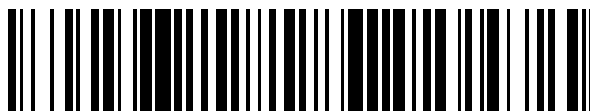


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 095**

51 Int. Cl.:

C22C 14/00 (2006.01)

C22C 19/00 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2014** **PCT/US2014/018846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014** **WO14189580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2014** **E 14766554 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2971202**

54 Título: **Procesamiento termomecánico de aleaciones de níquel-titanio**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313843748

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.05.2019

73 Titular/es:

**ATI PROPERTIES LLC (100.0%)
1600 N.E. Old Salem Road
Albany OR 97321, US**

72 Inventor/es:

**VAN DOREN, BRIAN;
SCHLEGEL, SCOTT y
WISSMAN, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 714 095 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procesamiento termomecánico de aleaciones de níquel-titanio

5 **Campo técnico**

Esta memoria descriptiva está dirigida a los procesos para producir productos de laminado de aleación de níquel-titanio y a los productos de laminado producidos por los procesos descritos en esta memoria descriptiva.

10 **Antecedentes**

Las aleaciones de níquel-titanio equiatómicas y cuasi equiatómicas poseen propiedades de "memoria de forma" y "superelásticas". Más específicamente, se sabe que estas aleaciones, que comúnmente se conocen como aleaciones "Nitinol", se someten a una transformación martensítica desde una fase original (comúnmente conocida como la fase de austenita) a al menos una fase de martensita al enfriarse a una temperatura inferior a la temperatura de inicio de martensita (" M_s ") de la aleación. Esta transformación se completa al enfriar a la temperatura de acabado de martensita (" M_f ") de la aleación. Además, la transformación es reversible cuando el material se calienta a una temperatura superior a su temperatura de acabado de austenita (" A_f ").

Esta transformación martensítica reversible da lugar a las propiedades de memoria de forma de las aleaciones. Por ejemplo, una aleación de memoria de forma de níquel-titanio se puede formar en una primera forma mientras está en la fase de austenita (es decir, a una temperatura por encima de la A_f de la aleación), posteriormente se enfría a una temperatura por debajo de la M_f , y se deforma en una segunda forma. Mientras el material permanezca por debajo de la temperatura de inicio de austenita (" A_s ") de la aleación (es decir, la temperatura a la que comienza la transición a austenita), la aleación conservará la segunda forma. Sin embargo, si la aleación con memoria de forma se calienta a una temperatura superior a la A_f , la aleación volverá a la primera forma si no está restringida físicamente, o cuando está restringida puede ejercer una presión sobre otro artículo. Se pueden lograr deformaciones recuperables de hasta el 8 % generalmente con aleaciones de níquel-titanio debido a la transición reversible de austenita a martensita inducida térmicamente y, de ahí, el término "memoria de forma".

La transformación entre las fases austenita y martensita también da lugar a las propiedades "pseudoelásticas" o "superelásticas" de las aleaciones de níquel-titanio con memoria de forma. Cuando una aleación de níquel-titanio con memoria de forma se deforma a una temperatura por encima de la A_f de la aleación pero por debajo de la denominada temperatura de deformación de martensita (" M_d "), la aleación puede sufrir una transformación inducida por la tensión de la fase de austenita a la fase de martensita. La M_d , por tanto, se define como la temperatura por encima de la que la martensita no puede ser inducida por tensión. Cuando se aplica una tensión a una aleación de níquel-titanio a una temperatura entre A_f y M_d , después de una pequeña deformación elástica, la aleación cede a la tensión aplicada a través de una transformación de austenita a martensita. Esta transformación, combinada con la capacidad de la fase de martensita para deformarse bajo la tensión aplicada por el movimiento de los límites emparejados sin la generación de dislocaciones, permite que una aleación de níquel-titanio absorba una gran cantidad de energía de deformación por deformación elástica sin deformarse plásticamente (es decir, permanentemente). Cuando se elimina la tensión, la aleación puede volver a su condición sin restricciones y, de ahí, el término "pseudoelástico". Generalmente se pueden lograr deformaciones recuperables de hasta un 8 % con aleaciones de níquel-titanio debido a la transición inducida por la tensión de austenita a martensita reversible, y de ahí el término "superelástico". Así, las aleaciones de níquel-titanio superelásticas macroscópicamente parecen ser muy elásticas con respecto a otras aleaciones. Los términos "pseudoelástico" y "superelástico" son sinónimos cuando se usan en relación con aleaciones de níquel-titanio, y en esta memoria descriptiva se usa el término "superelástico".

La capacidad de hacer uso comercial de las propiedades únicas de memoria de forma y aleaciones de níquel-titanio superelásticas depende en parte de las temperaturas a las que se producen estas transformaciones, es decir, las A_s , A_f , M_s , M_f y M_d de la aleación. Por ejemplo, en aplicaciones como endoprótesis vasculares, filtros vasculares y otros dispositivos médicos, generalmente es importante que las aleaciones de níquel-titanio exhiban propiedades superelásticas dentro del intervalo de temperaturas *in vivo*, es decir, $A_f \leq \sim 37^\circ\text{C} \leq M_d$. Se ha observado que las temperaturas de transformación de las aleaciones de níquel-titanio dependen en gran medida de la composición. Por ejemplo, se ha observado que las temperaturas de transformación de las aleaciones de níquel-titanio pueden cambiar más de 100 K para un cambio del 1 % atómico en la composición de las aleaciones.

Además, varias aplicaciones de aleaciones de níquel-titanio, como, por ejemplo, actuadores y endoprótesis vasculares implantables y otros dispositivos médicos, puede considerarse que son críticos a la fatiga. La fatiga se refiere al daño estructural progresivo y localizado que se produce cuando un material se somete a una carga cíclica. La carga y descarga repetitivas provocan la formación de grietas microscópicas que pueden aumentar de tamaño a medida que el material se somete a una carga cíclica a niveles de tensión muy por debajo de la resistencia elástica del material o el límite elástico. Las grietas por fatiga pueden llegar a alcanzar un tamaño crítico, resultando en la falla repentina de un material sometido a carga cíclica. Se ha observado que las grietas por fatiga tienden a iniciarse en inclusiones no metálicas y en otras segundas fases en aleaciones de níquel-titanio. Por consiguiente, varias

aplicaciones de aleaciones de níquel-titanio, como, por ejemplo, actuadores, endoprótesis vasculares implantables y otros dispositivos críticos a la fatiga, pueden considerarse que son críticos a la inclusión y a la segunda fase.

La patente JPS62188735 A describió un método para producir una pieza de trabajo de aleación de NiTi, en la que se mezclan y sinterizan polvo de Ni y Ti con una proporción atómica de 1:1 para obtener una pieza de trabajo, que es trabajada en frío (o trabajada en caliente), recocida, trabajada adicionalmente en frío, HIPP. Las patentes US4769087 A y US4817858 A describieron un proceso para la producción de un producto de laminado de superaleación a base de níquel que comprende el mecanizado de una pieza de trabajo de aleación; el trabajo en caliente (o en frío) de la pieza de trabajo y el prensado isostático en caliente de la pieza de trabajo.

Sumario

En una realización no limitante, un proceso para la producción de un producto de laminado de aleación de níquel-titanio de acuerdo con las reivindicaciones 1-18.

Breve descripción de los dibujos

Las diversas características y rasgos de las realizaciones no limitantes y no exhaustivas desveladas y descritas en esta memoria descriptiva pueden entenderse mejor haciendo referencia a las figuras adjuntas, en las que:

La Figura 1 es un diagrama de fase de equilibrio para aleaciones binarias de níquel-titanio;

Las Figuras 2A y 2B son diagramas esquemáticos que ilustran el efecto del trabajo sobre inclusiones no metálicas y la porosidad en microestructura de aleación de níquel-titanio;

La Figura 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) (aumento 500x en modo de electrones de retrodispersión) que muestra inclusiones no metálicas y la porosidad asociada en una aleación de níquel-titanio;

Las Figuras 4A-4G son imágenes de microscopía electrónica de barrido (aumento de 500x en modo de electrones de retrodispersión) de aleaciones de níquel-titanio procesadas de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva;

Las Figuras 5A-5G son imágenes de microscopía electrónica de barrido (aumento de 500x en modo de electrones de retrodispersión) de aleaciones de níquel-titanio procesadas de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva;

Las Figuras 6A-6H son imágenes de microscopía electrónica de barrido (aumento de 500x en modo de electrones de retrodispersión) de aleaciones de níquel-titanio procesadas de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva;

Las Figuras 7A-7D son imágenes de microscopía electrónica de barrido (aumento de 500x en modo de electrones de retrodispersión) de aleaciones de níquel-titanio procesadas de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva; y

Las Figuras 8A-8E son imágenes de microscopía electrónica de barrido (aumento de 500x en modo de electrones de retrodispersión) de aleaciones de níquel-titanio procesadas de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva.

El lector apreciará los detalles anteriores, así como otros, al considerar la siguiente descripción detallada de varias realizaciones no limitantes y no exhaustivas de acuerdo con esta memoria descriptiva.

Descripción

Varias realizaciones descritas en esta memoria descriptiva están dirigidas a procesos para producir un producto de laminado de aleación de níquel-titanio que tiene una microestructura mejorada como, por ejemplo, fracción de área y tamaño de inclusiones no metálicas y porosidad reducidos. Como se usa en el presente documento, el término "producto de laminado" se refiere a artículos de aleación producidos por procesamiento termomecánico de lingotes de aleación. Los productos de laminado incluyen, entre otros, tochos, barras, varillas, cables, tubos, placas, planchas, hojas y láminas. Además, como se usa en este documento, el término "aleación de níquel-titanio" se refiere a composiciones de aleación que comprenden al menos el 35 % de titanio y al menos el 45 % de níquel basado en el peso total de la composición de aleación. En diversas realizaciones, los procesos descritos en esta memoria descriptiva son aplicables a aleaciones de níquel-titanio cuasi equiatómicas. Como se usa en este documento, el término "aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica" se refiere a aleaciones que comprenden del 45,0 por ciento atómico al 55,0 por ciento atómico de níquel, el resto de titanio e impurezas residuales. Las aleaciones de níquel-titanio cuasi equiatómicas incluyen aleaciones de níquel-titanio binarias equiatómicas que consisten esencialmente en el 50 % de níquel y el 50 % de titanio, sobre una base atómica.

Los productos de la aleación de níquel-titanio se pueden fabricar a partir de procesos que comprenden, por ejemplo: formular la química de la aleación utilizando una técnica de fusión como la fusión por inducción al vacío (VIM) y/o refusión por arco al vacío (VAR); fundición de un lingote de aleación de níquel-titanio; forja del lingote de fundición en un tocho; trabajar en caliente el tocho a una forma de stock de laminado; trabajo en frío (con recocidos intermedios opcionales) la forma de stock de laminado a una forma de producto de laminado; y recocer en laminado

la forma de producto de laminado para producir un producto de laminado final. Estos procesos pueden producir productos de laminado que tienen características microestructurales variables, como la microlimpidez. Como se usa en el presente documento, el término "microlimpidez" se refiere a las características de inclusión y porosidad no metálicas de una aleación de níquel-titanio como se define en la sección 9.2 de la norma ASTM F 2063-12: Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants, que se incorpora como referencia en esta memoria descriptiva. Para los productores de productos de laminado de aleación de níquel-titanio, puede ser comercialmente importante producir productos de laminado de aleación de níquel-titanio que cumplan consistentemente con la microlimpidez y otros requisitos de las normas de la industria, como la especificación ASTM F 2063-12.

Los procesos descritos en esta memoria descriptiva comprenden el trabajo en frío de una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio a una temperatura inferior a 500 °C, y el prensado isostático en caliente de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajada en frío. El trabajo en frío reduce el tamaño y la fracción de área de las inclusiones no metálicas en la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio. El prensado isostático en caliente reduce o elimina la porosidad en la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio.

En general, el término "trabajo en frío" se refiere a trabajar una aleación a una temperatura por debajo de aquella en la que la tensión de fluencia del material disminuye significativamente. Como se usa en este documento en relación con los procesos descritos, "trabajo en frío", "trabajado en frío", "conformado en frío", "laminado en frío" y términos similares (o "en frío" utilizados en relación con una técnica particular de trabajo o conformado, por ejemplo, "estirado en frío") se refiere al trabajo o al estado de haberse trabajado, según sea el caso, a una temperatura inferior a 500 °C. Las operaciones de trabajo en frío se pueden realizar cuando la temperatura interna y/o superficial de una pieza de trabajo es inferior a 500 °C. Las operaciones de trabajo en frío pueden realizarse a cualquier temperatura inferior a 500 °C, como, por ejemplo, menos de 400 °C, menos de 300 °C, menos de 200 °C o menos de 100 °C. En diversas realizaciones, las operaciones de trabajo en frío pueden realizarse a temperatura ambiente. En una operación de trabajo en frío dada, la temperatura interna y/o superficial de una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio puede aumentar por encima de un límite específico (por ejemplo, 500 °C o 100 °C) durante el trabajo debido al calentamiento adiabático; sin embargo, para los fines de los procesos descritos en esta memoria descriptiva, la operación sigue siendo una operación de trabajo en frío.

En general, el prensado isostático en caliente (HIP o HIP'ing) se refiere a la aplicación isostática (es decir, uniforme) de un gas a alta presión y alta temperatura, como, por ejemplo, argón, a las superficies externas de una pieza de trabajo en un horno HIP. Como se usa en este documento en relación con los procesos descritos, "prensado isostático en caliente", "presión isostática en caliente" y términos o acrónimos similares se refieren a la aplicación isostática de un gas a alta presión y alta temperatura a una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio en una condición de trabajo en frío. En diversas realizaciones, una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se puede prensar isostáticamente en caliente en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 700 °C a 1000 °C y una presión en el intervalo de 20,69 MPa (3000 psi) a 344,75 MPa (50.000 psi). En algunas realizaciones, una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se puede prensar isostáticamente en caliente en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 750 °C a 950 °C, 800 °C a 950 °C, 800 °C a 900 °C, o 850 °C a 900 °C; y a una presión en el intervalo de 51,71 MPa (7500 psi) a 344,75 MPa (50.000 psi), 68,95 MPa (10.000 psi) a 310,28 MPa (45.000 psi), 68,95 MPa (10.000 psi) a 172,38 MPa (25.000 psi), 68,95 MPa (10.000 psi) a 137,9 MPa (20.000 psi), 68,95 MPa (10.000 psi) a 117,22 MPa (17.000 psi), 82,74 MPa (12.000 psi) a 117,22 MPa (17.000 psi), o 82,74 MPa (12.000 psi) a 103,43 MPa (15.000 psi). En diversas realizaciones, una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se puede prensar isostáticamente en caliente en un horno HIP durante al menos 0,25 horas, y en algunas realizaciones, durante al menos 0,5 horas, 0,75 horas, 1,0 hora, 1,5 horas, o al menos 2,0 horas, a temperatura y presión.

Como se usa en el presente documento, el término "inclusiones no metálicas" se refiere a fases secundarias en una matriz metálica de NiTi que comprende constituyentes no metálicos tales como átomos de carbono y/u oxígeno. Las inclusiones no metálicas incluyen tanto las inclusiones no metálicas de $Ti_4Ni_2O_x$ como las inclusiones no metálicas de carburo de titanio (TiC) y/o de oxocarburo de titanio (Ti(C,O)). Las inclusiones no metálicas no incluyen fases intermetálicas discretas, como Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti y Ti_2Ni , que también pueden formarse en aleaciones de níquel-titanio cuasi equiatómicas.

Una aleación equiatómica de níquel-titanio que consiste esencialmente en 50 % de níquel y 50 % de titanio, sobre una base atómica (aproximadamente 55 % de Ni, 45 % de Ti, en peso), tiene una fase de austenita que consiste esencialmente en una estructura cúbica NiTi B2 (es decir, una estructura tipo cloruro de cesio). Las transformaciones martensíticas asociadas con el efecto de memoria de forma y la superelasticidad no tienen difusión, y la fase de martensita tiene una estructura cristalina monoclinica B19'. El campo de fase NiTi es muy estrecho y corresponde esencialmente a níquel-titanio equiatómico a temperaturas por debajo de aproximadamente 650 °C. Véase Figura 1. El límite del campo de fase NiTi en el lado rico en Ti es esencialmente vertical desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 °C. El límite del campo de fase de NiTi en el lado rico en Ni disminuye con la disminución de la temperatura, y la solubilidad del níquel en B2 NiTi es insignificante a unos 600 °C y menos. Por lo tanto, las aleaciones cuasi equiatómicas de níquel-titanio generalmente contienen segundas fases intermetálicas (por ejemplo, Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti y Ti_2Ni), cuya identidad química depende de si una aleación cuasi

equiatómica de níquel-titanio es rica en Ti o rica en Ni.

Como se ha descrito anteriormente, los lingotes de aleación de níquel-titanio pueden fundirse a partir de una aleación fundida usando fusión por inducción al vacío (VIM). Un material de entrada de titanio y un material de entrada de níquel pueden colocarse en un crisol de grafito en un horno VIM y fundirse para producir la aleación de níquel-titanio fundido. Durante la fusión, el carbono del crisol de grafito puede disolverse en la aleación fundida. Durante la fundición de un lingote de aleación de níquel-titanio, el carbono puede reaccionar con la aleación fundida para producir partículas de carburo de titanio cúbico (TiC) y/o de oxocarburo de titanio cúbico (Ti(C,O)) que forman inclusiones no metálicas en el lingote de fundición. Los lingotes de VIM generalmente pueden contener 100-800 ppm de carbono en peso y 100-400 ppm de oxígeno en peso, lo que puede producir inclusiones no metálicas relativamente grandes en la matriz de aleación de níquel-titanio.

Los lingotes de aleación de níquel-titanio también pueden producirse a partir de una aleación fundida usando la refusión por arco al vacío (VAR). En este sentido, el término VAR puede ser un nombre inapropiado porque el material de entrada de titanio y el material de entrada de níquel se pueden fundir juntos para formar la composición de aleación en primera instancia en un horno VAR, en cuyo caso la operación se puede denominar con más precisión fusión por arco al vacío. Por coherencia, los términos "refusión por arco al vacío" y "VAR" se usan en esta memoria descriptiva para referirse tanto a la refusión de la aleación como a la fusión inicial de la aleación de materiales de entrada elementales u otros materiales de alimentación, según sea el caso en una operación determinada.

Se puede usar un material de entrada de titanio y un material de entrada de níquel para formar mecánicamente un electrodo que se vuelve a refundir por arco al vacío en un crisol de cobre enfriado con agua en un horno VAR. El uso de un crisol de cobre enfriado por agua puede reducir significativamente el nivel de captación de carbono en relación con la aleación de níquel-titanio fundida con VIM, que requiere un crisol de grafito. Los lingotes de VAR generalmente pueden contener menos de 100 ppm de carbono en peso, lo que reduce o elimina significativamente la formación de inclusiones no metálicas de carburo de titanio (TiC) y/o de oxocarburo de titanio (Ti(C,O)). Sin embargo, los lingotes de VAR generalmente pueden contener 100-400 ppm de oxígeno en peso cuando se producen a partir de material de entrada de esponja de titanio, por ejemplo. El oxígeno puede reaccionar con la aleación fundida para producir inclusiones no metálicas de óxido de $Ti_4Ni_2O_x$, que tienen casi la misma estructura cúbica (grupo espacial Fd3m) que una segunda fase intermetálica de Ti_2Ni generalmente presente en aleaciones de níquel-titanio cuasi equiatómicas ricas en Ti, por ejemplo. Estas inclusiones de óxido no metálico incluso se han observado en lingotes de VAR de alta pureza fundidos a partir de una barra de cristal de titanio reducida en yoduro con bajo contenido de oxígeno (<60 ppm en peso).

Los lingotes de aleación de níquel-titanio fundido y los artículos formados a partir de los lingotes pueden contener inclusiones no metálicas relativamente grandes en la matriz de aleación de níquel-titanio. Estas grandes partículas de inclusión no metálicas pueden afectar negativamente la resistencia a la fatiga y la calidad de la superficie de los artículos de aleación de níquel-titanio, en particular los artículos de aleación de níquel-titanio cuasi equiatómicos. De hecho, las especificaciones estándar de la industria establecen límites estrictos en el tamaño y la fracción de área de las inclusiones no metálicas en las aleaciones de níquel-titanio diseñadas para su uso en aplicaciones críticas a la fatiga y de calidad de la superficie tales como, por ejemplo, actuadores, endoprótesis vasculares implantables, y otros dispositivos médicos. Véase la norma ASTM F 2063-12: Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants, que se incorpora por referencia en esta memoria descriptiva. Por lo tanto, puede ser importante minimizar el tamaño y la fracción de área de las inclusiones no metálicas en los productos de laminado de aleación de níquel-titanio.

Las inclusiones no metálicas que se forman en las aleaciones de níquel-titanio fundidas generalmente son friables y se rompen y se mueven durante el trabajo del material. La ruptura, el alargamiento y el movimiento de las inclusiones no metálicas durante las operaciones de trabajo disminuyen el tamaño de las inclusiones no metálicas en las aleaciones de níquel-titanio. Sin embargo, la ruptura y el movimiento de las inclusiones no metálicas durante las operaciones de trabajo simultáneamente también pueden causar la formación de vacíos microscópicos que aumentan la porosidad en el material en bruto. Este fenómeno se muestra en las Figuras 2A y 2B, que ilustran esquemáticamente los efectos secundarios del trabajo en inclusiones no metálicas y la porosidad en la microestructura de aleación de níquel-titanio. La Figura 2A ilustra la microestructura de una aleación de níquel-titanio que comprende inclusiones no metálicas 10 pero que carecen de porosidad. La Figura 2B ilustra el efecto de trabajar en las inclusiones no metálicas 10', que se muestran divididas en partículas más pequeñas y separadas, pero con un aumento de la porosidad 20 que interconecta las partículas de inclusión más pequeñas. La Figura 3 es una imagen real de microscopía electrónica de barrido (SEM) (500x en modo de electrones de retrorreflexión) que muestra una inclusión no metálica y vacíos de porosidad asociados en una aleación de níquel-titanio.

Al igual que las inclusiones no metálicas, la porosidad en las aleaciones de níquel-titanio puede afectar negativamente la resistencia a la fatiga y la calidad de la superficie de los productos de aleación de níquel-titanio. De hecho, las especificaciones estándar de la industria también imponen límites estrictos a la porosidad en las aleaciones de níquel-titanio destinadas al uso en aplicaciones críticas a la fatiga y críticas a la calidad de la superficie como, por ejemplo, actuadores, endoprótesis vasculares implantables y otros dispositivos médicos. Véase norma ASTM F 2063-12: Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical

Devices and Surgical Implants.

Específicamente, de acuerdo con la especificación ASTM F 2063-12, para las aleaciones de níquel-titanio cuasi equiatómicas con una A_s inferior o igual a 30 °C, la dimensión máxima permitida de la porosidad y las inclusiones no metálicas es de 39,0 micrómetros (0,0015 pulgadas), en donde la longitud incluye partículas contiguas y vacíos, y partículas separadas por vacíos. Además, la porosidad y las inclusiones no metálicas no pueden constituir más del 2,8 % (porcentaje de área) de una microestructura de aleación de níquel-titanio, tal como se observa con un aumento de 400x a 500x en cualquier campo de visión. Estas mediciones pueden realizarse de acuerdo con la norma ASTM E1245-03 (2008) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis, que se incorpora por referencia en esta memoria descriptiva, o un método equivalente.

Refiriéndose a las Figuras 2A y 2B, aunque el trabajo de una aleación de níquel-titanio puede disminuir el tamaño de las inclusiones no metálicas, el resultado neto puede ser aumentar el tamaño total y la fracción de área de las inclusiones no metálicas combinadas con la porosidad. Por lo tanto, la producción consistente y eficiente de material de aleación de níquel-titanio que cumple con los estrictos límites de los estándares de la industria, como la especificación ASTM F 2063-12, ha demostrado ser un desafío para los productores de productos de laminado de aleación de níquel-titanio. Los procesos descritos en esta memoria descriptiva cumplen con ese desafío al proporcionar productos de laminado de aleación de níquel-titanio que tienen una microestructura mejorada, que incluyen un tamaño y una fracción de área reducidos tanto de inclusiones no metálicas como de porosidad. Por ejemplo, en varias realizaciones, los productos de laminado de aleación de níquel-titanio producidos por los procesos descritos en esta memoria descriptiva cumplen con los requisitos de tamaño y fracción de área de la especificación estándar ASTM F 2063-12, medidos solo después del trabajo en frío.

Como se ha descrito anteriormente, un proceso para la producción de un producto de laminado de aleación de níquel-titanio puede comprender el trabajo en frío y el prensado isostático en caliente de una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio. El trabajo en frío de una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio a una temperatura inferior a 500 °C, como a temperatura ambiente, por ejemplo, rompe y mueve de manera efectiva las inclusiones no metálicas a lo largo de la dirección del trabajo en frío aplicado y reduce el tamaño de las inclusiones no metálicas en la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio. El trabajo en frío se puede aplicar a una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio después de que se hayan completado las operaciones finales de trabajo en caliente. En general, "trabajo en caliente" se refiere a trabajar una aleación a una temperatura por encima de aquella en la que la tensión de fluencia del material disminuye significativamente. Como se usa en este documento en relación con los procesos descritos, "trabajo en caliente", "trabajado en caliente", "forja en caliente", "laminado en caliente" y términos similares (o "en caliente" utilizados en relación con una técnica de trabajo o de conformación particular) se refieren al trabajo, o al estado de haberse trabajado, según el caso, a una temperatura superior o igual a 500 °C.

En diversas realizaciones, un proceso para la producción de un producto de laminado de aleación de níquel-titanio puede comprender una operación de trabajo en caliente antes de la operación de trabajo en frío. Como se ha descrito anteriormente, las aleaciones de níquel-titanio pueden moldearse a partir de materiales de entrada de níquel y titanio utilizando VIM y/o VAR para producir lingotes de aleación de níquel-titanio. Los lingotes de aleación de níquel-titanio fundidos pueden trabajarse en caliente para producir un tocho. Por ejemplo, en varias realizaciones, un lingote de aleación de níquel-titanio fundido (pieza de trabajo) con un diámetro en el intervalo de 25,4 cm (10,0 pulgadas) a 76,2 cm (30,0 pulgadas) se puede trabajar en caliente (por ejemplo, por forjado rotativo en caliente) para producir un tocho con un diámetro en el intervalo de 6,35 cm (2,5 pulgadas) a 20,32 cm (8,0 pulgadas). Los tochos de aleación de níquel-titanio (pieza de trabajos de trabajo) pueden laminarse con barras calientes, por ejemplo, para producir varillas o barras con un diámetro comprendido entre 0,554 cm (0,218 pulgadas) y 9,4 cm (3,7 pulgadas). Las varillas o barras de aleación de níquel-titanio (pieza de trabajos de trabajo) se pueden estirar en caliente, por ejemplo, para producir varillas, barras o cables de aleación de níquel-titanio que tengan un diámetro en el intervalo de 0,0025 cm (0,001 pulgadas) a 0,554 cm (0,218 pulgadas). Después de cualquier operación de trabajo en caliente, un producto de laminado de aleación de níquel-titanio (en una forma intermedia) se puede trabajar en frío de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva para producir la forma macroestructural final de un producto de laminado de aleación de níquel-titanio. Tal como se usa en el presente documento, los términos "macroestructura" o "macroestructural" se refieren a la forma macroscópica y las dimensiones de una pieza de trabajo de aleación o producto de laminado, a diferencia de "microestructura", que se refiere a la estructura de grano microscópica y la estructura de fase de un material de aleación (incluidas las inclusiones y la porosidad).

En varias formas de realización, los lingotes de aleación de níquel-titanio fundidos pueden trabajarse en caliente usando técnicas de conformación que incluyen, entre otras, forja, desbaste, estirado, laminado, extrusión, formación de virutas, balanceo, estampado, marcado, acuñado y combinaciones de cualquiera de ellos. Se pueden usar una o más operaciones de trabajo en caliente para convertir un lingote de aleación de níquel-titanio fundido en un producto semiacabado o intermedio (pieza de trabajo). El producto de laminado intermedio (pieza de trabajo) posteriormente puede ser trabajado en frío en una forma macroestructural final para el producto de laminado utilizando una o más operaciones de trabajo en frío. El trabajo en frío puede comprender técnicas de conformación que incluyen, pero no se limitan a, forja, desbaste, estirado, laminado, extrusión, formación de virutas, balanceo, estampado, marcado, acuñado y combinaciones de cualquiera de ellas. En varias realizaciones, una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio (por ejemplo, un lingote, un tocho u otra forma de stock de productos de laminado pueden trabajarse

en caliente utilizando al menos una técnica de trabajo en caliente y posteriormente trabajar en frío utilizando al menos una técnica de trabajo en frío. En diversas realizaciones, el trabajo en caliente se puede realizar en una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio a una temperatura interna o superficial inicial en el intervalo de 500 °C a 1000 °C, o cualquier sub-intervalo incluido en el mismo, tal como, por ejemplo, de 600 °C a 900 °C o de 700 °C a 900 °C. En diversas realizaciones, el trabajo en frío se puede realizar en un artículo de aleación de níquel-titanio a una temperatura interna o superficial inicial inferior a 500 °C, como temperatura ambiente, por ejemplo.

A modo de ejemplo, un lingote de aleación de níquel-titanio fundido puede forjarse en caliente para producir un tocho de aleación de níquel-titanio. El tocho de aleación de níquel-titanio se puede laminar en caliente en una barra, por ejemplo, para producir material de barra redonda de aleación de níquel-titanio con un diámetro mayor que el diámetro final especificado para un producto de laminado de barras o varillas. El material de barra redonda de aleación de níquel-titanio de mayor diámetro puede ser un producto semiacabado o pieza de trabajo intermedia que posteriormente se estira en frío, por ejemplo, para producir un producto de laminado de barras o varillas que tenga un diámetro final específico. El trabajo en frío de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio puede romperse y mover las inclusiones no metálicas a lo largo de la dirección de estiramiento y reducir el tamaño de las inclusiones no metálicas en la pieza de trabajo. El trabajo en frío también puede aumentar la porosidad en la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio, añadiéndose a cualquier porosidad presente en la pieza de trabajo como resultado de las operaciones de trabajo en caliente anteriores. Una operación de prensado isostático en caliente posterior puede reducir o eliminar completamente la porosidad en la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio. Una operación de prensado isostático en caliente posterior también puede recristalizar simultáneamente la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio y/o proporcionar un recocido de alivio de tensión a la pieza de trabajo.

Las aleaciones de níquel-titanio exhiben un rápido endurecimiento por trabajo en frío y, por lo tanto, los artículos de aleación de níquel-titanio trabajados en frío pueden recocerse después de sucesivas operaciones de trabajo en frío. Por ejemplo, un proceso para producir un producto de laminado de aleación de níquel-titanio puede comprender trabajar en frío una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio en una primera operación de trabajo en frío, recocer la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajado en frío, trabajar en frío la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio recocido en una segunda operación de trabajo en frío, y prensado isostático en caliente la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajada dos veces en frío. Después de la segunda operación de trabajo en frío y antes de la operación de prensado isostático en caliente, la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se puede someter a al menos una operación de recocido adicional, y al menos a una operación de trabajo en frío adicional. El número de ciclos sucesivos de recocido intermedio y trabajo en frío entre una primera operación de trabajo en frío y una operación de prensado isostático en caliente se puede determinar por la cantidad de trabajo en frío que se debe colocar en la pieza de trabajo y la velocidad de endurecimiento de la aleación particular de la composición de níquel-titanio. Los recocidos intermedios entre operaciones sucesivas de trabajo en frío pueden realizarse en un horno que funciona a una temperatura en el intervalo de 700 °C a 900 °C o 750 °C a 850 °C. Los recocidos intermedios entre operaciones sucesivas de trabajo en frío se pueden realizar durante al menos 20 segundos hasta 2 horas o más, según el tamaño del material y el tipo de horno.

En diversas realizaciones, se pueden realizar operaciones de trabajo en caliente y/o trabajo en frío para producir la forma macroestructural final de un producto de laminado de aleación de níquel-titanio, y se puede realizar una operación de prensado isostático en caliente posterior en la pieza de trabajo trabajada en frío para producir la forma microestructural final del producto de laminado de aleación de níquel-titanio. A diferencia del uso del prensado isostático en caliente para la consolidación y sinterización de polvos metalúrgicos, el uso del prensado isostático en caliente en los procesos descritos en esta memoria descriptiva no provoca un cambio dimensional macroscópico o de forma en la pieza de trabajo de aleación de níquel y titanio trabajada en frío.

Si bien no pretende limitarse a la teoría, se cree que el trabajo en frío es significativamente más efectivo que el trabajo en caliente para romper y mover inclusiones no metálicas friables (es decir, duras y no dúctiles) en aleaciones de níquel-titanio, lo que disminuye los tamaños de las inclusiones no metálicas. Durante las operaciones de trabajo, la entrada de energía de deformación en el material de aleación de níquel-titanio hace que las inclusiones no metálicas más grandes se fracturen en inclusiones más pequeñas que se separan en la dirección de la deformación. Durante el trabajo en caliente a temperaturas elevadas, la tensión de fluencia plástica del material de aleación de níquel-titanio es significativamente menor; por lo tanto, el material fluye más fácilmente alrededor de las inclusiones y no confiere tanta energía de tensión a las inclusiones para causar fractura y movimiento. Sin embargo, durante el trabajo en caliente, el flujo plástico del material de aleación en relación con las inclusiones todavía crea espacios vacíos entre las inclusiones y el material de aleación de níquel-titanio, aumentando así la porosidad del material. Por otro lado, durante el trabajo en frío, la tensión de fluencia plástica del material de aleación de níquel-titanio es significativamente mayor y el material no fluye plásticamente alrededor de las inclusiones tan fácilmente. Por lo tanto, se confiere significativamente más energía de tensión a las inclusiones para causar fractura y movimiento, lo que aumenta significativamente la tasa de inclusión fractura, movimiento, reducción de tamaño y reducción de área, pero también aumenta la velocidad de formación de vacíos y porosidad. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, mientras se trabaja una aleación de níquel-titanio puede disminuir el tamaño y la fracción de área de las inclusiones no metálicas, cuyo resultado neto puede ser aumentar el tamaño total y la fracción de área de las inclusiones no metálicas combinadas con la porosidad.

Los inventores han encontrado que el prensado isostático en caliente de una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajada en caliente y/o en frío cerrará efectivamente (es decir, "cura") la porosidad formada en la aleación durante el trabajo en caliente y/o el trabajo en frío. El prensado isostático en caliente hace que el material de aleación ceda plásticamente a escala microscópica y cierre los espacios vacíos que forman la porosidad interna en las aleaciones de níquel-titanio. De esta manera, el prensado isostático en caliente permite la micro-deformación del material de aleación de níquel-titanio en los espacios vacíos. Además, debido a que las superficies internas de los vacíos de porosidad no se han expuesto a la atmósfera, se crea un enlace metalúrgico cuando las superficies se juntan a partir de la presión de la operación de HIP. Esto resulta en una disminución del tamaño y la fracción de área de las inclusiones no metálicas, que están separadas por un material de aleación de níquel-titanio en lugar de espacios vacíos. Esto es particularmente ventajoso para la producción de productos de laminado de aleación de níquel-titanio que cumplen con los requisitos de tamaño y fracción de área de la especificación estándar ASTM F 2063-12, medida después del trabajo en frío, que establece límites estrictos sobre el tamaño agregado y la fracción de área de inclusiones no metálicas contiguas y vacíos de porosidad (dimensión de longitud máxima permitida de 39,0 micrómetros (0,0015 pulgadas) y fracción de área máxima del 2,8 %).

En diversas realizaciones, una operación de prensado isostático en caliente puede servir para múltiples funciones. Por ejemplo, una operación de prensado isostático en caliente puede reducir o eliminar la porosidad en aleaciones de níquel-titanio trabajadas en caliente y/o en frío, y la operación de prensado isostático en caliente puede recocer simultáneamente la aleación de níquel-titanio, aliviando así cualquier tensión interna inducida por las operaciones de trabajo en frío anteriores y, en algunas formas de realización, recristalizando la aleación para lograr una estructura de grano deseada como, por ejemplo, un número de tamaño de grano ASTM (G) de 4 o mayor (medido de acuerdo con la norma ASTM E112- 12: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, que se incorpora por referencia en esta memoria descriptiva). En diversas realizaciones, después del prensado isostático en caliente, un producto de aleación de níquel-titanio puede someterse a una o más operaciones de acabado que incluyen, entre otras, pelado, pulido, esmerilado sin centro, granallado, decapado, enderezado, dimensionado, rectificado, u otras operaciones de acondicionamiento de superficies.

En diversas realizaciones, los productos de laminado producidos por los procesos descritos en esta memoria descriptiva pueden comprender, por ejemplo, un tocho, una barra, una varilla, un tubo, una losa, una placa, una lámina, una lámina o un cable.

En diversas realizaciones, un material de entrada de níquel y un material de entrada de titanio se pueden volver a fundir por arco al vacío para producir un lingote de VAR de aleación de níquel-titanio que se trabaja en caliente y/o se trabaja en frío y se prensa a presión isostática en caliente de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria. El material de entrada de níquel puede comprender polvo de níquel o níquel electrolítico, por ejemplo, y el material de entrada de titanio puede seleccionarse del grupo que consiste en una esponja de titanio, cristales de titanio electrolíticos, polvos de titanio y una barra de cristal de titanio reducida en yoduro. El material de entrada de níquel y/o el material de entrada de titanio pueden comprender formas menos puras de níquel o titanio elementales que se han refinado, por ejemplo, por fusión de haz de electrones antes de que el material de entrada de níquel y el material de entrada de titanio se aleen para formar la aleación de níquel-titanio. Los elementos de aleación además del níquel y el titanio, si están presentes, pueden añadirse utilizando materiales de entrada elementales conocidos en las técnicas metalúrgicas. El material de entrada de níquel y el material de entrada de titanio (y cualquier otro material de entrada de aleación intencional) pueden compactarse mecánicamente juntos para producir un electrodo de entrada para una operación de VAR inicial.

La composición de la aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica inicial se puede fundir con la mayor precisión posible en una composición predeterminada (como, por ejemplo, 50,8 por ciento atómico (aproximadamente 55,8 por ciento en peso) de níquel, resto de titanio e impurezas residuales) incluyendo cantidades medidas del material de entrada de níquel y el material de entrada de titanio en el electrodo de entrada para la operación de VAR inicial. En diversas realizaciones, la precisión de la composición de aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica inicial puede evaluarse midiendo una temperatura de transición del lingote de VAR, como, por ejemplo, midiendo al menos una de las A_s , A_f , M_s , M_f , y M_d de la aleación.

Se ha observado que las temperaturas de transición de las aleaciones de níquel-titanio dependen en gran parte de la composición química de la aleación. En particular, se ha observado que la cantidad de níquel en solución en la fase NiTi de una aleación de níquel-titanio influirá fuertemente en las temperaturas de transformación de la aleación. Por ejemplo, la M_s de una aleación de níquel-titanio disminuirá generalmente con el aumento de la concentración de níquel en solución sólida en la fase de NiTi; mientras que la M_s de una aleación de níquel-titanio generalmente aumentará al disminuir la concentración de níquel en solución sólida en la fase de NiTi. Las temperaturas de transformación de las aleaciones de níquel-titanio están bien caracterizadas para composiciones de aleaciones dadas. Como tal, se puede usar la medición de la temperatura de transformación y la comparación del valor medido con el valor esperado correspondiente a la composición química objetivo de la aleación, para determinar cualquier desviación de la composición química objetivo de la aleación.

Las temperaturas de transformación de un lingote de VAR u otro producto de laminado intermedio o final se pueden medir, por ejemplo, utilizando calorimetría de barrido diferencial (DSC) o un método de prueba termomecánica

equivalente. En diversas realizaciones, la temperatura de transformación de un lingote de VAR de aleación de níquel-titanio cuasi equiatómico se puede medir según la norma ASTM F2004-05: Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis. Las temperaturas de transformación de un lingote de VAR u otro producto de laminado intermedio o final también se pueden medir, por ejemplo, usando la prueba de recuperación sin curvatura (BFR) según la norma ASTM F2082-06: Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery.

Cuando una temperatura de transformación medida se desvía de una especificación predeterminada para la temperatura de transformación esperada de la composición de aleación objetivo, el lingote de VAR inicial puede volver a fundirse en una segunda operación de VAR con una adición correctiva de un material de entrada de níquel, un material de entrada de titanio, o una aleación maestra de níquel-titanio que tiene una temperatura de transición conocida. Se puede medir una temperatura de transformación del segundo lingote de VAR de aleación de níquel-titanio resultante para determinar si la temperatura de transformación cae dentro de la especificación predeterminada para la temperatura de transformación esperada de la composición de aleación objetivo. La especificación predeterminada puede ser un intervalo de temperatura alrededor de la temperatura de transición esperada de la composición objetivo.

Si una temperatura de transición medida de un segundo lingote de VAR de níquel-titanio cae fuera de la especificación predeterminada, el segundo lingote de VAR y, si es necesario, los lingotes de VAR subsiguientes, se pueden volver a fundir en operaciones de VAR sucesivas con adiciones correctas de aleación hasta que la temperatura de transformación medida caiga dentro de la especificación predeterminada. Esta práctica iterativa de fusión y aleación permite un control exacto y preciso sobre la composición de la aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica y la temperatura de transformación. En diversas realizaciones, la A_f , A_s , y/o A_p se utilizan para volver a fundir y alear iterativamente una aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica (la temperatura máxima de austenita (A_p) es la temperatura a la cual una aleación de memoria de forma o superelástica de níquel-titanio exhibe la tasa más alta de transformación de martensita a austenita, véase la norma ASTM F2005-05: Standard Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys).

En diversas realizaciones, un material de entrada de titanio y un material de entrada de níquel pueden fundirse por inducción al vacío para producir una aleación de níquel-titanio, y un lingote de la aleación de níquel-titanio puede moldearse a partir de la masa fundida VIM. El lingote fundido VIM puede ser prensado en caliente y/o trabajado en frío y prensado isostático en caliente de acuerdo con las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva. El material de entrada de níquel puede comprender polvo de níquel o níquel electrolítico, por ejemplo, y el material de entrada de titanio puede seleccionarse del grupo que consiste en una esponja de titanio, cristales de titanio electrolíticos, polvos de titanio y una barra de cristal de titanio reducida en yoduro. El material de entrada de níquel y el material de entrada de titanio se pueden cargar en un crisol VIM, fundir y fundir en un lingote de VIM inicial.

La composición inicial de aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica se puede fundir con la mayor precisión posible en una composición predeterminada (como, por ejemplo, 50,8 por ciento atómico (aproximadamente 55,8 por ciento en peso) de níquel, titanio e impurezas residuales) incluyendo cantidades medidas del material de entrada de níquel y el material de entrada de titanio en la carga al crisol VIM. En diversas realizaciones, la precisión de la composición de aleación de níquel-titanio cuasi equiatómica inicial puede evaluarse midiendo la temperatura de transición del lingote de VIM u otro producto de laminado intermedio o final, como se ha descrito anteriormente en relación con la aleación de níquel-titanio preparada usando VAR. Si una temperatura de transición medida cae fuera de una especificación predeterminada, el lingote de VIM inicial y, si es necesario, los lingotes de VIM posteriores u otros productos de laminado intermedios o finales, pueden volver a fundirse en operaciones de VIM sucesivas con adiciones correctas de aleación hasta que la temperatura de transformación medida caiga dentro de la especificación predeterminada.

En diversas realizaciones, se puede producir una aleación de níquel-titanio utilizando una combinación de una o más operaciones de VIM y una o más operaciones de VAR. Por ejemplo, un lingote de aleación de níquel-titanio se puede preparar a partir de materiales de entrada de níquel y materiales de entrada de titanio utilizando una operación de VIM para preparar un lingote inicial, que luego se vuelve a fundir en una operación de VAR. También se puede usar una operación de VAR agrupada en la que se usa una pluralidad de lingotes de VIM para construir un electrodo de VAR.

En diversas realizaciones, una aleación de níquel-titanio puede comprender del 45,0 por ciento atómico al 55,0 por ciento atómico de níquel, el resto de titanio e impurezas residuales. La aleación de níquel-titanio puede comprender del 45,0 por ciento atómico al 56,0 por ciento atómico de níquel o cualquier sub-intervalo incluido en el mismo, tal como, por ejemplo, del 49,0 por ciento atómico al 52,0 por ciento de níquel. La aleación de níquel-titanio también puede comprender el 50,8 por ciento atómico de níquel ($\pm 0,5$, $\pm 0,4$, $\pm 0,3$, $\pm 0,2$, o $\pm 0,1$ por ciento atómico de níquel), el resto de titanio e impurezas residuales. La aleación de níquel-titanio también puede comprender el 55,04 por ciento atómico de níquel ($\pm 0,10$, $\pm 0,05$, $\pm 0,04$, $\pm 0,03$, $\pm 0,02$, o $\pm 0,01$ por ciento atómico de níquel), el resto de titanio e impurezas residuales.

En diversas realizaciones, una aleación de níquel-titanio puede comprender del 50,0 por ciento en peso al 60,0 por ciento en peso de níquel, el resto de titanio e impurezas residuales. La aleación de níquel-titanio puede comprender del 50,0 por ciento en peso al 60,0 por ciento en peso de níquel o cualquier sub-intervalo incluido en el mismo, tal como, por ejemplo, del 54,2 por ciento en peso al 57,0 por ciento en peso de níquel. La aleación de níquel-titanio puede comprender el 55,8 por ciento en peso de níquel ($\pm 0,5$, $\pm 0,4$, $\pm 0,3$, $\pm 0,2$, o $\pm 0,1$ por ciento en peso de níquel), el resto de titanio e impurezas residuales. La aleación de níquel-titanio puede comprender el 54,5 por ciento en peso de níquel (± 2 , ± 1 , $\pm 0,5$, $\pm 0,4$, $\pm 0,3$, $\pm 0,2$, o $\pm 0,1$ por ciento en peso de níquel), el resto de titanio e impurezas residuales.

Las diversas realizaciones descritas en esta memoria descriptiva también son aplicables a aleaciones de níquel-titanio con memoria de forma o que comprenden al menos un elemento de aleación además de níquel y titanio, como por ejemplo, cobre, hierro, cobalto, niobio, cromo, hafnio, circonio, platino y/o paladio. En diversas realizaciones, una aleación de níquel-titanio con memoria de forma o superelástica puede comprender níquel, titanio, impurezas residuales y del 1,0 por ciento atómico al 30,0 por ciento atómico de al menos otro elemento de aleación, como, por ejemplo, cobre, hierro, cobalto, niobio, cromo, hafnio, circonio, platino y paladio. Por ejemplo, una aleación de níquel-titanio con memoria de forma o superelástica puede comprender níquel, titanio, impurezas residuales y del 5,0 por ciento atómico al 30,0 por ciento atómico de hafnio, circonio, platino, paladio o una combinación de cualquiera de ellos. En diversas realizaciones, una aleación de níquel-titanio con memoria de forma o superelástica puede comprender níquel, titanio, impurezas residuales y del 1,0 por ciento atómico al 5,0 por ciento atómico de cobre, hierro, cobalto, niobio, cromo, o una combinación de cualquiera de ellos.

Los ejemplos no limitantes y no exhaustivos que siguen están destinados a describir con mayor detalle varias realizaciones no limitantes y no exhaustivas sin restringir el alcance de las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Se cortó una barra de aleación de níquel-titanio de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro en siete (7) muestras de barra. Las secciones se trataron respectivamente como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

Número de muestra	Tratamiento
1	Ninguno
2	HIP: 800 °C; 103,43 MPa (15.000 psi); 2 horas
3	HIP: 850 °C; 103,43 MPa (15.000 psi); 2 horas
4	HIP: 900 °C; 103,43 MPa (15.000 psi); 2 horas
5	HIP: 800 °C; 310,28 MPa (45.000 psi); 2 horas
6	HIP: 850 °C; 310,28 MPa (45.000 psi); 2 horas
7	HIP: 900 °C; 310,28 MPa (45.000 psi); 2 horas

Después del tratamiento de presión isostática en caliente, las muestras 2-7 se seccionaron longitudinalmente en la línea central aproximada de las muestras para producir muestras para microscopía electrónica de barrido (SEM). La muestra 1 se seccionó longitudinalmente en el estado en que se recibió sin ningún tratamiento de prensado isostático en caliente. El tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas contiguas y los vacíos de porosidad se midieron de acuerdo con la norma ASTM E1245-03 (2008) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis. Las secciones transversales longitudinales completas se inspeccionaron utilizando SEM en modo de electrones de retrodispersión. Los campos del SEM que contenían las tres regiones visibles más grandes de inclusiones no metálicas contiguas y la porosidad se obtuvieron con un aumento de 500x para cada muestra seccionada. Se usó un software de análisis de imágenes para medir el tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad en cada una de las tres imágenes de SEM por muestra seccionada. Los resultados se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2

Número de muestra	Dimensión de inclusión máxima (micrómetros)	Fracción máxima del área (%)	Imagen de SEM correspondiente a la dimensión de inclusión máxima
1	51,5	1,88	Figura 4A
2	43,6	2,06	Figura 4B
3	35,9	1,44	Figura 4C
4	29,4	1,46	Figura 4D
5	32,1	1,87	Figura 4E
6	29,4	1,86	Figura 4F
7	38,8	1,84	Figura 4G

Tabla 3

Número de muestra	Promedio de las tres dimensiones de inclusión máxima (micrómetros)	Promedio de las tres fracciones de área máxima (%)
1	49,1	1,57
2	39,3	1,73
3	33,8	1,28
4	27,7	1,18
5	30,1	1,42
6	28,8	1,49
7	34,8	1,55

Los resultados muestran que las operaciones de prensado isostático en caliente generalmente disminuyeron los tamaños combinados y las fracciones de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad. Las barras de aleación de níquel-titanio prensadas isostáticas en caliente generalmente cumplieron con los requisitos de la especificación estándar ASTM F 2063-12 (dimensión de longitud máxima permitida de 39,0 micrómetros (0,0015 pulgadas) y fracción de área máxima del 2,8 %). Una comparación de las Figuras 4B-4G con la Figura 4A muestra que las operaciones de prensado isostático en caliente disminuyeron y en algunos casos eliminaron la porosidad en las barras de aleación de níquel-titanio.

Ejemplo 2:

Se cortó una barra de aleación de níquel-titanio de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro en siete (7) muestras de barra. Las muestras fueron tratadas respectivamente como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4

Número de muestra	Tratamiento
1	Ninguna
2	HIP: 800 °C; 103,43 MPa (15.000 psi); 2 horas
3	HIP: 850 °C; 103,43 MPa (15.000 psi); 2 horas
4	HIP: 900 °C; 103,43 MPa (15.000 psi); 2 horas
5	HIP: 800 °C; 310,28 MPa (45.000 psi); 2 horas
6	HIP: 850 °C; 310,28 MPa (45.000 psi); 2 horas
7	HIP: 900 °C; 310,28 MPa (45.000 psi); 2 horas

Después del tratamiento de presión isostática en caliente, las muestras 2-7 se seccionaron longitudinalmente en la línea central aproximada de las muestras para producir secciones para microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras 1 se seccionaron longitudinalmente en el estado en que se recibieron sin ningún tratamiento de prensado isostático en caliente. El tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas contiguas y los vacíos de porosidad se midieron de acuerdo con la norma ASTM E1245-03 (2008) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic. Las secciones transversales longitudinales completas se inspeccionaron utilizando SEM en modo de electrones de retrodispersión. Los campos de SEM que contenían las tres regiones visibles más grandes de inclusiones no metálicas contiguas y la porosidad se obtuvieron con un aumento de 500x para cada muestra seccionada. Se usó un software de análisis de imágenes para medir el tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad en cada una de las tres imágenes de SEM por muestra seccionada. Los resultados se presentan en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5

Número de muestra	Dimensión de inclusión máxima (micrómetros)	Fracción máxima del área (%)	Imagen de SEM correspondiente a la dimensión de inclusión máxima
1	52,9	1,63	Figura 5A
2	41,7	1,23	Figura 5B
3	28,3	1,63	Figura 5C
4	29,9	0,85	Figura 5D
5	34,1	0,95	Figura 5E
6	30,2	1,12	Figura 5F
7	34,7	1,25	Figura 5G

Tabla 6

Número de sección	Promedio de tres dimensiones de inclusión máxima (micrómetros)	Promedio de tres fracciones de área máxima (%)
1	49,0	1,45
2	37,0	1,15
3	27,8	1,28
4	27,9	0,80

5	32,8	0,88
6	29,0	1,05
7	33,1	1,11

Los resultados muestran que las operaciones de prensado isostático en caliente generalmente disminuyeron los tamaños combinados y las fracciones de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad. Las barras de aleación de níquel-titanio prensadas isostáticas en caliente generalmente cumplieron con los requisitos de la especificación estándar ASTM F 2063-12 (dimensión de longitud máxima permitida de 39,0 micrómetros (0,0015 pulgadas) y fracción de área máxima del 2,8 %). Una comparación de las Figuras 5B-5G con la Figura 5A muestra que las operaciones de prensado isostático en caliente disminuyeron y en algunos casos eliminaron la porosidad en las barras de aleación de níquel-titanio.

10 Ejemplo 3:

Se prensó isostáticamente en caliente una barra de aleación de níquel-titanio de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro durante 2 horas a 900 °C y 103,43 MPa (15.000 psi). La barra prensada isostática caliente se seccionó longitudinalmente para producir ocho (8) secciones de muestra longitudinales para microscopía electrónica de barrido (SEM). El tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas contiguas y los vacíos de porosidad se midieron de acuerdo con la norma ASTM E1245-03 (2008) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic. Cada una de las ocho secciones transversales longitudinales se inspeccionó utilizando SEM en modo de retrodispersión. Los campos de SEM que contenían las tres regiones visibles más grandes de inclusiones no metálicas contiguas y la porosidad se obtuvieron con un aumento de 500x para cada muestra seccionada. Se usó un software de análisis de imágenes para medir el tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad en cada una de las tres imágenes de SEM por sección de muestra. Los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7

Sección de muestra	Dimensión de inclusión máxima (micrómetros)	Fracción máxima del área (%)	Imagen de SEM correspondiente a la dimensión de inclusión máxima
1	34,7	1,15	Figura 6A
2	29,0	1,09	Figura 6B
3	28,7	1,23	Figura 6C
4	34,7	1,20	Figura 6D
5	32,8	1,42	Figura 6E
6	28,3	1,23	Figura 6F
7	35,4	0,95	Figura 6G
8	34,4	1,03	Figura 6H
Promedio	32,3	1,20	---

Los resultados muestran que las barras de aleación de níquel-titanio prensadas isostáticas en caliente generalmente cumplían con los requisitos de la especificación estándar ASTM F 2063-12 (dimensión de longitud máxima permitida de 39,0 micrómetros (0,0015 pulgadas) y fracción de área máxima del 2,8 %). Un estudio de las Figuras 6A-6H muestra que las operaciones de prensado isostático en caliente eliminaron la porosidad en las barras de aleación de níquel-titanio.

Ejemplo 4:

Dos (2) tochos de aleación de níquel-titanio de 10,16 cm (4,0 pulgadas) de diámetro (Tocho A y Tocho B) se cortaron en dos (2) tochos más pequeñas para producir un total de cuatro (4) muestras de tocho: A1, A2, B1 y B2. Las secciones se trataron respectivamente como se indica en la Tabla 8.

Tabla 8

Muestras de tochos	Tratamiento (Tocho A)
A1	Ninguno
A2	HIP: 900 °C; 103,43 MPa (15 ksi); 2 horas
B1	Ninguno
B2	HIP: 900 °C; 103,43 MPa (15 ksi); 2 horas

Después del tratamiento con presión isostática en caliente, las muestras A2 y B2 se seccionaron longitudinalmente en la línea central aproximada de las secciones para producir muestras para microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras A1 y B1 se seccionaron longitudinalmente en el estado en que se recibieron sin ningún tratamiento de prensado isostático en caliente. El tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas contiguas y los vacíos de porosidad se midieron de acuerdo con la norma ASTM E1245-03 (2008) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic. Las secciones transversales longitudinales completas se inspeccionaron utilizando SEM en modo de electrones de

retrodispersión. Los campos de SEM que contenían las tres regiones visibles más grandes de inclusiones no metálicas contiguas y la porosidad se obtuvieron con un aumento de 500x para cada muestra seccionada. Se usó un software de análisis de imágenes para medir el tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad en cada una de las tres imágenes de SEM por muestra seccionada. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9

Muestra	Dimensión de inclusión máxima (micrómetros)	Fracción máxima del área (%)	Imagen de SEM correspondiente a la dimensión de inclusión máxima
A1	68,7	1,66	Figura 7A
A2	48,5	1,85	Figura 7B
B1	69,9	1,56	Figura 7C
B2	45,2	1,59	Figura 7D

Los resultados muestran que las operaciones de prensado isostático en caliente generalmente disminuyeron los tamaños combinados y las fracciones de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad. Una comparación de las Figuras 7A y 7C con Figuras 7B y 7D, respectivamente, muestra que las operaciones de prensado isostático en caliente disminuyeron y en algunos casos eliminaron la porosidad en los lingotes de aleación de níquel-titanio.

Ejemplo 5:

Un lingote de aleación de níquel-titanio fue forjado en caliente, laminado en caliente y estirado en frío para producir una barra de 1,35 cm (0,53 pulgadas) de diámetro. La barra de aleación de níquel-titanio se prensó isostáticamente en caliente durante 2 horas a 900 °C y 103,43 MPa (15.000 psi). La barra prensada isostática caliente se seccionó longitudinalmente para producir cinco (5) secciones de muestra longitudinales para microscopía electrónica de barrido (SEM). El tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas contiguas y los vacíos de porosidad se midieron de acuerdo con la norma ASTM E1245-03 (2008) – Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic. Cada una de las cinco secciones transversales longitudinales se inspeccionó utilizando SEM en modo de retrodispersión. Los campos de SEM que contenían las tres regiones visibles más grandes de inclusiones no metálicas contiguas y la porosidad se obtuvieron a un aumento de 500x para cada sección de muestra. Se usó un software de análisis de imágenes para medir el tamaño máximo y la fracción de área de las inclusiones no metálicas y la porosidad en cada una de las tres imágenes de SEM por sección de muestra. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

Sección de muestra	Dimensión de inclusión máxima (micrómetros)	Fracción máxima del área (%)	Imagen de SEM correspondiente a la inclusión máxima
1	36,8	1,78	Figura 8A
2	34,3	1,36	Figura 8B
3	37,1	1,21	Figura 8C
4	37,7	1,60	Figura 8D
5	45,0	1,69	Figura 8E
Promedio	38,2	1,53	---

Los resultados muestran que la barra de aleación de níquel-titanio prensada isostática en caliente y estirada en frío generalmente cumplía con los requisitos de la especificación estándar ASTM F 2063-12 (dimensión de longitud máxima permitida de 39,0 micrómetros (0,0015 pulgadas) y fracción de área máxima del 2,8 %). Un estudio de las Figuras 6A-6H muestra que las operaciones de prensado isostático en caliente eliminaron la porosidad en las barras de aleación de níquel-titanio.

Esta memoria descriptiva se ha redactado con referencia a varias realizaciones no limitantes y no exhaustivas. Sin embargo, las personas con expertas en la técnica reconocerán que se pueden realizar varias sustituciones, modificaciones o combinaciones de cualquiera de las realizaciones descritas (o partes de las mismas) dentro del alcance de esta memoria descriptiva. Por lo tanto, se contempla y entiende que esta memoria descriptiva admite realizaciones adicionales no expuestas expresamente en este documento. Dichas realizaciones pueden obtenerse, por ejemplo, combinando, modificando o reorganizando cualquiera de las etapas, componentes, elementos, rasgos, aspectos, características, limitaciones y similares divulgados, de las diversas realizaciones descritas no limitantes y no exhaustivas descritas en esta memoria descriptiva.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de un producto de laminado de níquel-titanio que comprende:

- 5 el trabajo en frío de una pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio a una temperatura inferior a 500 °C, en donde la pieza de trabajo es un lingote fundido, o un tocho, una barra, una varilla, un cable, un tubo, una losa, una placa, una hoja, una lámina u otra forma de producto de laminación formado de una aleación de níquel-titanio fundido; y
- 10 el prensado isostático en caliente de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajada en frío, en donde la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio incluye al menos el 35 por ciento en peso de titanio y al menos el 45 por ciento en peso de níquel.

2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende:

- 15 el trabajo en frío de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio en una primera operación de trabajo en frío a temperatura ambiente;
- el recocido de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajada en frío;
- el trabajo en frío de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio en una segunda operación de trabajo en frío a temperatura ambiente; y
- 20 el prensado isostático en caliente de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio trabajada en frío dos veces.

3. El proceso de la reivindicación 2, que comprende además, después de la segunda operación de trabajo en frío y antes del prensado isostático en caliente, someter la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio a:

- 25 al menos una operación adicional de recocido intermedio; y
- al menos una operación de trabajo en frío adicional a temperatura ambiente.

4. El proceso de la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se recuece a una temperatura en el intervalo de 700 °C a 900 °C.

- 30 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se trabaja en frío a una temperatura inferior a 100 °C.

- 35 6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se trabaja en frío a temperatura ambiente.

7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el trabajo en frío comprende al menos una técnica de trabajo en frío seleccionada del grupo que consiste en forja, desbaste, estirado, laminado, extrusión, formación de virutas, balanceo, estampado, marcado, acuñado y combinaciones de cualquiera de ellos.

- 40 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el trabajo en frío comprende estirado en frío.

- 45 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se prensa isostáticamente en caliente (HIP) en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 700 °C a 1000 °C y una presión en el intervalo de 20,69 MPa (3000 psi) a 344,75 MPa (50.000 psi).

- 50 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se prensa isostáticamente en caliente (HIP) en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 800 °C a 1000 °C y una presión en el intervalo de 51,71 MPa (7500 psi) a 137,9 MPa (20.000 psi).

- 55 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se prensa isostáticamente en caliente (HIP) en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 800 °C a 950 °C y una presión en el intervalo de 68,95 MPa (10.000 psi) a 117,22 MPa (17.000 psi).

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se prensa isostáticamente en caliente (HIP) en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 850 °C a 900 °C y una presión en el intervalo de 82,74 MPa (12.000 psi) a 103,43 MPa (15.000 psi).

- 60 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio se prensa isostáticamente en caliente (HIP) durante al menos 2,0 horas en un horno HIP que funciona a una temperatura en el intervalo de 800 °C a 1000 °C y una presión en el intervalo de 51,71 MPa (7500 psi) a 137,9 MPa (20.000 psi).

- 65 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende el trabajo en caliente de la pieza de trabajo de aleación de níquel-titanio a una temperatura inicial de la pieza de trabajo superior o igual a

500 °C antes del trabajo en frío.

15. El proceso de la reivindicación 14, en el que el trabajo en caliente se realiza a una temperatura inicial de la pieza de trabajo en el intervalo de 600 °C a 900 °C.

5

16. El proceso de la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en el que el trabajo en caliente comprende:

forjado en caliente de un lingote de aleación de níquel-titanio a una temperatura superior o igual a 500 °C para producir un tocho de aleación de níquel-titanio; y

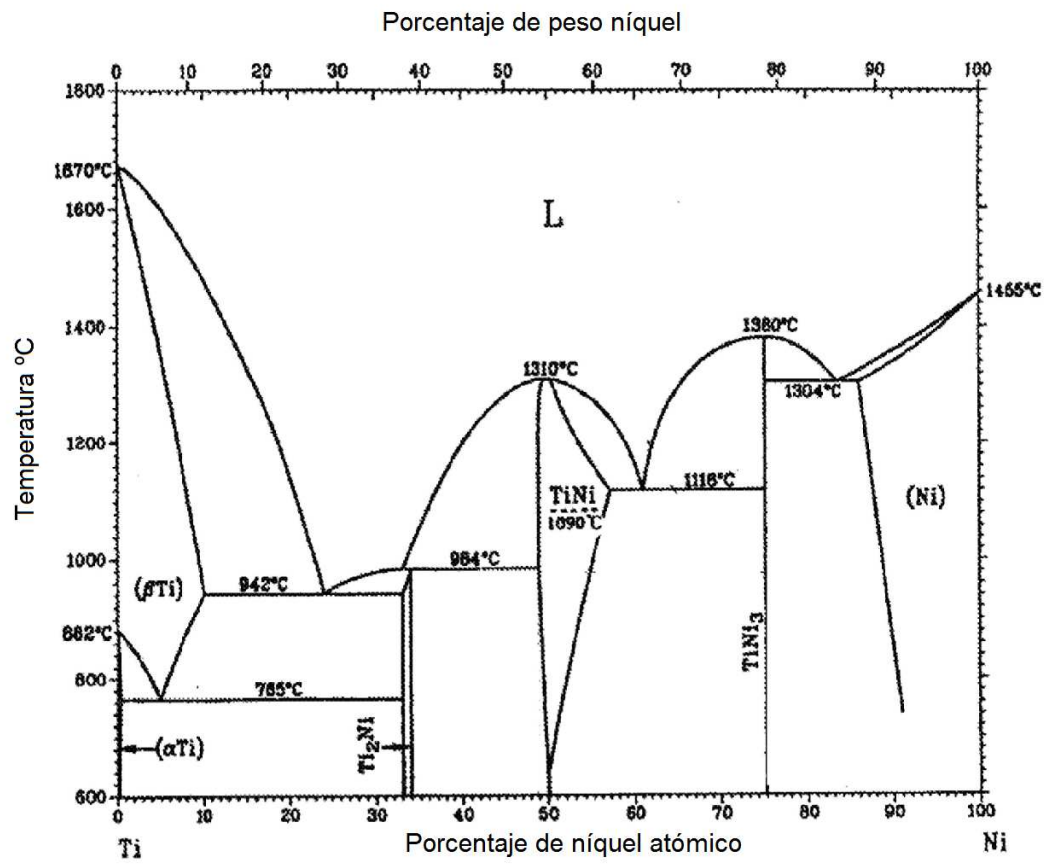
10

laminado en caliente del tocho de aleación de níquel-titanio a una temperatura superior o igual a 500 °C.

17. El proceso de la reivindicación 16, en el que el forjado en caliente y el laminado en caliente se realizan independientemente a una temperatura inicial de la pieza de trabajo en el intervalo de 600 °C a 900 °C.

15

18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso produce un producto de laminado seleccionado del grupo que consiste en un tocho, una barra, una varilla, un cable, un tubo, una losa, una placa y una lámina.



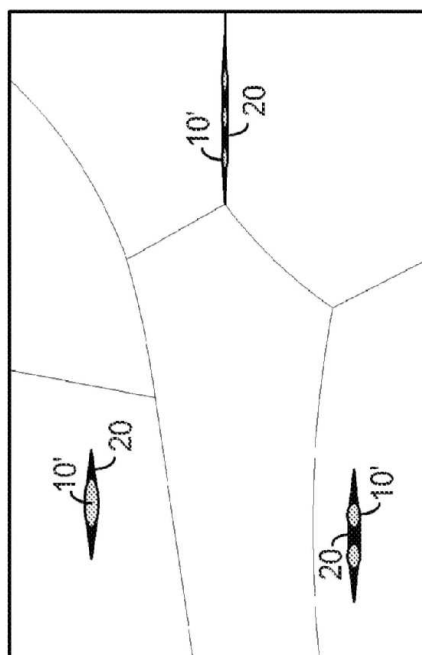


FIG. 2B

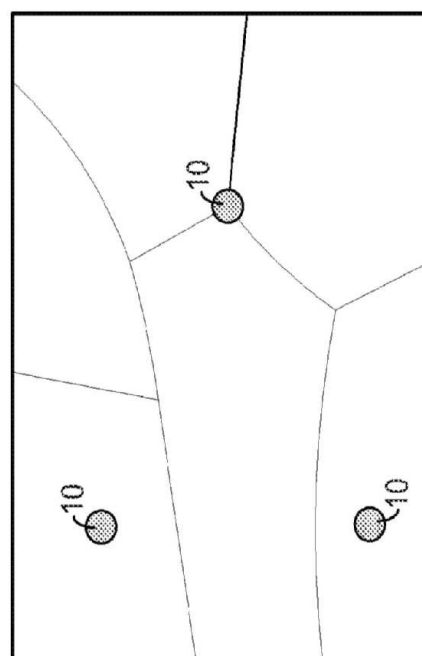


FIG. 2A

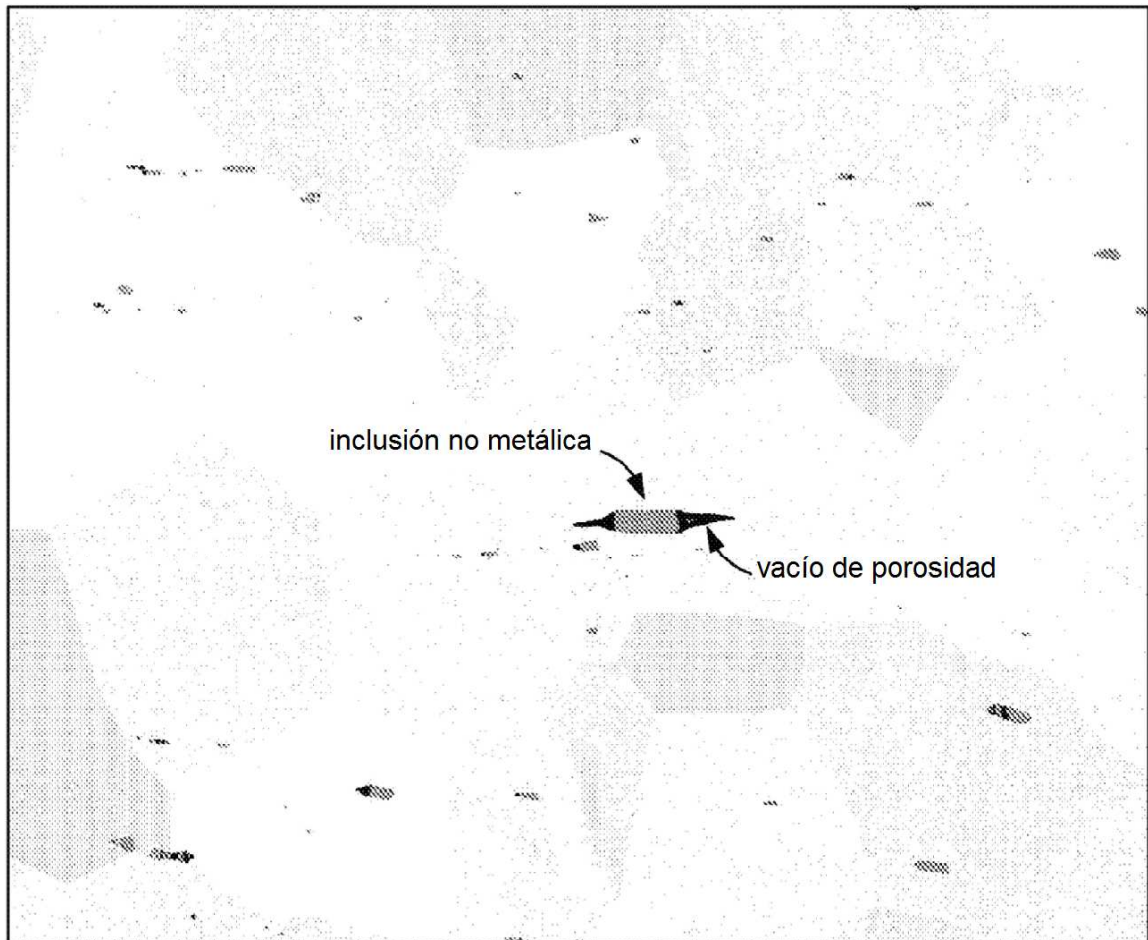


FIG. 3

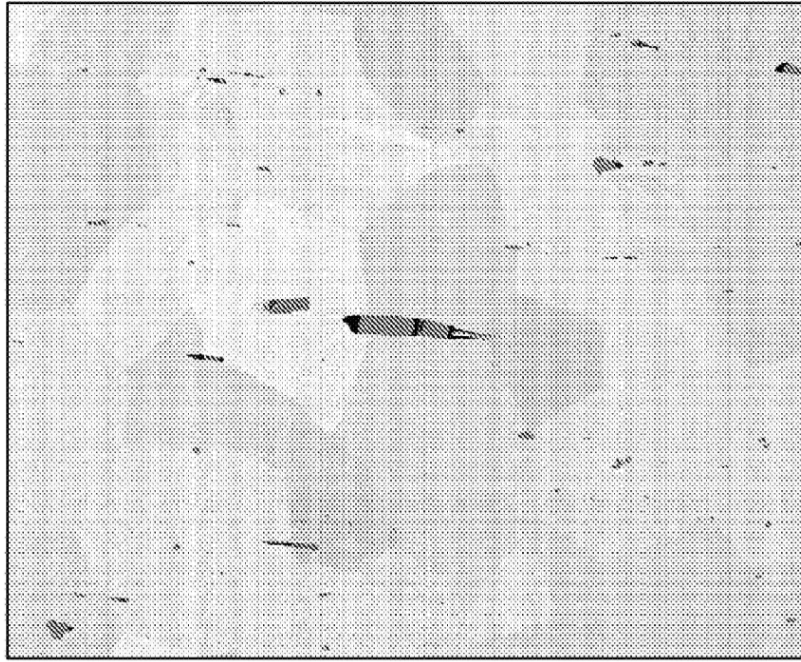


FIG. 4A

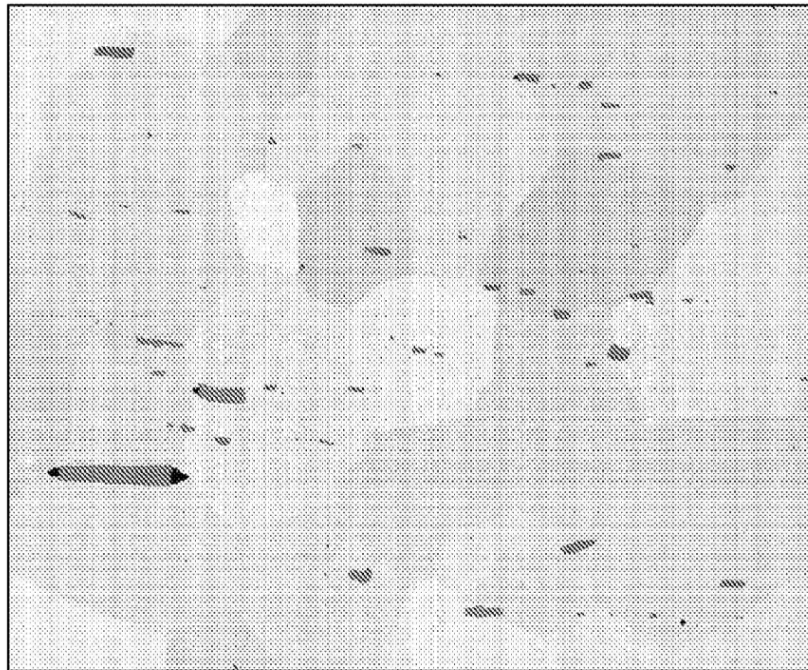


FIG. 4B

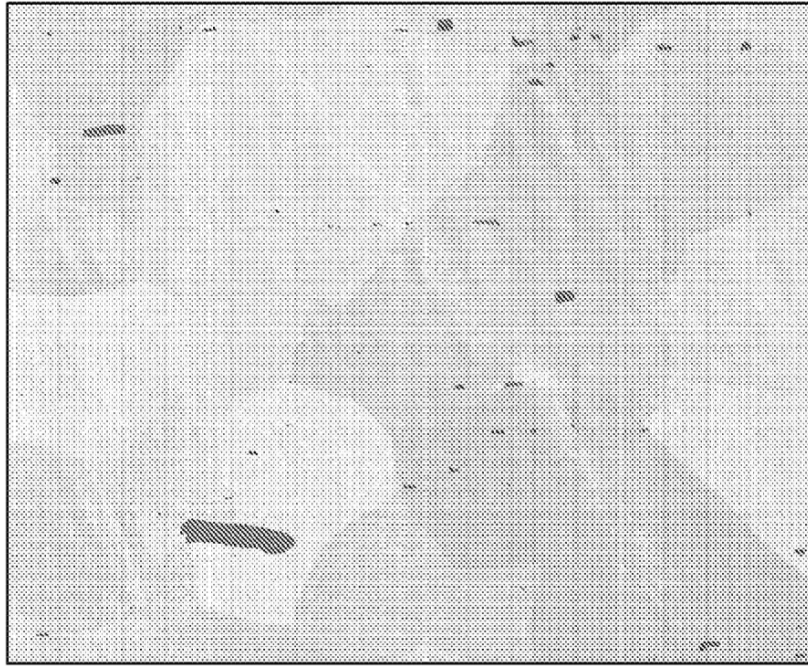


FIG. 4C

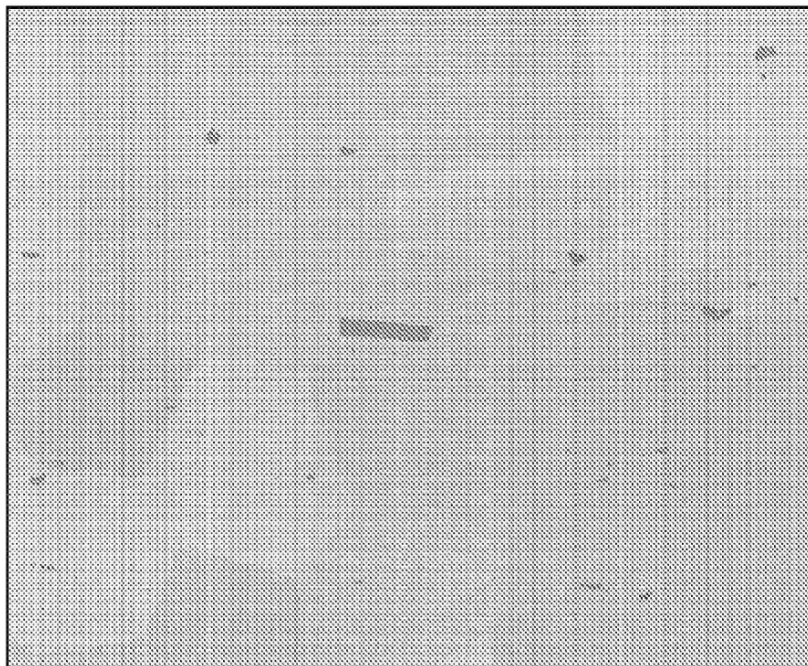


FIG. 4D

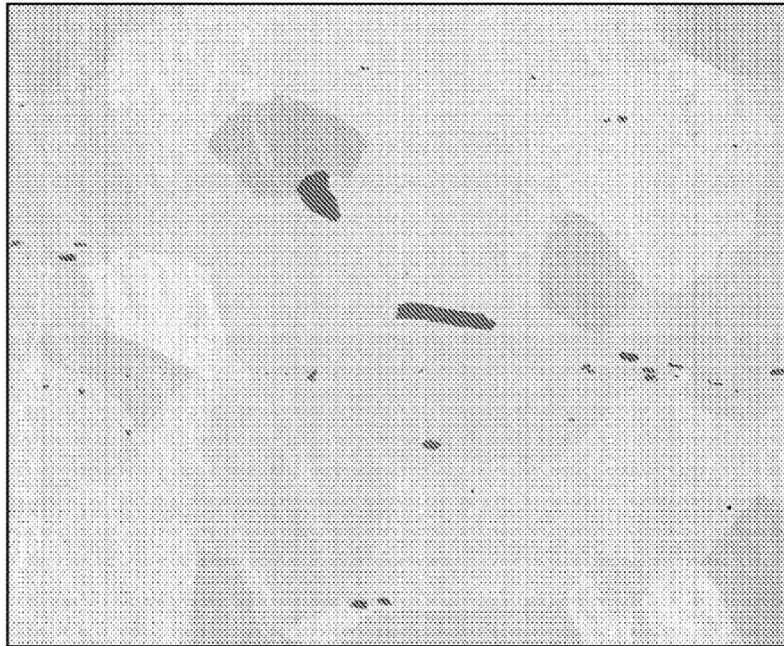


FIG. 4E

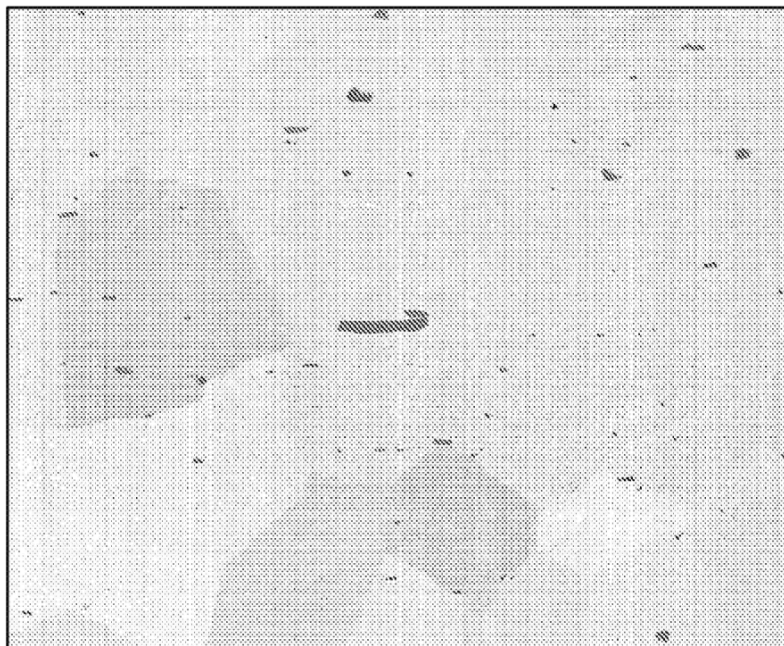


FIG. 4F

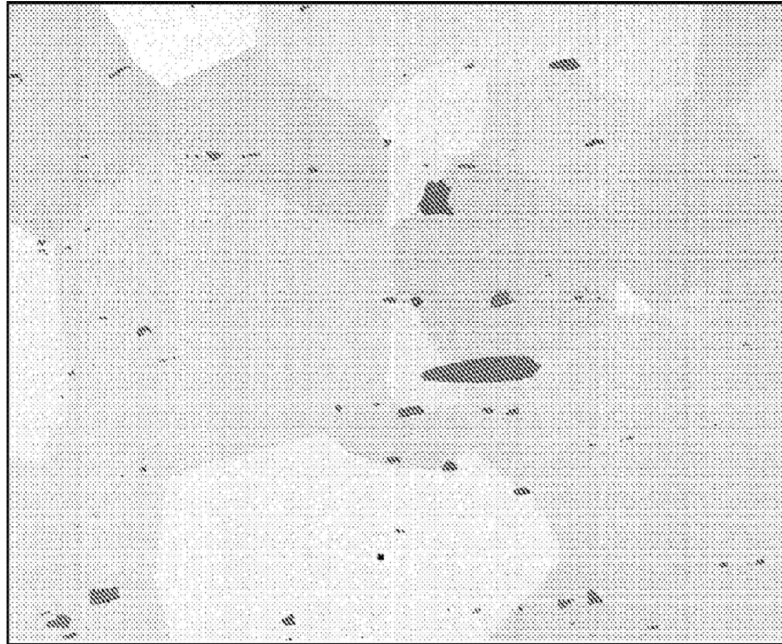


FIG. 4G



FIG. 5A

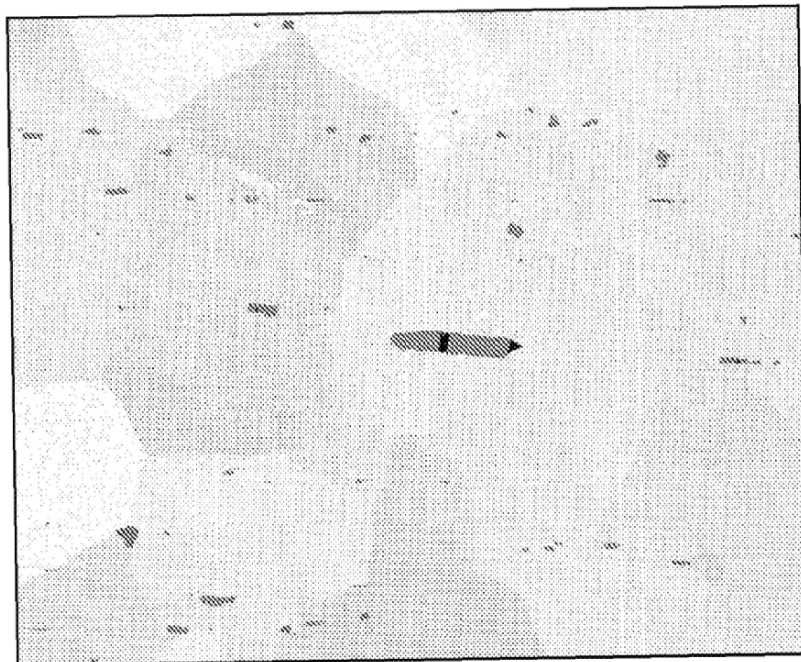


FIG. 5B

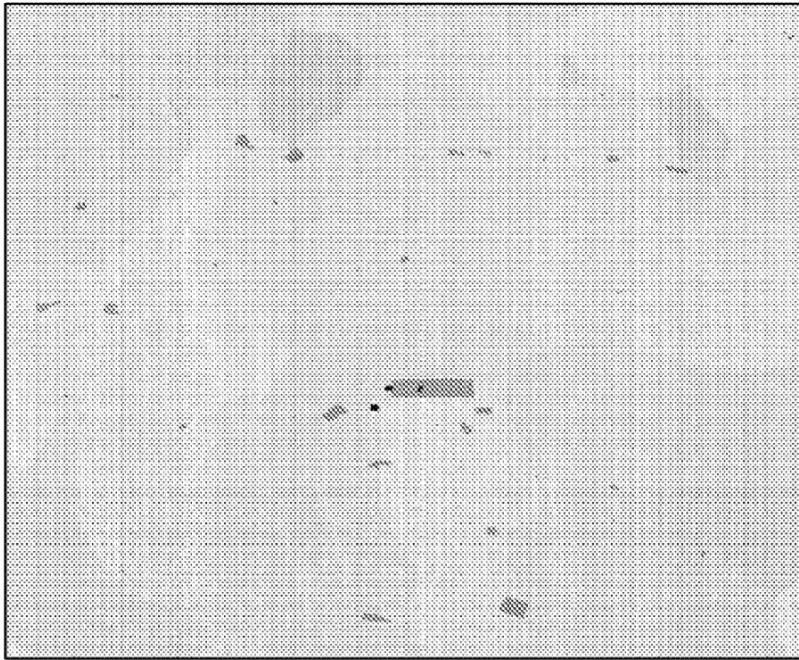


FIG. 5C

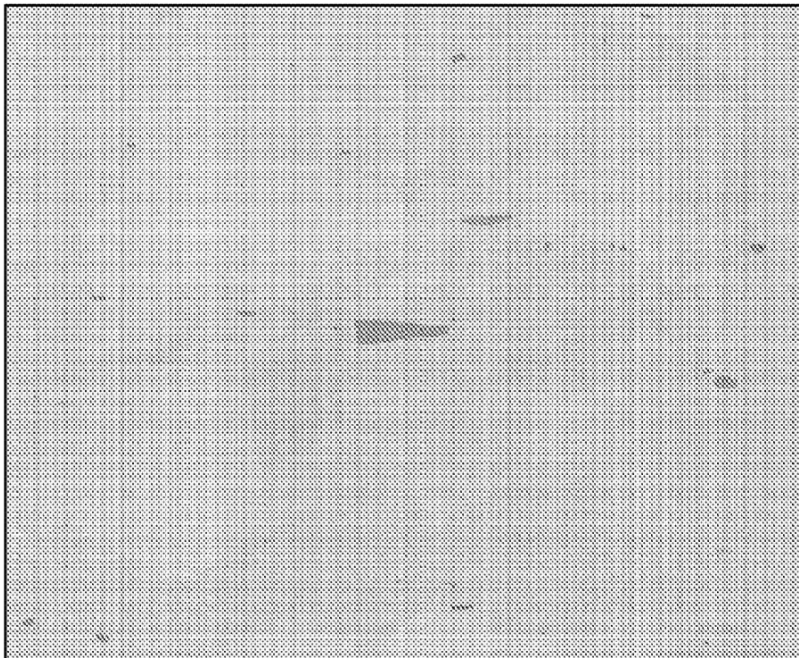


FIG. 5D

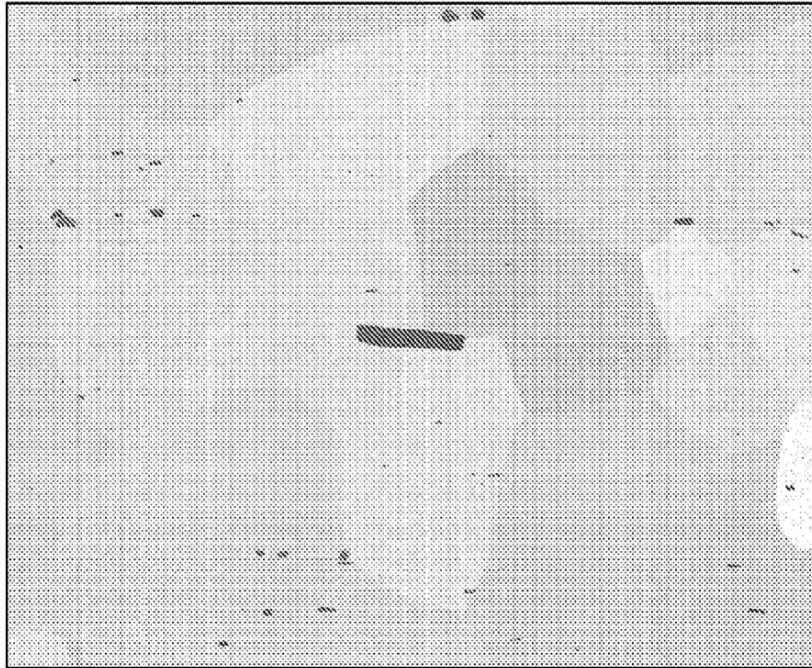


FIG. 5E

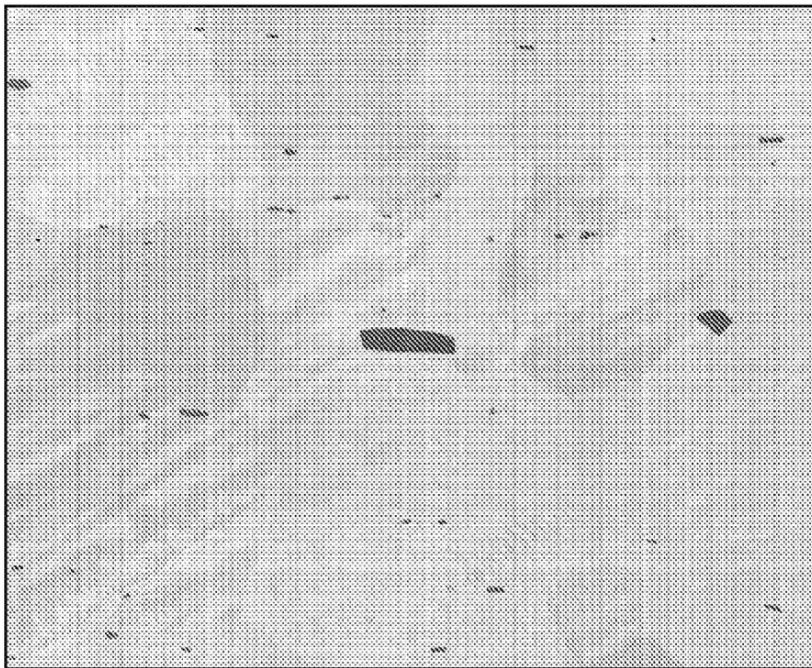


FIG. 5F

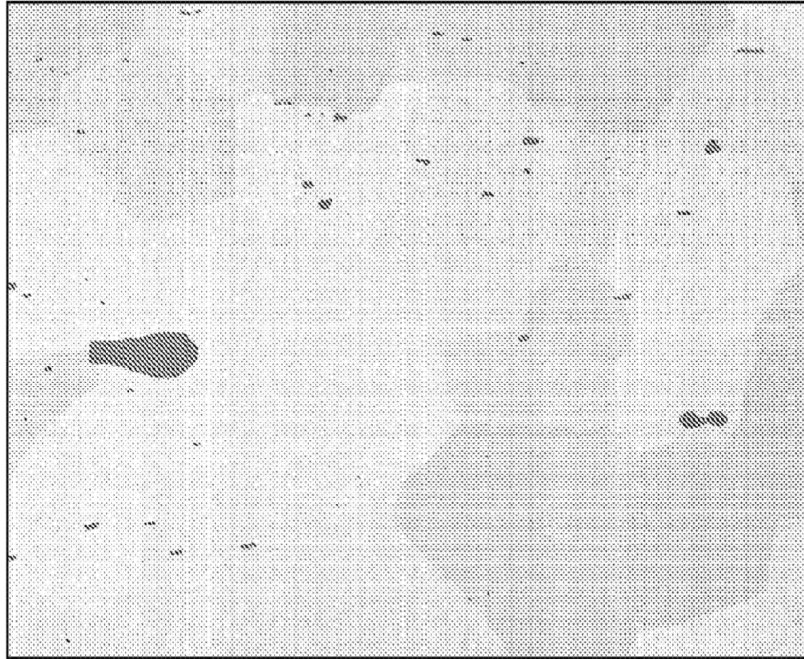


FIG. 5G

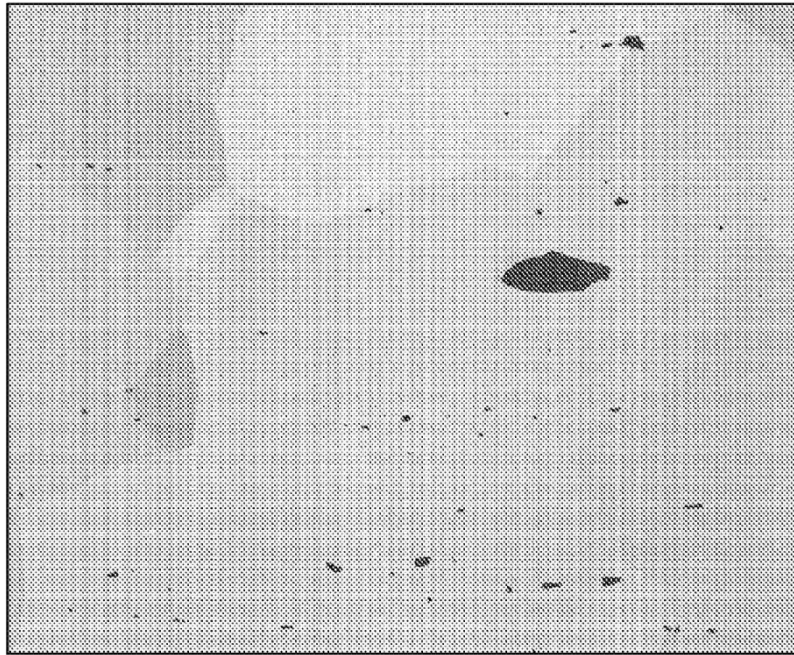


FIG. 6A

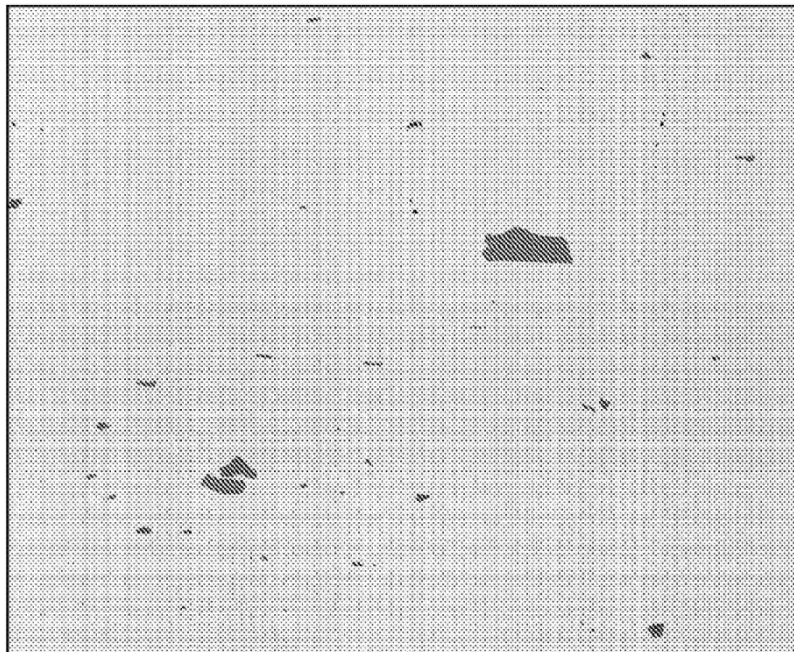


FIG. 6B

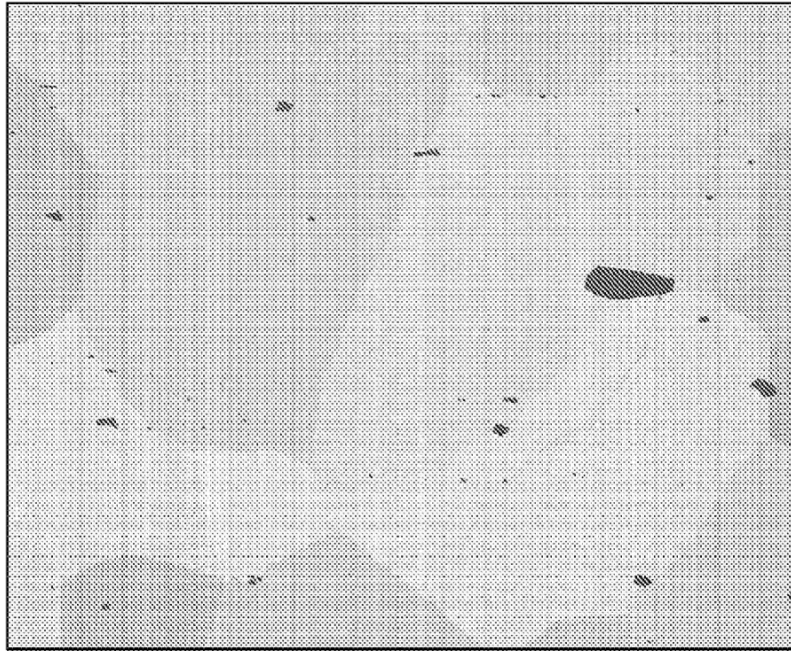


FIG. 6C

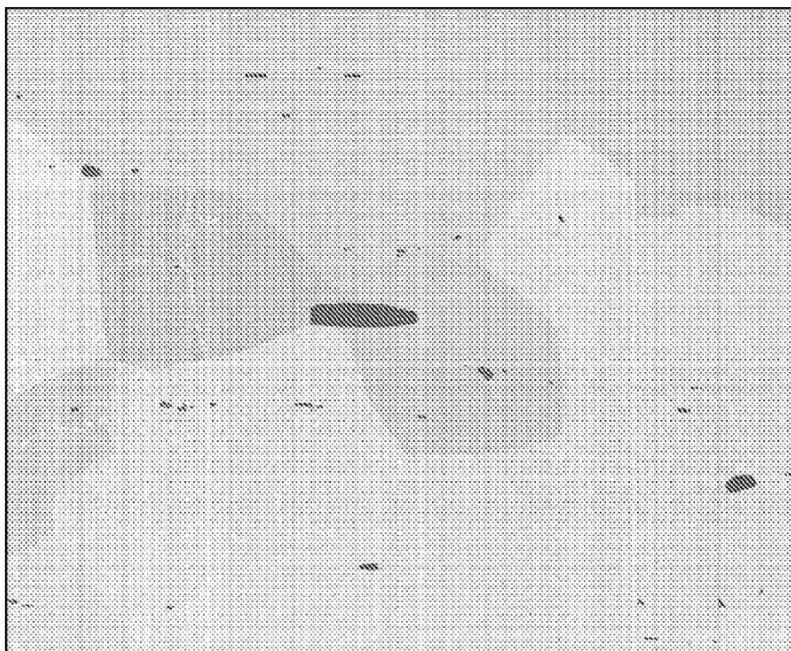


FIG. 6D

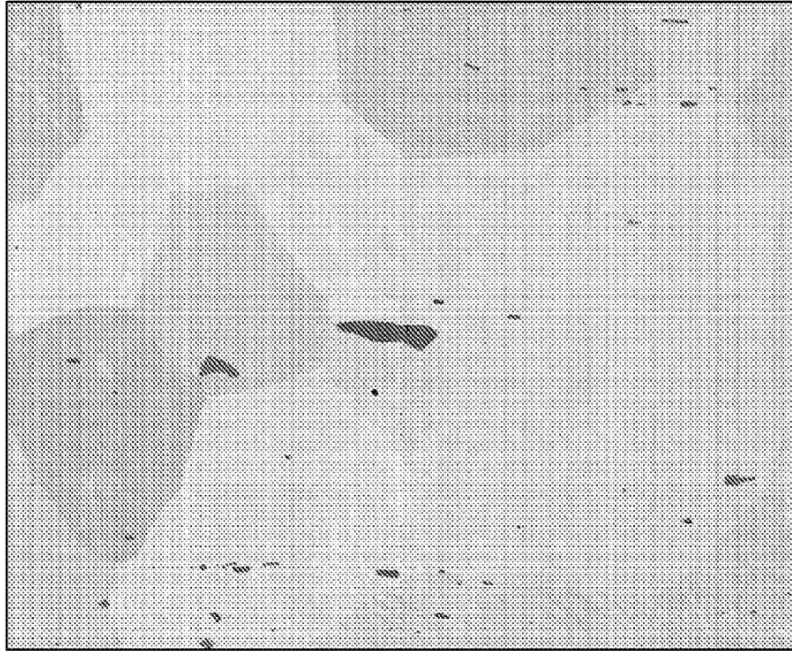


FIG. 6E

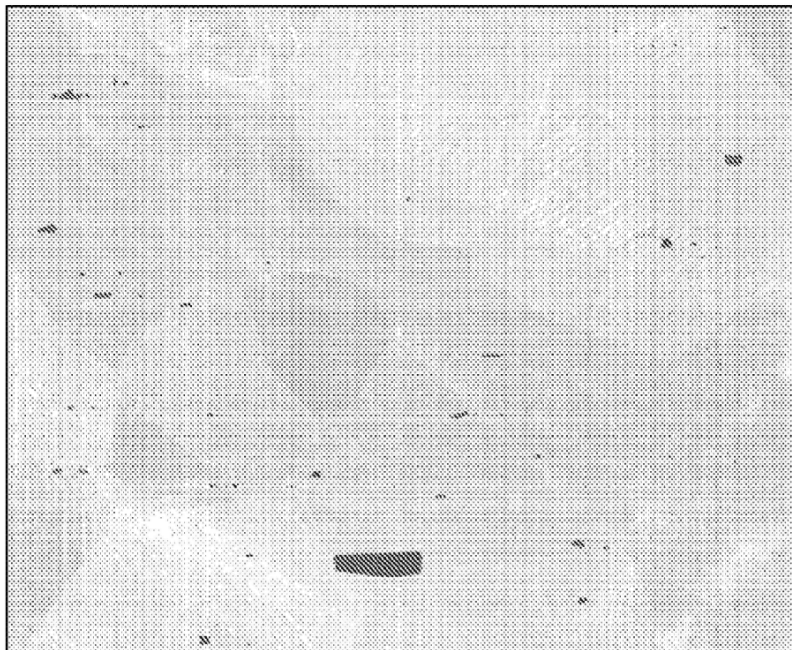


FIG. 6F

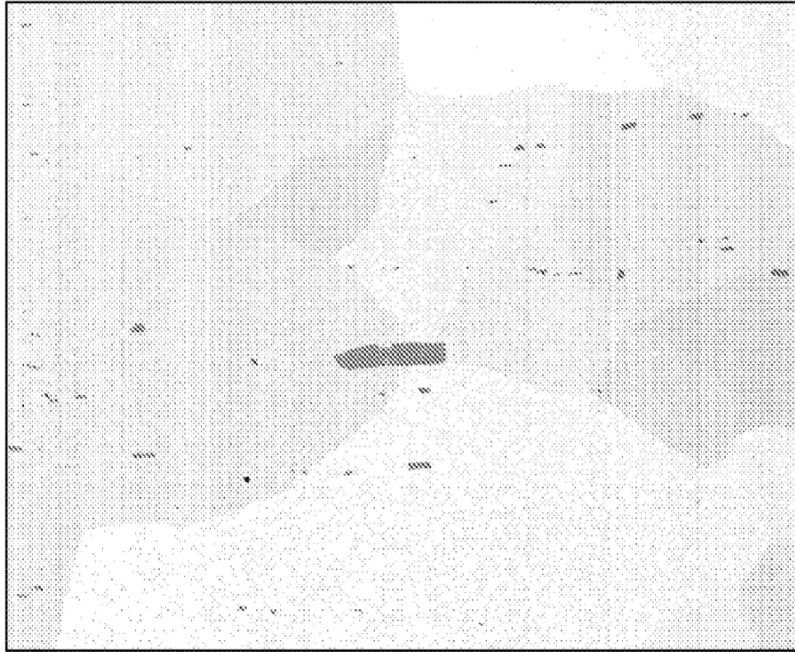


FIG. 6G

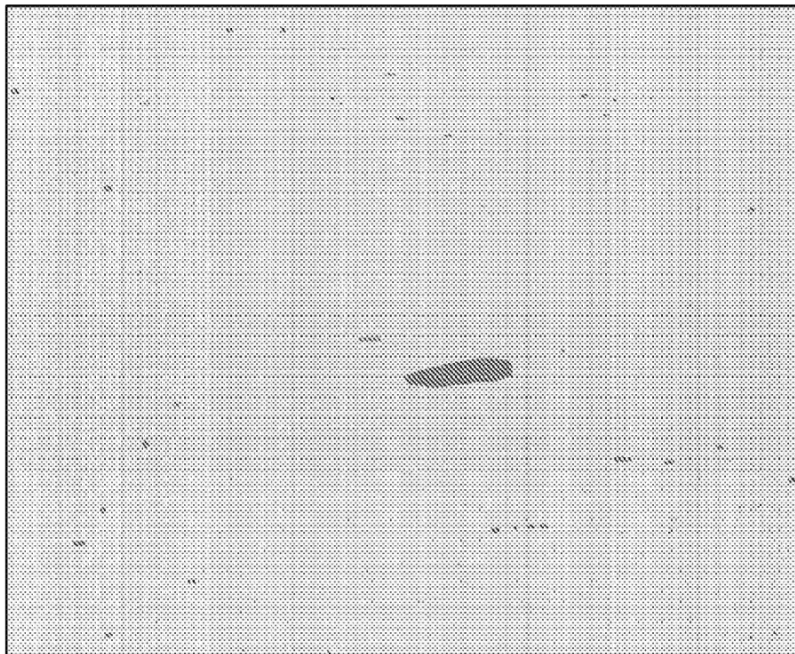


FIG. 6H



FIG. 7A

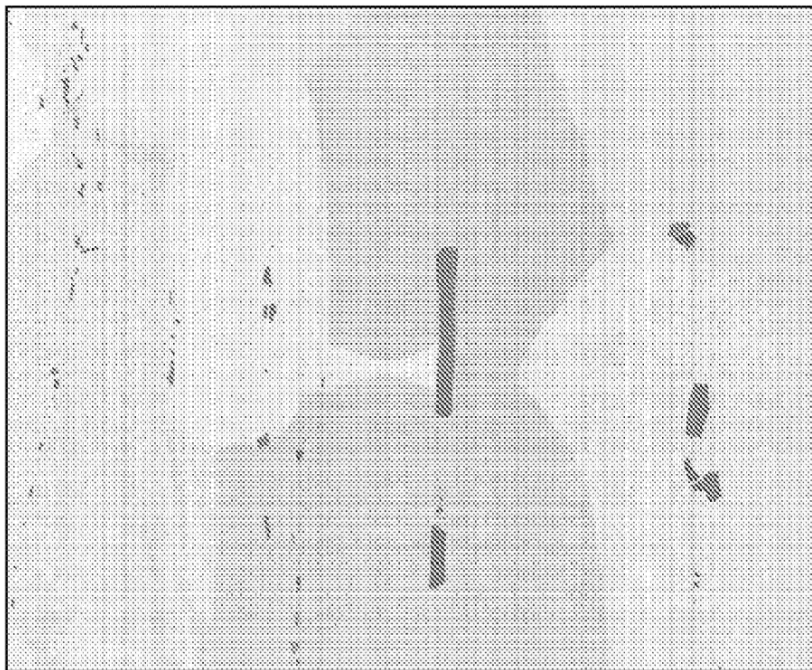


FIG. 7B

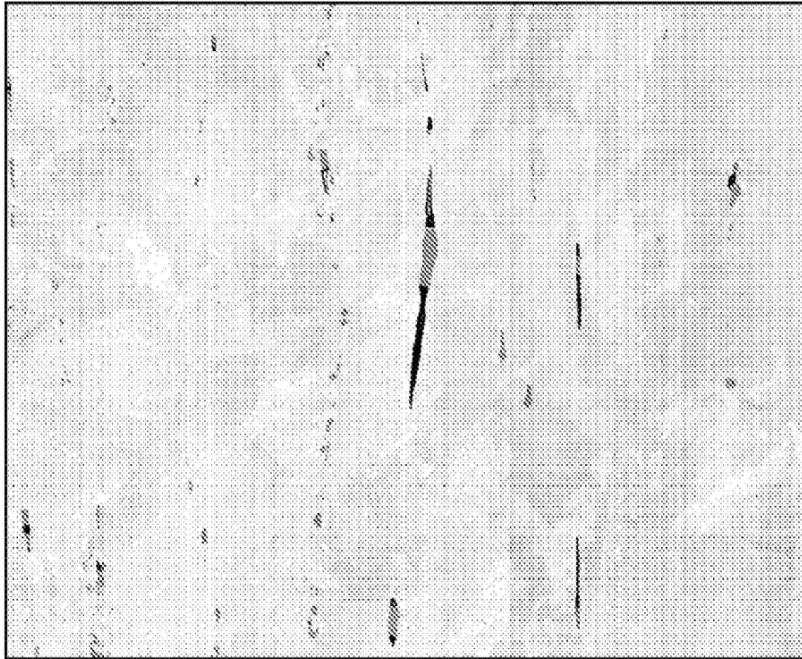


FIG. 7C



FIG. 7D

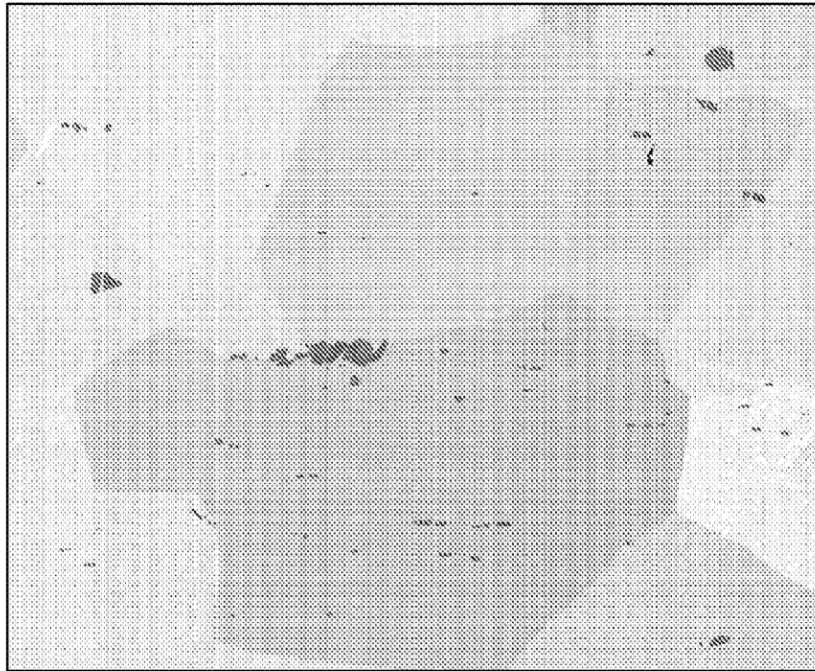


FIG. 8A

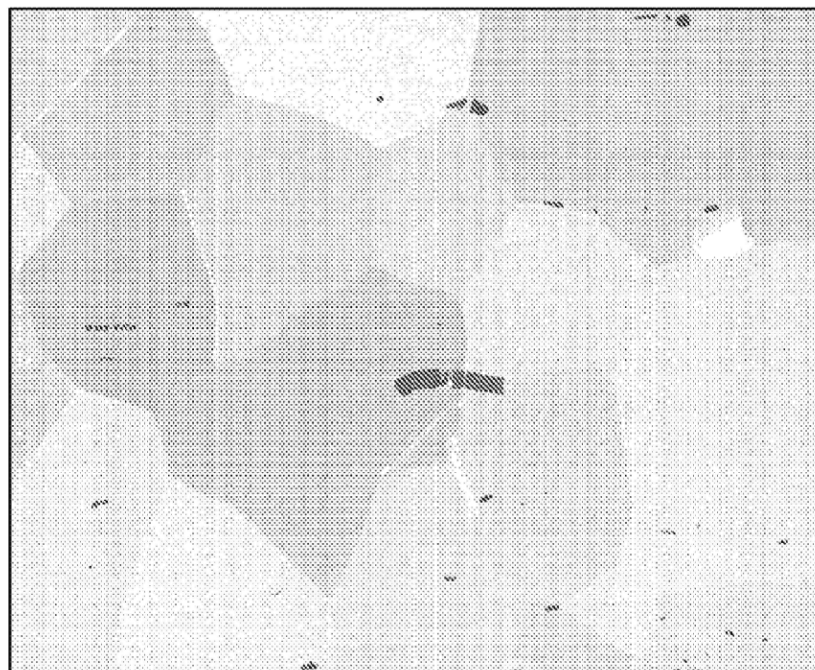


FIG. 8B

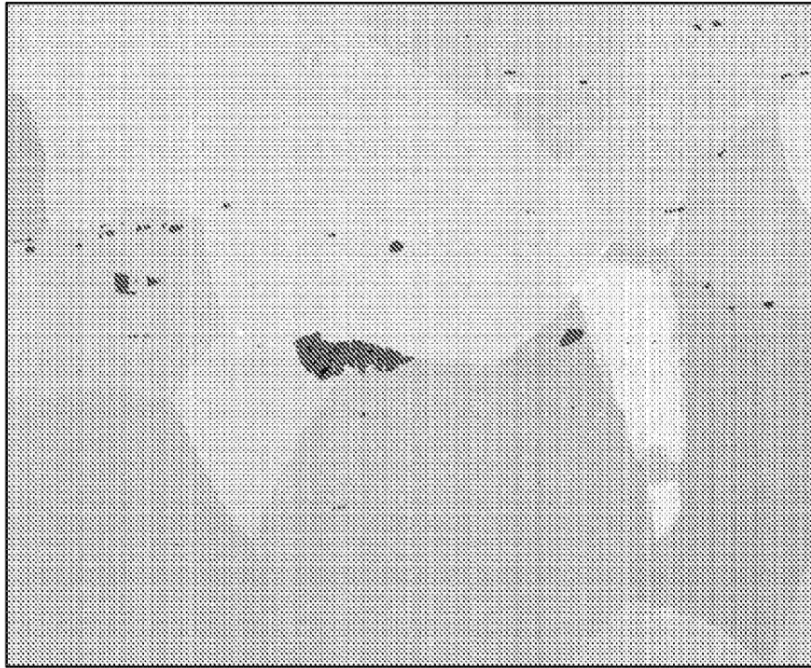


FIG. 8C

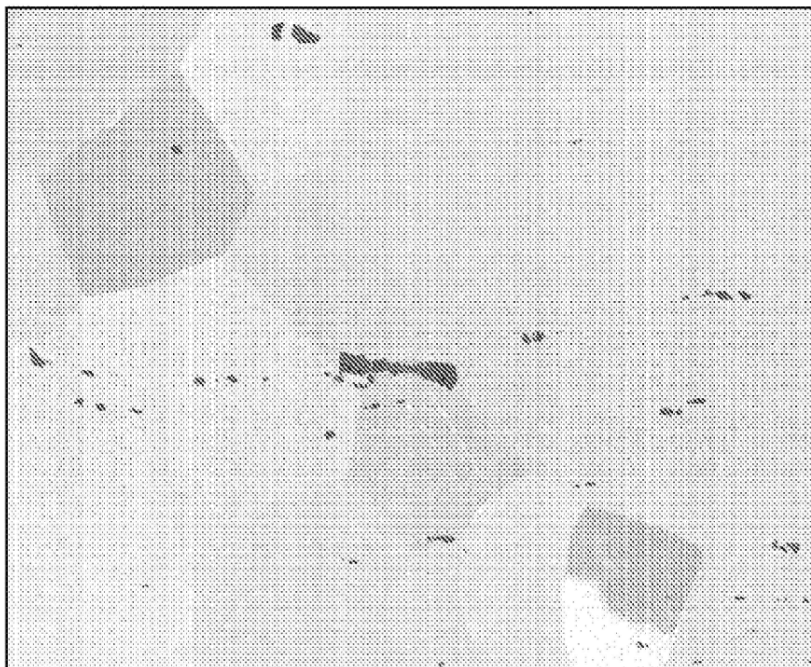


FIG. 8D

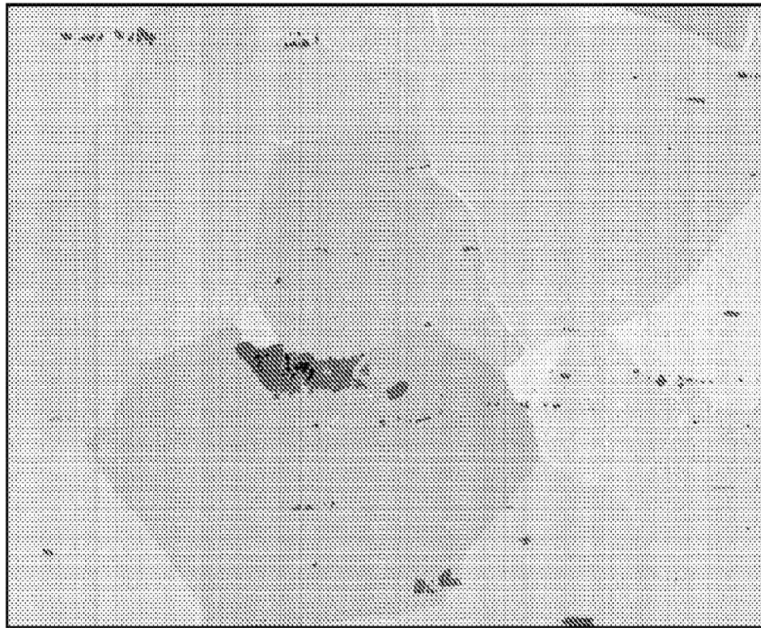


FIG. 8E