

Una introducción a las aleaciones con memoria de forma

Parte I

Enrique López Cuéllar*

ABSTRACT

Shape Memory Alloys (SMA) present a very different behavior from usual materials. These metallic alloys have the remarkable property for recuperate its original shape by simple heating after being «plastically» deformed. Other properties such as superelastic effect, rubber-like effect and a high damping capacity are exhibited in these alloys. For these reasons, SMAs are considered in the new generation materials, as «smart» materials. However they are not well known to the engineering public. The aim of this paper is to give to the engineering public an introduction about the mechanism related to the shape memory alloys and their different thermomechanical properties. This paper will be also the beginning of a paper series related to a study of the shape memory alloy Ti-Ni-Cu that will be published in this literary review.

Keywords: memoria de forma, transformación martensítica, martensita termoelástica, variantes martensíticas, fenómeno de autoacomodamiento.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) presentan un comportamiento completamente distinto al de los materiales usuales. Por ejemplo, mientras que se considera que la gran mayoría de los metales comienzan a deformarse plásticamente a partir de un 0.2 % de elongación cuando son sometidos a un ensayo de tensión, las aleaciones con memoria de forma policristalinas pueden ser deformadas hasta un 5 % sin llegar a su plasticidad. Podemos decir que una aleación metálica posee memoria de forma si después de una deformación permanente a baja temperatura, esta recupera su forma inicial con un simple calentamiento,¹ como lo indica la figura 1. El efecto de memoria de forma esta ligado a una transformación martensítica displasiva, que se produce entre una

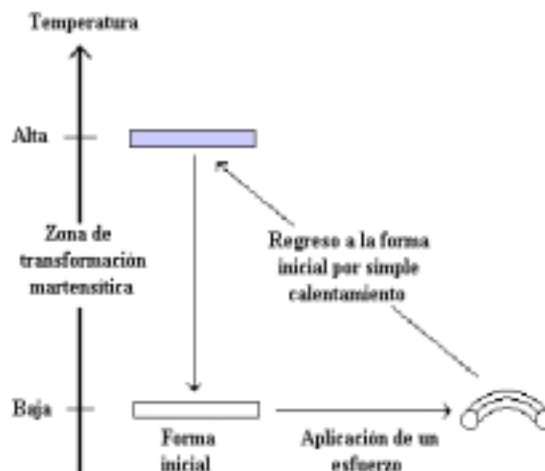


Fig. 1. Esquema representativo del efecto memoria de forma en el modo de flexión.

temperatura baja a la cual el material es deformado y una temperatura alta a la cual el material recupera su forma inicial. Otras de las propiedades encontradas en este tipo de aleaciones son el efecto superelástico, el efecto cauchótico y una capacidad elevada de amortiguamiento. Por estas razones las AMF están consideradas dentro de una nueva clase de materiales: los materiales inteligentes.

Existe un gran número de sistemas de aleación susceptibles de presentar el efecto de memoria de forma: Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al, Ga), Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-X (X = Al, Fe, Cu, Pd, Zr, Hf, etc), Fe-Pt, Fe-Mn-Si, etc. Sin embargo, las más utilizadas son las de la familia Ti-Ni y las de base Cu, siendo las de la familia Ti-Ni las que presentan mayores ventajas como mejores propiedades mecánicas, mejor resistencia a la corrosión o su biocompatibilidad. Sus aplicaciones incluyen activadores eléctricos y térmicos, aparatos médicos, motores, procesos de soldadura especiales, etc.

* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UANL.
E-mail: enlopez_73@yahoo.com

Al principio el término martensita designaba solamente al producto del temple en el acero, su nombre se debe al metalurgista Adolf Martens. Más tarde se mostrará que la martensita es el resultado de una transformación de la red cristalográfica de los átomos de hierro que tiene lugar sin difusión atómica.² Este artículo estará concentrado en los fenómenos ligados a las aleaciones con memoria de forma, sin embargo la nomenclatura utilizada será la misma que la de los aceros, es decir, la fase a baja temperatura será llamada martensita y la de alta temperatura será llamada austenita.

DEFINICIÓN

En el estado sólido, los cambios de fase pueden ser de dos tipos: con o sin difusión. La transformación martensítica se produce en ausencia de difusión atómica y se caracteriza esencialmente por un cizallamiento homogéneo de la red. Esto implica que el movimiento de los átomos no se da en distancias relativamente grandes y que tanto la fase inicial como el producto de la transformación tienen la misma composición química. Las transformaciones por cizallamiento se propagan generalmente de manera independiente del tiempo, por un movimiento de la frontera que separa a ambas fases. Como en general en este tipo de transformaciones, la cantidad de la nueva fase depende solamente del nivel de la temperatura y no del tiempo en el que se mantuvo a esta temperatura, son llamadas transformaciones atérmicas.

Durante la transformación martensítica, la martensita aparece en forma de plaquetas con diferentes orientaciones bien definidas en el seno de la matriz de austenita, en lugares repartidos al azar. Una muestra pulida en la fase austenítica, y que después es enfriada hasta la fase martensítica va a presentar una superficie deformada que puede ser observada a la escala del microscopio óptico. Esta deformación se debe al cizallamiento de las diferentes plaquetas de

martensita. La figura 2 representa esquemáticamente una plaqueta de martensita que se forma a partir de un monocristal de austenita y muestra que una raya trazada sobre la superficie en fase austenítica sufre un cizallamiento después de la aparición de la martensita.³ Durante el intervalo de temperatura de la transformación, existe la coexistencia de ambas fases. La interfase entre la plaqueta de martensita y el cristal de austenita es llamada plano de «coexistencia» y se trata de un plano bien definido cristalográficamente. El cizallamiento se produce en una dirección paralela a este plano y esta interfase o plano de «coexistencia» se mueve con facilidad. El crecimiento de las plaquetas de martensita se produce por el desplazamiento de estas interfases.



Fig. 2. Aspecto macroscópico esquemático de una plaqueta de martensita en un monocristal de fase austenítica.

La transformación martensítica en este trabajo será definida como «una transformación de fase sin difusión atómica, engendrada por nucleación y crecimiento, caracterizada por una deformación homogénea de la red que consiste principalmente en un cizallamiento».⁴

MARTENSITA TERMOELÁSTICA

La diferencia entre las martensitas termoelásticas y las no-termoelásticas radica en los mecanismos de crecimiento. Las plaquetas de martensita normalmente se crean en la fase austenítica mediante un enfriamiento

to. En el caso de los aceros como en la mayoría de las aleaciones base hierro, la transformación tiene muy a menudo un carácter explosivo y se acompaña de un cambio de volumen considerable, lo que crea una deformación plástica importante en la austenita. Tan pronto una plaqueta se forma hasta un cierto tamaño después de ser enfriada, ésta deja de crecer incluso si el enfriamiento continúa, la interfase entonces se ha hecho inmóvil. La transformación inversa no se produce por un movimiento de regreso de la interfase, sino por germinación de la austenita en el seno de las plaquetas de martensita. Finalmente la fase inicial (austenita) no recupera su orientación original.

Por el contrario, en el caso de la martensita termoelástica, la transformación se produce mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento. Si el enfriamiento se detiene, la transformación y el crecimiento de las plaquetas se interrumpe también. Si el enfriamiento continúa de nuevo, el crecimiento de las plaquetas continuará. La transformación inversa durante el calentamiento, en

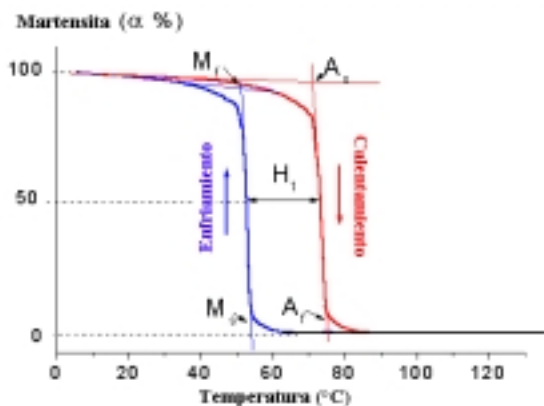


Fig. 3. Curva de transformación martensítica en función de la temperatura.

este caso sí se produce por el movimiento de regreso de la interfase y por consecuencia se recupera la orientación original.² Las transformaciones termoelásticas involucran únicamente deformaciones elásticas que

son el origen del efecto de memoria de forma en numerosas aleaciones no-ferrosas.

Tabla I. Descripción de los puntos de transformación.

Punta de transformación	Descripción
M_s	Temperatura del inicio de la transformación directa (austenita → martensita)
M_f	Temperatura del fin de la transformación directa
M_{50}	Temperatura a 50 % de la transformación directa
A_s	Temperatura del inicio de la transformación inversa (martensita → austenita)
A_f	Temperatura del fin de la transformación inversa
A_{50}	Temperatura a 50 % de la transformación inversa
H_t	Histéresis térmica de la transformación

ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA TRANSFORMACIÓN

Antes de entrar en detalle a los aspectos termodinámicos, es importante definir los puntos de transformación (temperaturas) y otros parámetros importantes de la misma. Estos se muestran en la figura 3 y se describen en la tabla I.

La figura 4 presenta la energía libre de Gibbs en función de la temperatura. La transformación martensítica se produce cuando la energía libre de la martensita (G_m) es inferior a la de la austenita (G_a), es decir para las temperaturas inferiores a la temperatura crítica T_0 . A T_0 , la diferencia de energía libre ΔG_{m-a} entre las dos fases es nula y el equilibrio termodinámico se establece como:

Ecuación 1:

$$\Delta G_{m-\beta} = \Delta G_m - \Delta G_\beta = 0 \quad \text{a } T=T_0$$

Una primera estimación de T_0 puede ser dada por la ecuación 2.

Ecuación 2:

$$T_0 = \frac{(M_s + A_f)}{2}$$

Sin embargo, en la práctica la transformación martensítica comienza a una temperatura M_s , que es ligeramente inferior a T_0 . Este sub-enfriamiento es necesario a fin de superar los efectos ligados a contribuciones no químicas. Esta energía suplementaria se debe al acomodo elástico de los cambios de forma y de volumen así como a la presencia de algunas contri-

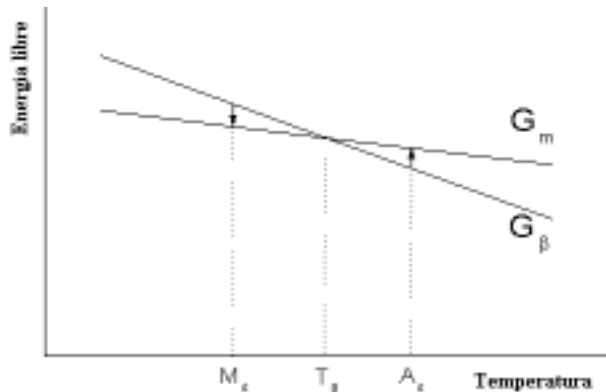


Fig. 4. Energía libre de la fase austenita (G_β) y martensita (G_m) en función de la temperatura.

buciones irreversibles. Estas contribuciones están normalmente asociadas a esfuerzos de cizallamiento necesarios para desplazar las interfaces, a cambios de energía ligados a la introducción de defectos provocados por la transformación y al acomodo parcial de deformaciones plásticas. La transformación martensítica se produce durante el enfriamiento hasta la temperatura M_f . Si el calentamiento comienza a una

temperatura inferior a M_f , la transformación inversa comenzará a la temperatura A_s y terminará a la temperatura A_f (ver la figura 3).

En la figura 3, las diferencias de temperaturas ($M_s - M_f$) o ($A_f - A_s$) son principalmente debidas a la energía elástica almacenada durante la transformación. Y las diferencias entre las temperaturas de principio y fin de la transformación ($A_s - M_f$ y $A_f - M_s$) se deben a la existencia de una cierta energía disipada, siendo la responsable de la histéresis de la transformación. De esta manera, los términos elásticos y disipativos (contribución irreversible) deben de ser considerados en la condición de equilibrio (ecuación 1). Si la transformación avanza por una sucesión de estados de equilibrio metaestables, el balance de energía para una transformación termoelástica es:⁵

Ecuación 3:

$$dG_{tot} = (G_m - G_\beta)d\alpha + \frac{dG_{el}}{d\alpha}d\alpha + \frac{dG_{diss}}{d\alpha}d\alpha$$

Dónde

α representa la fracción de la martensita (figura 3)

G_{el} la energía de deformación elástica

G_{diss} la energía disipada por el sistema

La condición de equilibrio representada por la

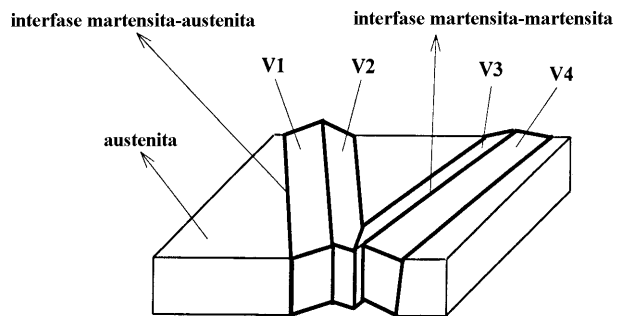


Fig. 5. Representación de variantes de martensita autoacomodadas.

ecuación 3 separa las tres contribuciones de energía: el calor de transformación, la energía elástica almacenada en el material y el trabajo irreversible que se utiliza principalmente en el movimiento de las interfaces. Para obtener mayor información y profundizar sobre este tema, se puede consultar la literatura de Olson y Cohen⁶ o bien de Ortín y Planes.⁷⁻⁸

FENÓMENO DE AUTOACOMODAMIENTO

Las transformaciones martensíticas poseen la propiedad particular de asociar un cambio de forma al cambio de estructura cristalina. Este fenómeno es provocado por una deformación creada por el cizallamiento a lo largo del plano de coexistencia. Durante el enfriamiento de un monocristal de austenita, se produce un cierto número de dominios de martensita, teniendo cada uno de ellos diferentes índices de planos de coexistencia y de cizallamiento. Estos dominios martensíticos son llamados variantes. Las variantes son estrictamente de la misma estructura y difieren sólo en su orientación y planos de coexistencia. Durante la transformación estas variantes son equiprobables y sus deformaciones se compensan de tal manera que el cambio de forma es nulo. A esto se le conoce como el fenómeno de autoacomodamiento (figura 5).⁹⁻¹⁰

APLICACIÓN DE UN ESFUERZO

La aplicación de un esfuerzo sobre una aleación con memoria de forma tiene diferentes consecuencias si el esfuerzo es aplicado en fase martensita o austenita:

- Si el esfuerzo (σ) es aplicado sobre una martensita autoacomodada (figura 6), algunas variantes serán favorecidas, produciendo una deformación en el sentido del esfuerzo. Esto en perjuicio de las variantes desfavorecidas. La muestra sufrirá entonces una deformación macroscópica importante (ϵ), como lo muestra la figura 6. En este caso la va-

riante V1 se convierte en dominante cuando σ es aplicado. Una deformación aparentemente plástica persiste. Si esta martensita deformada es calentada por encima de A_p , el estado inicial austenítico es recuperado y por consecuencia la muestra vuelve a la forma inicial. Este fenómeno es llamado efecto memoria de forma.¹¹

- Si el esfuerzo es aplicado sobre una muestra en fase austenítica, ligeramente arriba de la temperatura M_s , puede provocarse la transformación martensítica. Sin embargo durante la transformación se observa la aparición preferencial de una o de un número limitado de variantes, que son las que se encuentran mejor orientadas para acomodarse y provocar así el cambio de forma.⁹ Esto se explica considerando que la transformación martensítica es análoga a un cizallamiento, en donde los esfuerzos externos actúan de ésta manera para favorecer la deformación. Ahora bien, desde un punto de vista termodinámico, este esfuerzo modifica el equilibrio por la adición de la energía mecánica a la energía libre que acompaña la transformación martensítica y permite a ésta llevarse a cabo. Esto significa que el esfuerzo hace aumentar la temperatura M_s . De esta forma la transformación se manifiesta a una temperatura $M_s(\sigma) > M_s$.

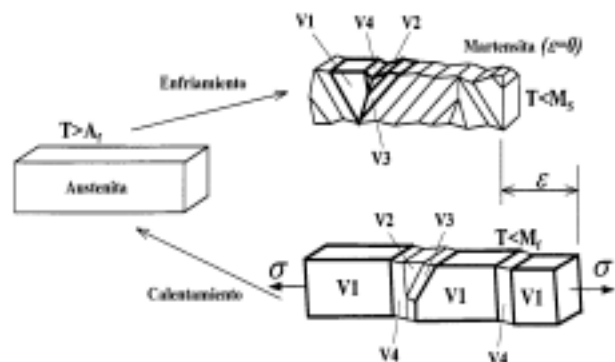


Fig. 6. Efecto de un esfuerzo (σ) aplicado sobre una martensita auto-acomodada.

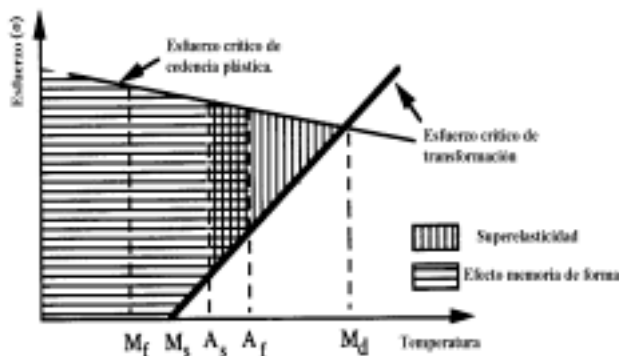


Fig. 7. Representación esquemática del diagrama de fases esfuerzo-temperatura y los dominios existenciales de la superelasticidad y el efecto memoria de forma.

Este comportamiento se ilustra en la figura 7. En este caso el esfuerzo actúa como una variable termodinámica y nos lleva a una relación de tipo ley de Clausius-Clayperon,^{5 y 7} entre el esfuerzo (σ) y la temperatura de equilibrio T_0 . Esta ley está dada por la ecuación 4 y en general ha sido verificada experimentalmente con una buena aproximación para casi todas las aleaciones con memoria de forma.

Ecuación 4:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \varepsilon}$$

Dónde

$\Delta H^{A \rightarrow M}$ es la entalpía de la transformación directa, ε es la deformación macroscópica asociada a la transformación directa de una transformación total mediante un esfuerzo y

ρ es la densidad.

Sin embargo, si la temperatura es muy elevada, comienza a haber una competencia entre el proceso de la transformación martensítica y el de la introducción de la deformación plástica en la fase austenítica. A esta temperatura se le conoce como M_d . Por arriba de ésta, la transformación martensítica no puede llevarse a cabo.¹²

RECAPITULACIÓN

En este artículo se definió lo que es una aleación con memoria de forma, así como la martensita termoelástica. Se analizaron además algunos aspectos termodinámicos de la transformación martensítica y se explicó el fenómeno de autoacomodación. Por último se abordó el efecto de un esfuerzo sobre una martensita termoelástica autoacomodada. En la parte II de este artículo se analizarán las propiedades termomecánicas de las aleaciones con memoria de forma.

REFERENCIAS

1. Norme Francaise. Alliage à mémoire de forme (AMF) – Vocabulaire et mesures. NF A 51-080, 1991, 23p.
2. Van Humbeeck J. La transformation martensitique. Patoor, E., Berveiller. Technologie des alliages à mémoire de forme. Paris : Hermès, 1994. p. 63-87 ISBN 2-86601-426-X.
3. Guenin G. Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitique thermoélastiques. Cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Thèse d'Etat, INSA de Lyon , Lyon I, 1979, 164p.
4. Cristian J. W., Olson G. B., Cohen M. Classification of displacive transformations : What is a martensitic transformation ?. Lausanne – Suisse, 1995. Journal de physique IV, colloque C8, supplément au Journal de Physique III, 1995, vol 5, p. 3-10.
5. Ortin J. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. In proceedings of international conference on the martensitic transformation. Monterey, California, USA, 1992. P. 305-316.
6. Olson G. B., Cohen M. Thermoelastic behavior in martensitic transformations. Scripta Metallurgica, 1975, vol. 9, p. 1247-1254.

7. Ortin J., Planes A. Thermodynamics analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. Acta metall., 1988, vol. 36, N° 8, p. 1873-1889
8. Ortin J., Planes A. Thermodynamics and hysteresis behavior of thermoelastic martensitic transformations. In proceedings of the European symposium on martensitic transformation and shape memory properties. Aussois – France 1991. Journal de physique IV, colloque C4, supplément au Journal de Physique III, 1991, vol 1, n° 11, p. 13-23.
9. Van Humbeeck J. Aspect microstructuraux : relations entre la transformation martensitique et les propriétés thermomécaniques. Patoor, E., Berveiller. Technologie des alliages à mémoire de forme. Paris : Hermès, 1994. 89-101 p. ISBN 2-86601-426-X
10. Guenin G. Martensitic transformation phenomenology and the origin of Tow-Way Memory Effect. Phase Transitions, 1989, Vol. 14, p. 165-175.
11. López-Cuellar Enrique. Fatigue par cyclage thermique sous contrainte de fils à mémoire de forme Ti-Ni-Cu après différents traitements thermomécaniques. Thèse d'Etat, INSA de Lyon , Lyon I, 2002, 180p.
12. Berveiller M., Patoor E. Comportement thermomécanique des matériaux usuels et des alliages à mémoire de forme. Patoor, E., Berveiller. Technologie des alliages à mémoire de forme. Paris : Hermès, 1994. 43-59p. ISBN 2-86601-426-X.

1st Joint Meeting

Acoustical Society of America

Iberoamerican Federation of Acoustics

Mexican Institute of Acoustics



**30 November through
6 December 2002
Cancun, Mexico**

This special meeting will bring together acousticians from around the world in all fields of acoustics.



<http://asa.aip.org/cancun.html>

Information:

Mexican Institute of Acoustics

Sergio Beristáin -President

E-mail: sberista@hotmail.com

Fernando J. Elizondo Garza

E-mail: fjelizon@ccr.dsi.uanl.mx