° C y como tiempos de recocido 30 y 60 minutos. En este trabajo se establecerá el convenio de mencionar la temperatura seguida del tiempo para indicar las condiciones del tratamiento térmico.

Resistividad eléctrica

Las medidas de resistividad fueron realizadas con un multímetro digital HP-3457 en el modo de medida de cuatro puntos. Se utilizó una cámara térmica para programar el ciclo térmico completo sobre las probetas entre las temperaturas de -50° C y 70° C con rampas térmicas de calentamiento y enfriamiento de 2° C/min. Se utilizó hilo de Ni-Ti como probeta, de diámetro 0,3 mm y longitud 120 mm.

Las medidas de resistividad bajo tensión constante se han realizado utilizando el método usado por Hasiguti (Hasiguti, 1968)¹⁴, en el que se somete al hilo a una carga constante mientras se realiza la medida de resistencia. Todos los elementos anteriores se encuentran dentro de una cámara climática (López-Longás, 1995; Canut, 1997)^{3,22}.

Termofluencia

Los ensayos de termofluencia se llevaron a cabo utilizando un equipo de ensayos dinamo-mecánicos de la firma Rheometric Scientific, modelo MKIII, que dispone de un cabezal combinado. El modelo de tracción fue el de tracción bajo carga aplicada constante. Se realizaron tres series de ensayos con cargas aplicadas de 0,2, 2 y 4 N y, en cada serie, se programaron rampas térmicas de $\pm 2^\circ$ C/min. La longitud del hilo fue de 5 mm.

Tracción

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina de ensayos Lloyd 1000S, con una célula de carga de 5 KN. Las condiciones de temperatura constante se obtuvieron realizando los ensayos dentro de una cámara térmica CHESA que trabaja en un rango de -50 a 200° C. Las probetas fueron tratadas térmicamente, fijando la forma a adoptar posteriormente en los ensayos, con el fin de minimizar la aparición de tensiones residuales debidas a su acoplamiento a los cabezales de ensayo. Las temperaturas del ensayo fueron -35, -25, 20, 36, 50 y 100° C y la velocidad de deformación de 20 mm/min.

Tensión de recuperación

Los datos de tensión de recuperación se determinaron de dos formas distintas.

El procedimiento directo (I) consiste en generar una deformación constante a temperatura ambiente en un hilo a modo de probeta. Para provocar la recuperación, se calentó la muestra siguiendo una rampa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 120°C , dentro de la cámara térmica descrita, y, utilizando la máquina de ensayos Lloyd 1000, se registraron simultáneamente la tensión y la temperatura. Las deformaciones iniciales en las diferentes series fueron de 2, 4, 6 y 8%. El método (II) se basa en el modelo de Morawiec y Golestaneh (Golestaneh, 1994; Morawiec y cols. 1995)^{13,24} y consiste en calcular la diferencia entre los valores de la tensión de las curvas tensión-deformación obtenidas en el ensayo de tracción a temperatura ambiente y las obtenidas a temperaturas superiores, para valores iguales de deformación.

Recuperación de curvatura

La valoración de la capacidad de la aleación para la recuperación de forma se estimó de la manera siguiente. A partir de un hilo recto en fase austenítica, se realizó una deformación en forma de «U» mediante un molde con radios de curvatura calculados para generar sobre la muestra porcentajes de deformación del 4, 6, 8, 9,74, 11,75 y 14,46% en martensita. Se liberó uno de los extremos, y se midió la recuperación puramente elástica a temperatura ambiente. A continuación, y con una rampa térmica de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, programada en la cámara térmica, se midió la variación con la temperatura del porcentaje de recuperación. La medida de la curvatura, indicativa de la recuperación, se realizó sobre un transportador de ángulos adaptado a los moldes.

Resultados y análisis

En todas las aplicaciones con Ni-Ti, es necesario dotar al material suministrado por el proveedor de la forma austenítica deseada, que en el caso de memoria simple coincide con la forma de trabajo. Esta etapa se realiza mediante un proceso de recocido a alta temperatura con el material sometido a restricciones mecánicas para su configuración. La elección del rango de temperaturas de transformación se realiza de manera previa, eligiendo la composición de la aleación según las condiciones de trabajo finales. Sin embargo, aunque el rango está definido, las temperaturas reales vienen finalmente determinadas por la temperatura y el tiempo del recocido (Lindgard, 1987)¹⁹.

Ensayos de resistividad eléctrica, calorimetría de barrido diferencial (DSC) o análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA), son algunos de los ensayos que

permiten caracterizar dichas transiciones. De estas técnicas se han elegido dos de ellas para la caracterización, lo que permite extraer resultados comparativos (Eucken, 1991; Haseguti y cols. 1968; Lee, 1983; Jackson y cols., 1972)^{9,14,16,17}.

Los resultados de la medida de resistencia eléctrica son representados en la figura 1 para el material sometido a un tratamiento térmico 530-30. La curva de calentamiento refleja la transformación martensita-austenita, así como las temperaturas asociadas A_s y A_f . En el ensayo de enfriamiento, obtenemos las temperaturas de transformación de la fase martensítica, M_s y M_f , junto a la presencia de una fase intermedia (romboédrica), presente en el material en determinadas condiciones de recocido a partir de una temperatura T_r , de menor interés mecánico. Esta fase presenta una resistividad mayor que se refleja en la aparición de la curva resistencia-temperatura de una meseta entre los valores correspondientes a las fases extremas. Todas las temperaturas han sido determinadas siguiendo los criterios de Ling y cols. (Ling y cols., 1983)²⁰ que están asociados a las temperaturas de las pendientes máximas.

En la tabla I se refleja la sensibilidad de la temperatura de transición respecto a la temperatura de recocido en el rango desde 200 a 600°C aproximadamente y al tiempo de recocido. En general las tendencias más pronunciadas se producen en las temperaturas de comienzo y final de la transformación martensítica. La temperatura M_s aumenta de manera lineal a medida que aumenta la temperatura de recocido y en menor escala, con el tiempo. Con la M_f el comportamiento es similar, manteniendo por tanto el intervalo de temperaturas constante. Las temperaturas A_s y A_f presentan la misma tendencia, aunque menos acentuada en la A_f . El rango de temperaturas en la que aparece la fase romboédrica es variable, estando rela-

FIG. 1.—Resistencia en función de la temperatura para una probeta recocida previamente a 530°C durante 30 minutos. Los ritmos de calentamiento y enfriamiento se han realizado a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla I. Temperaturas características de la transformación austenita-martensita en función de las condiciones de recocido

Tratamiento	Ms (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Af (°C)
200-30	-16	—	—	—
450-30	-10	-41	22	40
550-30	3	-11	31	41
200-15	-11	—	-12	55
450-15	-7	-38	37	52
550-15	-1	-19	31	44

cionada con el tratamiento termomecánico. La tendencia indica un aumento de la extensión de la región con la temperatura del tratamiento. En general, todos los resultados están en consonancia con los obtenidos por otros autores y otras técnicas alternativas, tal como el DSC (Jackson y cols., 1972, Hsu y cols., 1982, Morawiec, 1995)^{15,16,24}.

Los resultados del ensayo de termofluencia aparecen en la figura 2, mediante la representación de la deformación obtenida a carga constante, 2 N, en función de la temperatura, en las mismas condiciones de recocido que las medidas de resistencia, 530-30. Estos resultados ponen de manifiesto en primer lugar la mayor rigidez de la fase austenítica respecto a la martensítica. También se aprecian los diferentes comportamientos mecánicos según la fase presente en el proceso de enfriamiento.

FIG. 2.—Deformación a tensión constante de 4N y 10N, para un recocido realizado a 530° C y 30 minutos con rangos de enfriamiento y calentamiento de 2° C/min.

Las curvas asociadas a recocidos realizados a altas temperaturas (550-580° C) muestran transformaciones de fase muy definidas, junto a grandes histéresis. A temperaturas de recocido bajas, la conversión se realiza en un amplio rango de temperaturas, con variaciones suaves de las magnitudes mecánicas, dificultando la determinación de las temperaturas de transición A_s , A_f y M_s y su dependencia con las temperaturas y tiempos de recocido son similares a los obtenidos por resistividad. Algunas diferencias aparecen en la temperatura T_r , debido tal vez a la diferente sensibilidad de cada propiedad física respecto a la mezcla de la fase romboédrica y martensítica.

El conocimiento de las temperaturas de transición es un parámetro indicativo en el diseño con Ni-Ti. Dado que los niveles de tensión a que está sometido el material condicionan los valores de esas temperaturas, se han realizado ensayos de termofluencia a diferentes tensiones y de resistencia con el hilo sometido a diferentes pesos para obtener la sensibilidad de esa influencia. En la figura 2 se representan las deformaciones bajo carga de 10 N, y en la tabla II se recogen las temperaturas de transición obtenidas con ambas técnicas.

Las temperaturas que se muestran más sensibles a la tensión son M_s y M_f , aumentando éstas con la tensión aplicada. La variación de A_s y A_f es menor, pero con la misma tendencia. Estos resultados están en la línea del comportamiento termodinámico dado por la expresión de Clausius-Clapeyron (Funakubo, 1987)¹¹.

Las prestaciones mecánicas del Ni-Ti son requerimientos imprescindibles en el diseño de elementos con funciones mecánicas. Los ensayos de tracción permiten obtener los módulos elásticos austeníticos, E_{aus} , y martensíticos, E_{mart} , las tensiones y deformaciones de maclado, y las tensiones de fluencia y fractura. Si la aplicación está basada en el efecto de memoria simple o en el de dos caminos, además es necesario conocer estos parámetros a diferentes temperaturas. A este respecto, se han realizado ensayos a diferentes temperaturas asociadas con la presencia de diferentes estructuras del material. La figura 3 muestra los resultados de las curvas tensión-deformación obtenidas a -35° C (a), 50° C (b) y 100° C (c), sobre un hilo con un tratamiento previo de 550-30.

La curva (a) corresponde a una temperatura en la que inicialmente el material está en fase martensítica. Se pueden apreciar cuatro etapas que corresponden a la deformación elástica inicial, al maclado posterior, seguido de la deformación elástica del mismo y por último de la etapa de deformación plástica. El material, durante todo el ensayo, se encuentra en fase martensítica. Si se parte de austenita, como en el ensayo a 36° C, curva (b), inicialmente se observa la región elástica de la austenita previa a la zona plana correspondiente a la inducción de martensita por tensión, de la cual se extrae información de la tensión y del rango de deformación del maclado. La curva termina con la de-

Tabla II. Temperaturas de transición con diferentes niveles de carga, para un recocido 530-30. Obtenidas mediante medidas de DMTA y resistencia eléctrica

Procedimiento de medida	Carta (N)	Ms (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Af (°C)
Resistencia	0	-4	-25	29	41
Resistencia	1	-4	-19	30	41
Resistencia	1,7	-1	-20	29	42
Resistencia	2,7	1	-19	31	42
DMTA	4	7	-15	37	48
Resistencia	5	8	-10	40	51
DMTA	10	15	-5	45	-

formación elástica de la martensita y la posterior deformación plástica. A temperaturas superiores a una temperatura umbral, M_d , no se genera martensita por tensión, como aparece reflejado en la curva (c).

La tabla III recoge los resultados de los parámetros mecánicos obtenidos de los diferentes ensayos de tracción. Un análisis de los mismos muestra la mayor rigidez de la austenita frente a la martensita, tal como se deducía de las medidas de DMTA. Por otra parte, también se observa la menor influencia en las propiedades mecánicas de la temperatura de recocido respecto a la influencia de la temperatura del ensayo.

Una característica importante del diseño con material con memoria de forma es la tensión de recuperación, que permite conocer la tensión que el material es capaz de generar para recuperar la forma en el modo final de trabajo.

Los resultados obtenidos con los dos métodos descritos previamente en el apartado de técnicas, se muestran en la figura 4. El comportamiento general del material se caracteriza por una zona inicial de baja pendiente hasta alcanzar una temperatura umbral, a partir de la cual dicha tensión aumenta linealmente con una pendiente que depende de la defor-

Tabla III. Módulos y parámetros mecánicos obtenidos en un ensayo a tracción a diferentes temperaturas con hilos de Ni-Ti sometidos a diferentes tratamientos térmicos

Tratamiento	Temperatura de ensayo (°C)	E aust (Gpa)	Emart (Gpa)	Tensión maclado (Mpa)	Deformación de maclado (%)	Tensión de rotura (Mpa)
450-30	36	14	8,9	311	2-8,2	1301
	100	25,3	9	877	3,2-8,2	1329
	-35	-	6,7	-	-	-
530-30	36	16,8	9,4	-	-	1060
	50	28,2	14	297	1-6,6	1018
	100	53,7	-	-	-	990
	-35	-	8,7	-	-	-
550-30	36	9,4	10	198	2-6	933
	50	123	8,4	254	2-6	905
	100	53,7	-	-	-	1018
450-60	36	14,9	12,5	346,5	1-6	1471
	100	21,5	6,3	920	4,2-8,7	1273
	-35	-	6,7	-	-	-
530-60	36	13,47	11,5	283	2,4-4,5	1182
	60	20	10	353	3,2-9,3	1103
	100	31,6	-	-	-	1046
	-40	-	6	-	-	-
550-60	36	16,2	10,5	160	1,6-6.	990
	50	22,2	8,4	233	1-8,2	834
	100	33,6	-	-	-	877

FIG. 3.—Gráficas de tensión deformación para probetas de alambre de Ni-Ti recocido de 530° C y 30 minutos. La gráfica (a) se ha realizado sobre material en estado martensítico, en la (c) se encuentra presente la fase austenítica, apareciendo en la (b) una transformación por tensión de austenita a martensita por tensión.

mación inicial y del tratamiento térmico a que ha sido sometido el material. La capacidad de recuperación del material aumenta conforme mayor es la deforma-

FIG. 4.—Tensión de recuperación obtenida por dos métodos (I) y (II). El método (I) se ha obtenido por diferencia respecto de la gráfica tensión-deformación a temperatura ambiente de las gráficas de tensión deformación de la aleación a temperaturas superiores. El método (II) se ha obtenido con un ensayo específico de tensión de recuperación, descrito en metodología.

ción inicial (hasta deformaciones del 6%) y los tiempos y temperaturas del recocido. Fuertes discrepancias cuando se comparan aparecen estos resultados con los proporcionados por el método II. La razón está en que el modelo de Morawiec y Golestaneh es una aproximación al comportamiento real basado en la transformación cerrada martensita-austenita-martensita, y que por lo tanto, no incorpora las inducciones de martensita por tensión, ni la posible presencia de fases intermedias. El resultado es que sobrevalora las tensiones de recuperación en porcentajes aproximadamente del 200-300%.

Finalmente, es importante de cara a muchas aplicaciones, conocer el grado de recuperación de una forma prefijada para una determinada temperatura de trabajo. Esta habilidad del material va a depender fuertemente de la posición de esta temperatura, respecto a las de transformación, A_s , A_f , M_s y M_f , y, por lo tanto indirectamente de las condiciones del recocido. Los ensayos de recuperación de curvatura van en la línea de obtener este tipo de información que se refleja en la figura 5.

Las curvas muestran una discontinuidad inicial, correspondiente a la recuperación elástica inicial, seguida de una zona plana hasta que se alcanza la temperatura que marca el comienzo de la ventana térmica correspondiente a la transformación, que corresponde al rango A_s - A_f . En ese intervalo de temperaturas es cuando se produce el mayor porcentaje de recuperación (Haseguti, 1968; Duerling y cols., 1990)^{7,14}. Las condiciones del recocido afectan a la recuperación elástica inicial, alcanzando valores de hasta el 40% cuando las temperaturas de recocido son relativamente bajas. Por otra parte, las curvas señalan la dependencia de las temperaturas de transición, res-

FIG. 5.—Recuperación de curvatura para una predeformación realizada a temperatura ambiente sobre un molde en «U» del 4%. El Ni-Ti fue sometido a seis tratamientos de recocido diferentes variando temperatura y tiempo.

pecto del recocido apuntando lo ya tratado directamente con los otros ensayos mencionados.

El otro parámetro importante es la amnesia experimentada por el material, que, para un 4% es prácticamente nula, como se refleja en la figura, ya que en todas las condiciones de recocido se alcanza la total recuperación. Para deformaciones iniciales superiores al 8%, se inicia una pérdida de recuperación de la forma prefijada, relacionada con la deformación plástica del Ni-Ti (Duering y cols., 1990)⁷.

Conclusiones

El diseño de un componente con Ni-Ti obliga al conocimiento de las características mecánicas de las estructuras que posee la aleación en el rango de temperaturas de interés. Éstas se determinan mediante ensayos de tracción.

Al trabajar en medicina, y en dispositivos internos o externos al cuerpo humano, hay que controlar de forma fiable las temperaturas de transformación; es decir, las temperaturas a las que se producen los cambios de forma.

Aunque el material de partida posee unas temperaturas de transformación entre las fases austenita y martensita determinadas, este trabajo muestra cómo se pueden modificar de forma controlada mediante el tratamiento térmico de recocido. En este tratamiento se pueden variar la temperatura y el tiempo de mantenimiento. El aumento de la temperatura del recocido aumenta las temperaturas de transformación, siendo su efecto mayor sobre las de la transformación martensítica que sobre las de la transformación austenítica.

Las temperaturas definitivas de transformación dependen, finalmente, de las cargas a las que se va a ver sometido el dispositivo mecánico que se construya. Un aumento de las cargas sobre el material hace aumentar las temperaturas de transformación.

Los resultados de la recuperación de forma en función del grado de deformación inicial del material. Este cambio de forma es completo en los ensayos realizados, y ocurre en un intervalo de temperatura muy estrecho. La fuerza asociada al cambio de forma también se ha medido por dos procedimientos, que es un valor de interés en dispositivos resistentes.

Bibliografía

1. Bezzi M, Orsi F, Salvatory FM y cols.: Self-expandable nitinol stent for the management of biliary obstruction: long term clinical results. *JVIR* 1994;5:287-93.
2. Buehler WJ, Wiley RC. Nickel-Base Alloys. US Patent 3,174,851, Mar. 23, 1965.
3. Canut J. Materiales con memoria de forma. Caracterización mecánica del nitinol. Proyecto fin de carrera. Dept. Ciencia y tecnología de materiales. Centro Politécnico Superior de Ingenieros. Universidad de Zaragoza.
4. Castleman I.S, Motzkin SM, Alicandri FP, Bonawit VI., Johnson AA. Biocompatibility of nitinol alloy as an implant material. *J Biomed Mater Res* 1976;10:695-731.
5. Chuen-Hsiung H. The effect of stress on the transformation in Nickel-Titanium. Ames Lab. Iowa State University, 1982.
6. Cwinkiel W, Stridbeck H, Tranberg KG y cols. Malignant esophageal strictures: treatment with self-expanding nitinol stent. *Radiology*. 1993;187:661-5.
7. Duering TW, Melton KN, Stöckel D, Wayman CM. Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, 1990.
8. Eucken S. The effects of pseudoelastic prestraining. B. Velten. *Progress in shape memory alloys*. Informationsgesellschaft-Verlag, 1991.
9. Eucken S. Methods for characterization of transformation and shape memory properties. B. velten. *Progress in shape memory alloys*. Informationsgesellschaft-Verlag, 1991.
10. Fackullina LP y cols. The effect of some technological aspects on the structure and properties of the equiatomic titanium-nickel alloy. Structure and properties of TiNi, 1843-51.
11. Funakubo H. Shape memory alloys. Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
12. Gil FX, Manero JM, Fernández E, Planell JA, Libenson C. Comportamiento pseudoelástico de la aleación Ni-Ti en ortodoncia. *Biomecánica III* 1995;4:37-41.
13. Golestaneh AA. Martensitic Phase Transformation in Shape Memory Alloys. Materials Science Division. Argonne National Laboratory. Argonne IL 60439, USA.
14. Hasiguti RR. Internal friction and related properties of NiTi intermetallic compound. *NOLTR*, 68-10.
15. Hsu CII, Wechsler M. The shape memory resistivity behavior of transformation fatigue cycled nickel-titanium wires near the equiatomic composition. Ames Laboratory and Department of Materials Science and Engineering. Iowa State University Iowa 50011, 1982.
16. Jackson CM, Wagner HG, Wasiliewski RJ. 55-Nitinol the alloy with a memory: its physical metallurgy, properties and applications: a report. NASA, 1972.
17. Lee KH. Resistivity and Strain Behavior during Transformation cycling in nickel-titanium. Ames Lab. Iowa State University, 1983.
18. Lierman D. Stents-state of the art and future developments. Polyscience Publications, Inc. 1995.
19. Lindgard PA. What determines the martensitic transition temperature in alloys? *Journal de Physique IV*.
20. Ling y Kaplow. Phase transition and shape memory in Ni-Ti. *Metallurgical Transactions*, vol. 11 A.
21. Lipscomb, Nokes M. The applications of shape memory alloys in medicine. Antony Rowe Ltd. Chippenham. Wiltshire.
22. López-Longás J. Caracterización de material de memoria de forma para su uso en prótesis de esófago y colon. Proyecto Fin de Carrera, 1996. Dept. Ciencia y tecnología de materiales. Centro Politécnico Superior de Ingenieros. Universidad de Zaragoza.
23. Melzer A, Stöckel D. Performance improvement of surgical instrumentation through the use of Ni-Ti materials. Proceedings of the First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. Asilomar Conference Center. California, USA, 1994.
24. Moravwec. Effect of deformation and thermal treatment of NiTi alloy on transition sequence. *Journal de Physique IV*. 1995, Vol. e.
25. Prince MR, Salzman EW, Schoen FJ. Local intravascular effects of the nitinol wire blood clot filter. *Invest Radiol* 1988;23:294-300.
26. Putters JL, Kavlesar Sukul DM, De Zeeuw. Comparative cell culture effects of shape memory metal (nitinol), nickel and titanium: a biocompatibility estimation. *Euro Surg Research*. 1992;24(6):378-82.
27. Randin JP. Corrosion behaviour of nickel containing alloys in artificial sweat. *J Biomed Mater Res* 1988;22:649-666.
28. Rondelli G. Corrosion resistance test on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* 1996;17(20):2003-8.
29. Rossi P, Bezzi M, Rossi M. Metallic stents in malignant biliary obstruction: results of a multicenter European study of 240 patients. *JVIR* 1994;5:279-85.
30. Ryhanen J, Niemi E, Serlo W, Niemela E, Sandvik P, Pernu H, Salo T. Biocompatibility of Nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. *J Biomed Mater Res* 1997;35(4):451-7.