

# Análisis del comportamiento tensión-temperatura para bajos niveles de tensión en Aleaciones con Memoria de Forma TiNiCu

**A. Fabregat-Sanjuan, F. Ferrando Piera, S. De la Flor López**

*Dpto. de Ingeniería Mecánica. Universitat Rovira i Virgili*  
albert.fabregats@urv.cat

---

*En esta investigación se ha caracterizado el comportamiento termomecánico de la aleación con memoria de forma TiNiCu para su modelización y posterior aplicación en sensores-actuadores. Esta caracterización se ha realizado mediante el estudio de la transformación martensítica con ensayos a tensión constante desde un nivel de tensión cero hasta la tensión crítica, a partir de la que se puede modelizar la relación tensión-temperatura a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron. La evaluación de la transformación se ha realizado mediante la medición de la resistencia eléctrica y la deformación producida en probetas con diferentes tratamientos térmicos. Mediante el análisis de los resultados se verifica el diferente comportamiento en función del tratamiento térmico, al mismo tiempo que se contrasta la variación del comportamiento en el ciclado termo-mecánico para cada nivel de tensión y/o tratamiento térmico.*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Las Aleaciones con Memoria de Forma (SMA) son una clase de materiales inteligentes que pueden sufrir transformaciones de fase micromecánicas reversibles cambiando su estructura cristalográfica. Estas transformaciones de fase pueden ser inducidas por cambios en la temperatura y/o en la tensión, provocando un fuerte acoplamiento termomecánico. Las propiedades resultantes de este inusual comportamiento son principalmente dos: la superelasticidad y la memoria de forma [1].

De las dos propiedades fundamentales de las SMA, la memoria de forma es la más empleada en el campo de los actuadores puesto que permite que las SMA sean capaces de recuperar deformaciones impuestas, actuando contra una fuerza, con moderados incrementos de temperatura. Este comportamiento tan característico de las SMA ha encontrado campos de aplicación tan diversos como el de la medicina, aeroespacial, automovilístico y aplicaciones domésticas entre otros [1-3].

El mecanismo subyacente es la transformación martensítica termoelástica reversible entre dos fases en estado sólido, la fase de alta temperatura (austenita, A) y la fase a baja temperatura (martensita, M). Las transformaciones entre las dos fases tienen lugar en cuatro temperaturas características denominadas Temperaturas de Transformación (TT):  $A_s$  y  $A_f$ , temperatura de inicio y final de transformación austenítica respectivamente y  $M_s$  y  $M_f$ , temperatura de inicio y final de transformación martensítica respectivamente. Estas temperaturas son altamente dependientes de la composición de la aleación, del tratamiento térmico (HT) previo así como de la historia térmica y mecánica previa (ciclado térmico y/o mecánico) [4,5].

Para una misma aleación y HT, estas temperaturas tampoco son constantes y dependen del nivel de carga, haciendo necesaria la caracterización del comportamiento tensión-temperatura para poder deducir un modelo de comportamiento que pueda implementado numéricamente.

Dentro del estudio de las SMA hay diferentes aleaciones con memoria de forma. Entre las más extendidas por su aplicación se encuentran la aleación binaria NiTi y las ternarias, con un elemento de adición para mejorar las propiedades en función de la aplicación. Las TiNiCu, estudiadas por otros autores [6-12], presentan las siguientes mejoras respecto a las NiTi: una temperatura  $M_s$  más estable a pequeñas variaciones de concentración y al ciclado mecánico, una menor histéresis de transformación y una tensión crítica menor; haciéndolas más útiles para aplicaciones sensor-actuador [1,2]. En base a las anteriores características expuestas se han escogido las aleaciones TiNiCu para esta investigación.

Existen en la literatura diferentes modelos constitutivos macroscópicos que reproducen el complejo comportamiento termomecánico de las aleaciones con memoria de forma SMA [13]. La mayoría de ellos se formulan en base al diagrama crítico tensión-temperatura, donde la relación entre estas dos variables sigue la ecuación proporcional de Clausius-Clapeyron. Sin embargo, esta relación no es aplicable para valores inferiores a la tensión crítica de transformación martensítica ( $\sigma_{CR}$ ). Por debajo de este nivel de tensión, los modelos antes mencionados presentan diferentes criterios en su formulación. Estas diferencias para bajos niveles de tensión son debidas a que la transformación martensítica puede producirse por una transformación a martensita multivariante no-orientada o por una transformación a martensita monovariante demaada, en la que una variante específica es dominante sobre las otras [2]. Además, el valor de la  $\sigma_{CR}$  no es constante, pudiendo variar notablemente tanto con la temperatura de tratamiento térmico (HTT) como con el ciclado termomecánico (CT) [14].

En base a lo expuesto anteriormente, el principal objetivo de este estudio es la caracterización de la transformación martensítica para niveles bajos de tensión a través del CT, evaluando su comportamiento por debajo de la  $\sigma_{CR}$  para diferentes HT y obteniéndose la tensión necesaria para obtener una completa orientación ( $\sigma_{OR}$ ). Una vez analizada la transformación martensítica para cada HT en función del nivel de tensión, se concluye esta investigación con la obtención del diagrama de transformación Tensión-Temperatura. Este diagrama permitirá la modelización de comportamiento para todos los niveles de carga y/o temperatura mediante su implementación numérica en una futura investigación.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo esta investigación se han utilizado probetas de alambre de 1 mm de diámetro de la aleación Ti44.6Ni5Cu (%at.) proporcionadas por Saite Metal Materials Xi'an Co., LTD.

Una vez obtenidas las probetas cortadas a 250 mm de longitud se han realizado diferentes tratamientos térmicos (HT) (400, 450, 500 y 550°C durante 60 min con posterior enfriado al agua) para caracterizar el comportamiento en función del HT. La elección de las HTT se ha hecho de acuerdo con la experiencia del grupo de investigación y los resultados mostrados por diferentes autores [14], con una temperatura máxima de 550°C por encima de la que se producen grandes cambios en la estructura cristalina que generan unas propiedades mecánicas muy bajas y una temperatura mínima de 400°C por debajo de la que las TT disminuyen a un valor demasiado cercano a la temperatura ambiente.

Para el estudio del comportamiento de las diferentes probetas en función del ciclado térmico (CT) se han llevado a cabo ensayos a tensión constante con incrementos progresivos de tensión, variando simultáneamente la temperatura (desde un valor inferior a la temperatura final de transformación martensítica ( $M_f$ ) hasta una temperatura superior a la transformación austenítica ( $A_f$ )).

Para evaluar los cambios de la transformación por deformación se ha utilizado un extensómetro de fabricación propia, diseñado para grandes deformaciones (hasta un 12%) y para un amplio rango de temperaturas de trabajo (-10 a 115°C). Se puede obtener más información sobre el extensómetro en otra investigación realizada por este grupo de investigación [15].

Para evaluar la variación de resistencia eléctrica producida en la transformación, se ha utilizado un multímetro (HP Agilent 34401A) programado con configuración de 4 hilos. Este

multímetro tiene una precisión del  $\pm 0.006\%$  del valor medido, que es adecuada para medir las variaciones de resistencia producidas en nuestras probetas (1mm de diámetro y 100mm de longitud de medición). Para realizar un conexionado correcto se ha realizado un pulido para eliminar el óxido superficial de las probetas y la conexión se ha realizado mediante uniones atornilladas, garantizando una buena conexión durante todo el ciclado. Estos ensayos se han realizado en el interior de una cámara climática (FRIOCELL 707), aplicando una rampa de calentamiento/enfriamiento de  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para obtener las tensiones críticas se han realizado ensayos isotérmicos en todo el rango de temperaturas de trabajo ( $10\text{-}100^\circ\text{C}$ ). Se ha utilizado la máquina de tracción Zwick 1445, con una capacidad de 10kN y una carrera máxima de 1460mm. Esta máquina ha sido modificada para adaptarla a la sujeción de las probetas con unas mordazas especiales. También se ha añadido una cámara térmica para poder realizar los ensayos isotérmicos. Se puede obtener más información de estas adaptaciones de la máquina en otro estudio realizado por este grupo de investigación [15].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los diferentes resultados obtenidos. Se han estructurado según el HT y el nivel de tensión. La nomenclatura utilizada para designar a las probetas consta del prefijo HT (tratamiento térmico) seguido de su temperatura (HT400, HT450, HT500 y HT550).

#### 3.1. Influencia del tratamiento térmico

La variación de la resistencia eléctrica con la temperatura nos permite conocer la evolución de la transformación martensítica. Cuando se realiza la transformación hay un cambio en la estructura de la red cristalina que provoca una variación en la resistividad del material. Esta variación nos permite analizar la evolución de la transformación por el cambio en la resistividad del material. En la figura 1 se puede apreciar el cambio en la resistividad realizando una transformación libre (sin carga) de austenita a martensita y viceversa en los cuatro tratamientos térmicos.

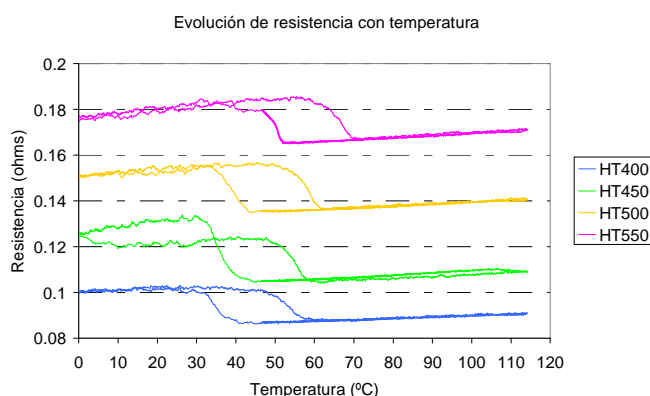


Figura 1. Variación de resistencia eléctrica con temperatura para nivel de tensión cero en los diferentes tratamientos térmicos

Analizando la figura 1 se puede apreciar que la transformación se realiza de forma clara en una única etapa y por tanto se descarta la posibilidad de tener una fase intermedia en la transformación (Fase-R) obtenida en la aleación binaria NiTi y en las TiNiCu para contenidos en cobre superiores al 7.5% [10,12].

Se han realizado 50 ciclos de cada probeta observándose una gran estabilidad de las probetas sin cambios significativos en ninguna de estas, por ello y para mayor claridad del gráfico, se muestra solo un ciclo de cada HT en la figura 1.

Los diferentes tratamientos térmicos presentan características comunes. La primera es un aumento de la resistencia con el incremento de temperatura cuando no hay transformación, es decir, para temperaturas inferiores a  $M_f$  y superiores a  $A_f$ . Este incremento de resistencia se debe al incremento de longitud producido por la dilatación del material, el coeficiente de dilatación en la fase austenita es mayor al de la fase martensita por lo que la pendiente es ligeramente superior en el lado austenítico. En segundo lugar, se aprecia una variación similar de la resistividad en la transformación para todos los HT, obteniendo un valor cercano al 13%, que confirma la magnitud provocada por el cambio de resistividad entre la fase austenita y martensita en estas probetas. Por último, se comprueba la dependencia de las TT con el HT; obteniendo mayores TT para mayores temperaturas de HT.

Las temperaturas obtenidas por el método de la tangente en la figura 1 se muestran en la tabla 1.

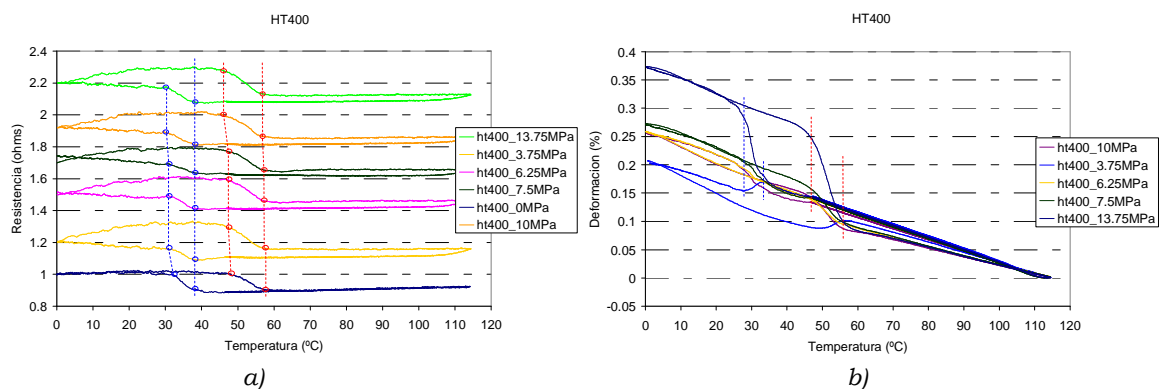
	<b><math>M_f</math> (°C)</b>	<b><math>M_s</math> (°C)</b>	<b><math>A_s</math> (°C)</b>	<b><math>A_f</math> (°C)</b>
<b>HT400</b>	32.5	37.5	48	57.5
<b>HT450</b>	32.5	38.5	50	58.5
<b>HT500</b>	34	38.5	53.5	61
<b>HT550</b>	46	52	61	69.5

Tabla 1. Temperaturas de transformación obtenidas en los diferentes tratamientos térmicos sin carga

En la tabla 1 se aprecia que las temperaturas martensíticas ( $M_f$  y  $M_s$ ) tienen un valor similar en HT400, HT450 y HT500 mientras que en HT550 se produce un aumento  $M_f$  y  $M_s$ . Este aumento se debe a los severos cambios que produce el HT a esta temperatura cercana a la temperatura de recrystalización (600°C). Por otro lado, las temperaturas austeníticas ( $A_s$  y  $A_f$ ) tienen un comportamiento más lineal con los diferentes HT, mostrando un aumento que permite tener diferentes temperaturas de trabajo. Igual que en el caso anterior, en HT550, se produce un salto en las temperaturas, obteniendo una temperatura  $A_s$  (61°C) igual a la temperatura  $A_f$  de HT500. También se puede apreciar en la tabla 1 la poca diferencia en las TT de HT400 y HT450, esta similitud de resultados se debe a los leves cambios producidos en la microestructura entre estas dos temperaturas de HT.

### 3.2. Evaluación de la transformación martensítica para bajos niveles de tensión

Para la caracterización del comportamiento se han realizado ensayos a tensión constante para diferentes niveles de carga (0, 3.75, 5, 6.25, 7.5, 10 y 13.75 MPa). De la misma manera que en la figura 1, también se muestra solo un ciclo de cada HT en la figura 2 aunque se han realizado 10 ciclos de cada probeta, observándose una gran estabilidad sin cambios significativos para los niveles de carga analizados. Esta estabilidad nos permite conocer qué mecanismos se producen con el ciclado puesto que, al no producirse deformación plástica, la probeta consigue estabilizar su comportamiento de memoria de forma, sin obtenerse un adiestramiento.



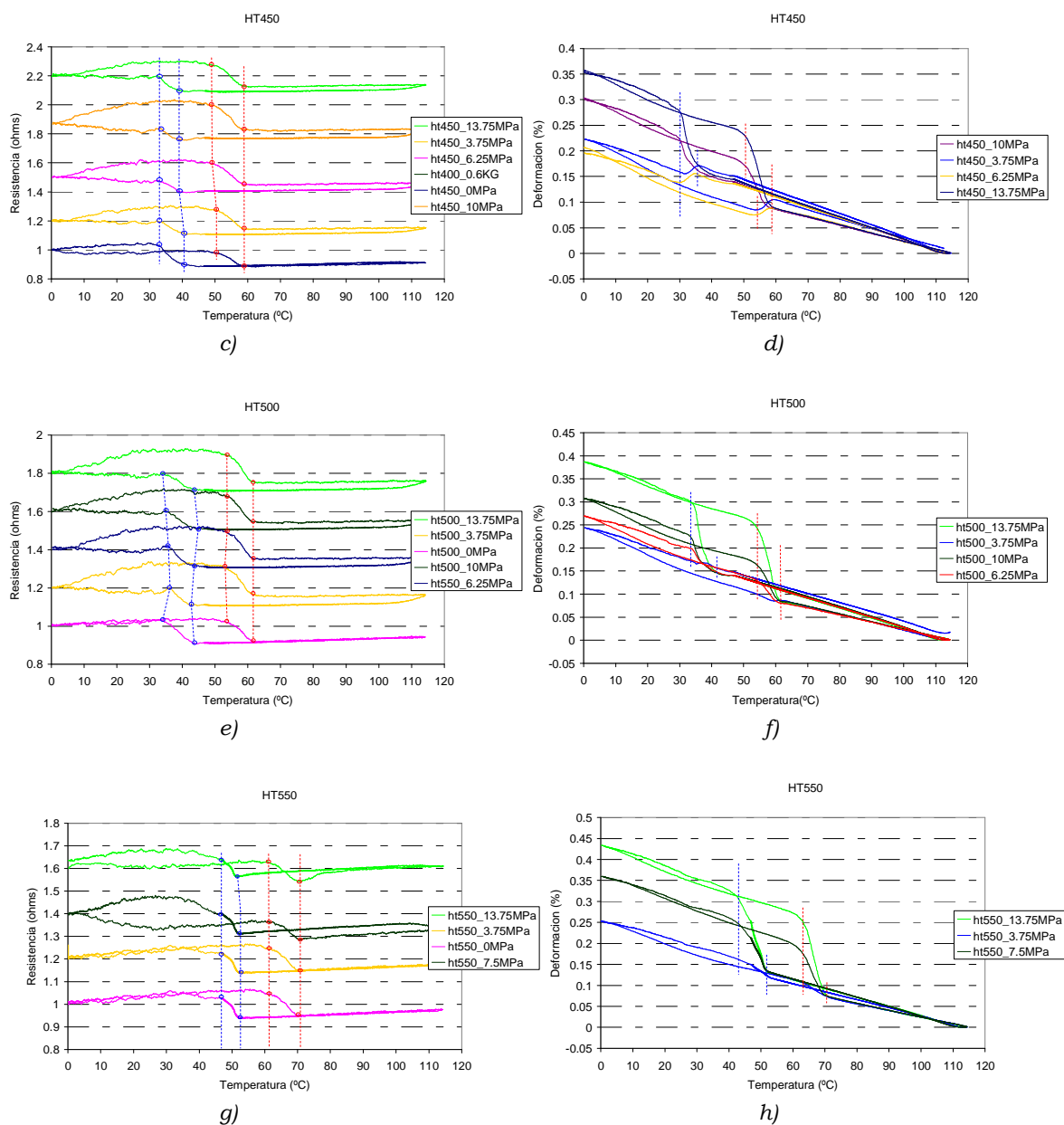


Figura 2. Evolución de la deformación (b, d, f y h) y resistencia eléctrica (a, c, e y g) en función de los diferentes tratamientos térmicos para diferentes niveles de carga

La figura 2 muestra la evolución de la deformación y la resistencia en función de los diferentes HT para diferentes niveles de carga. Para una mayor claridad en los gráficos no se han representado todos los niveles de carga ensayados, sino los más representativos y en los que se pueden apreciar las diferencias más significativas. Cada HT tiene un comportamiento diferente, aunque se puede observar una característica común en todos ellos: el cambio de comportamiento en la deformación a partir de un nivel de carga, pasando de una transformación libre de austenita a martensita multivariante a una transformación orientada de austenita a martensita orientada.

La diferencia entre la orientación (martensita orientada) y la no orientación (martensita multivariante) se aprecia en las graficas de deformación (b, d, f y h) por el cambio de la pendiente en la transformación. Cuando no se produce la orientación, la evolución de la deformación en la transformación de martensita a austenita no comporta una recuperación de la deformación sino un aumento en dicha deformación. Por el contrario, cuando se

origina la orientación, se produce el comportamiento esperado para las SMA, recuperando en la fase austenítica la deformación impuesta en fase martensítica.

El nivel de tensión por el que se produce la orientación es diferente en cada HT, observándose una tendencia a menores niveles de tensión para mayores HTT. De esta manera, en la grafica h se aprecia que en HT550 se produce orientación con el mínimo nivel de carga (3.75MPa). Este comportamiento denota una mínima oposición a la orientación; esto coincide con el comportamiento de este HT a niveles de carga superiores a la tensión crítica, donde se observa una mayor fatiga funcional con una mayor deformación plástica y una deformación recuperada menor que los otros TT. Por el contrario, la máxima oposición a la orientación se obtiene con las probetas HT450, donde no se produce una transformación orientada hasta un nivel de tensión de 10 MPa; este comportamiento también se corresponde con los ensayos realizados a mayor tensión, mostrando una menor fatiga funcional con una menor deformación plástica y una deformación recuperada superior a los otros HT.

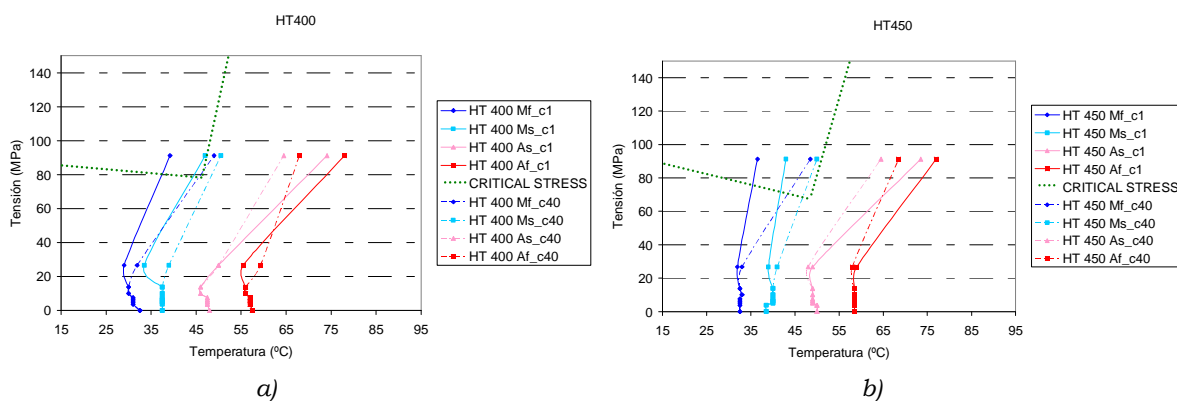
Es destacable el hecho de que si se analiza el gráfico de evolución de la resistencia para diferentes niveles de carga, no se aprecia diferencia entre la martensita orientada y la multivariante. Este efecto hace que no se pueda detectar por resistividad esta diferencia entre estas dos fases mediante la medición de la resistencia. Pese a ello, esta técnica sigue siendo útil para obtener de forma clara (y no destructiva) las TT.

Si analizamos la evolución de las TT con el nivel de carga, observamos que aunque se produzcan las diferencias mencionadas anteriormente entre una transformación libre y una orientada, estas no repercuten en las TT, obteniendo solo ligeras variaciones en los niveles de tensión analizados. Estos resultados coinciden con algunos modelos macroscópicos de comportamiento tensión-temperatura como el presentado por Auricchio [13].

### 3.3. Diagramas de transformación Tensión-Temperatura

Para realizar los diagramas críticos tensión-temperatura, que sirven de base para el posterior modelizado del comportamiento de este material, es necesario obtener las tensiones críticas ( $\sigma_{CR}$ ) para todo el rango de temperaturas, nombrada CRITICAL STRESS en la leyenda de la figura 3. La evolución de esta tensión tiene una característica común en los diferentes tratamientos térmicos, teniendo, para bajas temperaturas, una ligera pendiente negativa hasta una temperatura en la que se experimenta el cambio de comportamiento entre martensita y austenita. A partir de esta temperatura de transición la pendiente adquiere un valor positivo, que diferentes autores han modelizado según la ecuación de Clausius-Clapeyron [13].

Observando la figura 3 se puede apreciar el comportamiento tensión-temperatura de los diferentes tratamientos térmicos. Estos diagramas han sido obtenidos a partir de las TT para cada nivel de carga. Los niveles de carga escogidos han sido los siguientes: 0, 3.75, 5, 6.25, 7.5, 10, 13.75, 26.7 y 91.23 MPa.



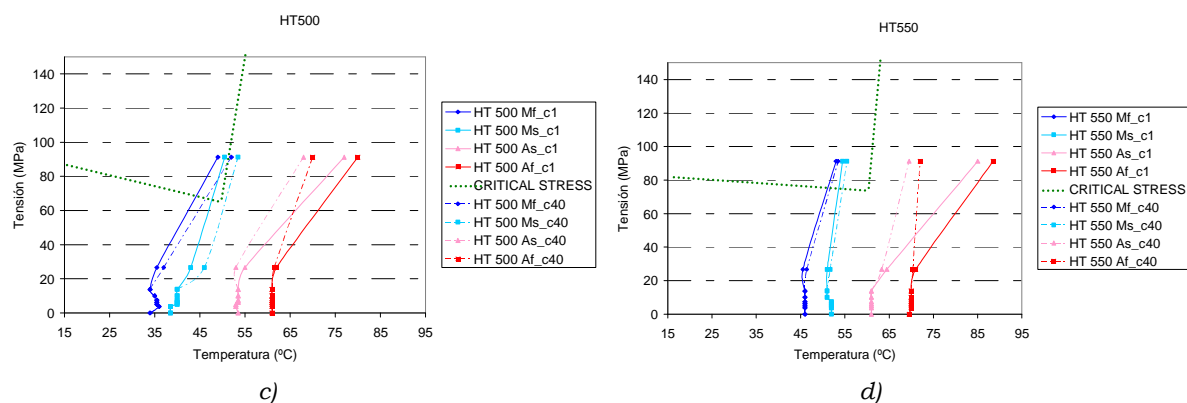


Figura 3. Diagramas de transformación tensión-temperatura para los diferentes tratamientos térmicos HT400 (a), HT450 (b), HT500 (c), HT550 (d)

Analizando la figura 3 se observan comportamientos similares en los diferentes HT, como la tendencia a mantener TT semejantes a las obtenidas a tensión cero, hasta un nivel de tensión cercano a los 20MPa. A partir de este valor se detecta una influencia del ciclado termo-mecánico que afecta a las TT, obteniendo unas TT estabilizadas a partir del ciclo 40. Estas temperaturas (ciclo 40) se muestran en el diagrama mediante una línea discontinua. En el proceso de estabilización, las TT martensíticas aumentan mientras que las austeníticas disminuyen, reduciendo el rango de trabajo respecto al ciclo inicial.

También se observan diferencias entre los diferentes HT: en HT400 y HT450 se detectan mayores diferencias con el ciclado en las temperaturas martensíticas, mientras que en HT500 y HT550 las mayores diferencias con el ciclado se detectan en las temperaturas austeníticas, además estas diferencias son mayores, llegando a reducciones de hasta 20°C respecto al primer ciclo en HT550.

Visto el comportamiento invariable a bajos niveles de carga y el comportamiento lineal (según la ecuación de Clausius-Clapeyron) para niveles de carga por encima de la tensión crítica ( $\sigma_{CR}$ ), falta por determinar el campo entre estos dos rangos. Para ello se han realizado ensayos a 26.7 y 91.23 MPa. La tensión de 91.23 MPa se ha escogido debido a que es una tensión próxima a la tensión crítica de todos los HT (entre 65 y 80 MPa en función de HT). La tensión de 26.7 MPa por el contrario, está próxima a los valores bajos de tensión (de comportamiento invariable).

#### 4. CONCLUSIONES

Una vez analizados los resultados de los diferentes ensayos realizados para la modelización del comportamiento de la aleación TiNiCu para bajos niveles de tensión, se han obtenido las conclusiones que se exponen a continuación.

Si realizamos el estudio de la transformación de fase, mediante la técnica de la variación de resistividad, no podremos observar el cambio de comportamiento entre una transformación de martensita multivariante a martensita orientada, siendo necesario el estudio a través de la deformación producida en la transformación.

Por otra parte, si analizamos las diferentes evoluciones de la deformación, en función del HT, se puede observar que el nivel de carga en el que se obtiene la orientación no es el mismo en todos los tratamientos térmicos, siendo el HT450 el que presenta una mayor oposición a la orientación y el HT550 el que muestra una menor oposición.

En la modelización del comportamiento Tensión-Temperatura a bajos niveles de tensión, existe un valor de tensión por debajo del cual las TT son constantes y no dependen del nivel de tensión. Una vez superado este nivel de tensión las TT dejan de ser constantes hasta llegar a la tensión crítica ( $\sigma_{CR}$ ), a partir de este valor la transformación siempre se realiza de

austenita a martensita monovariante y su comportamiento se puede modelizar mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Para el modelizado de la transformación entre valores bajos de tensión y la tensión crítica ( $\sigma_{CR}$ ) se prevén ensayos intermedios en un futuro trabajo, para poder comprobar el comportamiento previsto.

## 5. REFERENCIAS

- [1] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 1998.
- [2] T.W. Duerig, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, London; Boston, 1990.
- [3] J. Van, *Non-medical applications of shape memory alloys*, Materials science engineering.A, Structural materials: properties, microstructure and processing. 273-275 (1999) 134-148.
- [4] S. De la Flor, C. Urbina, F. Ferrando, *Effect of mechanical cycling on stabilizing the transformation behaviour of NiTi shape memory alloys*, J. Alloys Compounds. 469 (2009) 343-349.
- [5] C. Urbina, S. De la Flor, F. Ferrando, *Effect of thermal cycling on the thermomechanical behaviour of NiTi shape memory alloys*, Materials Science and Engineering A. 501 (2009) 197-206.
- [6] J.M. Gallardo, *Metallographic characterization of a NiTiCu shape memory alloy*, Praktische Metallographie. 36 (1999) 594-608.
- [7] T. Kotil, *Transformation and detwinning induced electrical resistance variations in NiTiCu*, Materials science engineering.A, Structural materials: properties, microstructure and processing. 359 (2003) 280-289.
- [8] E. Lopez Cuellar, *Behaviour of strain-resistivity coupled measurements of Ti-Ni-Cu wires during thermal cycling under constant stress*, Materials science engineering.A, Structural materials: properties, microstructure and processing. 378 (2004) 115-118.
- [9] A. Nespoli, *A complete thermo-mechanical study of a NiTiCu shape memory alloy wire*, Journal of thermal analysis and calorimetry. 103 (2011) 821-826.
- [10] L. Rong, *Transformation behavior in a thermomechanically cycled TiNiCu alloy*, Metallurgical and materials transactions.A, Physical metallurgy and materials science. 32 (2001) 2689-2693.
- [11] P. Sittner, *Recovery stress generation in shape memory Ti50Ni45Cu5 thin wires*, Materials science engineering.A, Structural materials: properties, microstructure and processing. 286 (2000) 298-311.
- [12] H. Yu, *Effect of heat treatment on the transformation behavior and temperature memory effect in TiNiCu wires*, Rare metals. 28 (2009) 63-67.
- [13] S. De la Flor, C. Urbina, F. Ferrando, *Constitutive model of shape memory alloys: Theoretical formulation and experimental validation*, Materials science engineering.A, Structural materials. 427 (2006) 112-122.
- [14] A. Nespoli, *Characterization of the martensitic transformation in Ni 50-xTi50Cux alloys through pure thermal measurements*, J. Alloys Compounds. 509 (2011) 644-647.
- [15] C. Urbina Pons, *Improvement of the one-way and two-way shape memory effects in ti-ni shape memory alloys by thermomechanical treatments*. Tesis Doctoral. Univ. Rovira i Virgili, Tarragona, (2011).