

# Aliatges amb memòria de forma i les seves aplicacions: ortodòncies, detectors d'incendis i anticonceptius

Rubén Santamarta, Jaume Pons i Eduard Cesari

Grup de Física de Materials, Departament de Física, Universitat de les Illes Balears (UIB), a/e: ruben.santamarta@uib.es

Els aliatges amb memòria de forma són uns materials amb un gran potencial per a aplicacions gràcies a l'efecte memòria de forma i a la pseudoelasticitat. Tots dos efectes estan basats en una transformació de fase d'estat sòlid anomenada *transformació martensítica*. Si l'aliatge és, a més a més, ferromagnètic, les seves possibilitats tecnològiques augmenten encara més. En aquest article s'explicaran les bases físiques dels aliatges amb memòria de forma, tot mostrant alguns dels seus exemples més espectaculars.

Shape-memory alloys show a high potential for applications because of both the shape-memory effect and their pseudoelasticity. Both effects are based on a solid-solid phase transformation called *martensitic transformation*. The technological possibilities can be notably increased if these alloys are also ferromagnetic. In this study, the basis of shape-memory alloys are explained and some interesting examples are described.

**E**ls aliatges amb memòria de forma són un clar exemple del que es coneix per *materials intel·ligents*. Els materials intel·ligents són materials força sensibles als canvis que es produeixen al seu entorn i poden reaccionar a impulsos induïts externament. Aquestes reaccions són, generalment, de tipus mecànic i es produeixen com a resposta a estímuls de tipus tèrmic, mecànic, elèctric, magnètic, etc. Però el que realment caracteritza aquests materials, i els dona un caràcter clarament funcional, és que la resposta és pronunciada i abrupta, al contrari del que passa a la majoria dels materials convencionals. A més a més, generalment, aquesta resposta només es dona per a certs valors concrets de l'estímul.

En el cas dels *aliatges amb memòria de forma convencionals*, la resposta que s'obté és de tipus mecànic, mentre que els estímuls són de tipus tèrmic i/o mecànic. En els nous *aliatges amb memòria de forma ferromagnètics* també és possible obtenir una resposta mecànica a estímuls de tipus magnètic, a part dels estímuls mecànic i tèrmic habituals. Precisament per aquesta raó aquests aliatges ferromagnètics constitueixen, actualment, un dels camps d'investigació més importants dins els materials amb memòria de forma.

La capacitat de convertir un estímulo tèrmic/mecànic/magnètic en una resposta mecànica dona a aquests materials una gran funcionalitat. És aquest l'aspecte més fascinant dels materials amb memòria de forma, ja que representen un gran potencial per a aplicacions en un ventall ample de disciplines, des de l'aeronàutica fins a la medicina. En realitat, l'efecte *memòria de forma* que els caracteritza es pot trobar en una selecció d'aliatges metàl·lics, ceràmics, polímers i

materials compostos. Malgrat això, aquí només es descriurà aquest efecte en els aliatges metàl·lics, ja que aquests representen, ara per ara, amb diferència, el nombre més elevat de treballs científics i d'aplicacions. Tant l'efecte memòria de forma que els dona el nom com la *pseudoelasticitat* són comportaments singulars d'alguns aliatges que experimenten una *transformació martensítica*. És indispensable, doncs, descriure primer els principis bàsics i els fonaments de les transformacions martensítiques, abans d'explicar els fenòmens singulars dels aliatges amb memòria de forma i les seves aplicacions.

## 1. La transformació martensítica

Originàriament, aquest terme descriu la transformació en la qual una fase cúbica centrada a les cares anomenada *austenita* es transformava en una fase tetragonal centrada al cos anomenada *martensita*, un dur constituent trobat en els acers després d'un procés de trempat. Aquest nom es va donar en honor al científic alemany Adolf Martens, que va estudiar l'efecte del trempat dels acers. Posteriorment, el terme *transformació martensítica* es va generalitzar per incloure unes altres transformacions de fase d'estat sòlid amb característiques semblants però que tenen lloc en altres tipus de materials, com ara metalls purs, aliatges no fèrrics, minerals i compostos inorgànics. Actualment, es considera que la transformació martensítica és una transformació d'estat sòlid displaciva i no difusiva, on els àtoms es mouen cooperativament, i que normalment va acompanyada d'esforços de cisalla que deformen la xarxa homogèniament i donen lloc a un canvi d'estructura cristal·lina, així com al corresponent canvi de volum associat.

El fet de ser una transformació displaciva i no difusiva implica que la nova fase es constitueix mitjançant petits desplaçaments coordinats dels àtoms, on els desplaçaments relatius entre àtoms veïns són més petits que la distància interatòmica original. Això vol dir que dos àtoms adjacents continuaran essent veïns després de la transformació, i conservaran, així, la composició i l'ordre atòmic de la fase inicial. Malgrat que la variació de la posició relativa dels àtoms és molt petita, el moviment coordinat de tots els àtoms dona lloc a canvis de volum i deformacions macroscòpiques importants, com es veurà posteriorment. A més a més, el fet que la transformació martensítica sigui no difusiva implica que aquesta es pot obtenir de manera quasi instantània a temperatures molt baixes, on els moviments difusius dels àtoms són menyspreables.

Com a transformació de primer ordre, la transformació martensítica duu associat un canvi d'entalpia. Però a diferència d'altres casos de transformacions de fases més comunes, com ara la fusió i l'evaporació, aquesta no es desenvolupa a una temperatura d'equilibri fixa, sinó a un interval finit de temperatures durant el qual hi ha una coexistència de les dues fases: l'austenita (o *fase matriu*) i la martensita. La transformació martensítica (o *transformació directa*) s'indueix en refredar la fase austenita (estable a alta temperatura), i consisteix en l'aparició de la fase martensita (estable a baixa temperatura). La temperatura a la qual comença el procés es coneix per  $M_s$  (de l'anglès *martensite start*), mentre que  $M_f$  (*martensite finish*) és la temperatura a la qual acaba la transformació. Si estem a una temperatura on el material està totalment en martensita ( $T < M_f$ ), podem induir el que coneixem per *transformació inversa* o *retransformació*, mitjançant un escalfament del material. De manera anàloga a l'anterior, la formació de l'austenita començarà a una temperatura  $A_s$  (*austenite start*) i acabarà a una temperatura  $A_f$  (*austenite finish*). A més a més, la transformació presenta una *histèresi tèrmica*, és a dir, les transformacions directa i inversa no tenen lloc a la mateixa temperatura. Quan aquesta histèresi tèrmica és petita (des d'uns pocs graus fins a unes poques desenes de graus), la transformació és termoelàstica, cosa que és d'importància notable per l'efecte memòria de forma i la pseudoelasticitat. Aquestes propietats tèrmiques de la transformació es poden veure en la figura 1, on es representa el percentatge de martensita respecte al total de material transformable segons la temperatura per a un cicle de refredament i un d'escalfament.

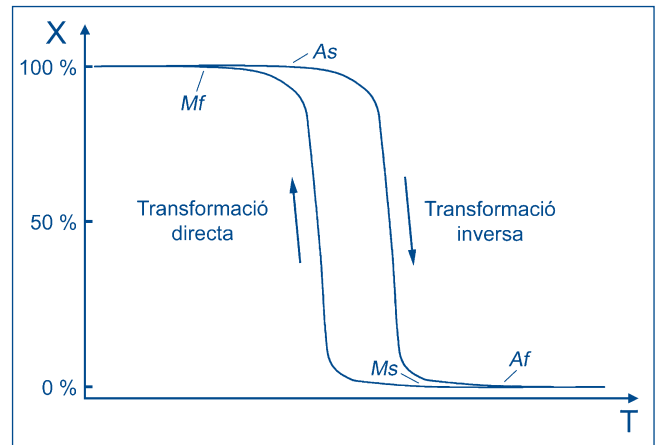


FIGURA 1. Gràfica esquemàtica que mostra la fracció de martensita formada respecte al total de material transformable segons la temperatura. En la gràfica es pot apreciar la histèresi tèrmica de la transformació martensítica, així com la posició de les temperatures de transformació.

La transformació martensítica es produeix mitjançant un procés de nucleació heterogènia i un creixement posterior de la fase prèviament nucleada, on les interfases estan constituïdes pel que es coneix per *pla d'hàbit*, un pla comú i macroscòpicament invariant que avança amb la transformació. A més a més, la zona que envolta la regió transformada també es veu sotmesa a un elevat camp d'esforços, suficient per a promoure deformació plàstica. Si aquesta deformació plàstica és gran, com en el cas dels acers trempats, la transformació martensítica serà no termoelàstica i, aleshores, la deformació plàstica i les dislocacions associades bloquejaran les interfases, la qual cosa dificultarà notablement la transformació inversa. D'altra banda, si la deformació plàstica induïda és molt petita, la

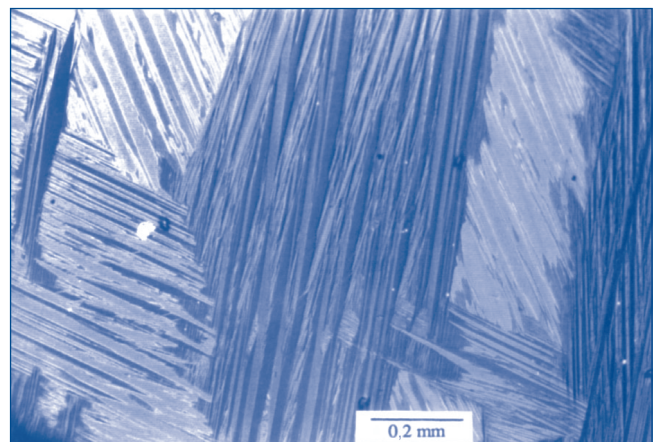


FIGURA 2. Fotografia presa amb un microscopi òptic on es pot veure la forma d'agulles de la martensita així com l'autoacomodació de les seves variants (les bandes alternatives de diferents tonalitats de grisos) en un aliatge de Cu-Zn-Al.

transformació serà termoelàstica i reversible, encara que amb una certa histèresi. En qualsevol cas, el sistema intenta reduir l'energia de la deformació associada a la cisalla sobre el pla d'hàbit i al canvi de volum amb mecanismes, com la forma d'agulles, típics dels dominis de martensita (figura 2). Tot i així, hi ha un emmagatzematge d'energia elàstica al voltant de la regió transformada que, finalment, és la que controla la transformació. Precisament, és aquesta energia elàstica la responsable que, per produir i completar la transformació, sigui necessari un sobrefredament per sota de la temperatura d'equilibri  $T_0$ .

Una de les propietats cristal·logràfiques més importants de la transformació, pel que fa als efectes que es veuran a la secció següent, és que la fase estable a temperatures altes (austenita o fase matriu) té més simetria que la fase estable a temperatures baixes (martensita). Així, per exemple, l'austenita normalment és una estructura cúbica, mentre que la martensita és tetragonal, ortoròmbica, monoclínic..., segons l'aliatge. Aquesta diferència de simetria entre les fases cristal·logràfiques implica que diverses orientacions, o *variants*, de la martensita siguin compatibles amb una de sola de la fase matriu. Per exemple, podem imaginar una cel·la cristal·logràfica en 2D d'un material ideal en la fase austenítica que experimenta una transformació martensítica (figura 3).

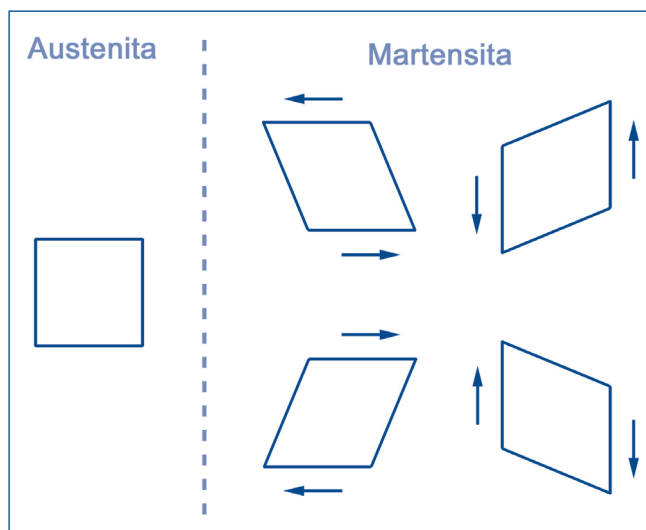


FIGURA 3. Exemple de relacions entre orientacions cristal·logràfiques de l'austenita (quadrat) i la martensita (paral·lelograms) en un cas ideal en 2D. Les fletxes indiquen l'esforç de cisalla que promourien cada una de les orientacions particulars de la martensita.

A partir d'una única orientació de la cel·la original, i segons quina és la direcció de l'esforç de cisalla associat, és possible obtenir fins a quatre orientacions diferents de la cel·la cristal·logràfica de la martensita. Aquesta equivalència dóna lloc a una altra opció per reduir l'energia de deformació típica de les transformacions martensítiques coneguda per *autoacomodació*. En el cas de la transformació induïda per temperatura, sense aplicar cap esforç extern, la menor simetria de la martensita resulta en la formació de diferents variants, cada una amb el seu propi canvi de forma associat. Com que les diferents variants tenen relacions de macles entre si, variants adjacents sovint desenvolupen canvis de forma oposats, i formen el que es coneix per *grup de variants autoacomodades*. *A priori* totes les orientacions tenen la mateixa energia lliure, que vol dir, a efectes pràctics, que totes les variants martensítiques tenen la mateixa probabilitat de formar-se. Per tant, en baixar la temperatura per produir la transformació d'austenita a martensita, el canvi de forma macroscòpic del nostre material serà inapreciable, ja que variants adjacents tendeixen a compensar les seves deformacions. El resultat és similar a la ziga-zaga del cos d'un acordió, com es pot observar en la figura 2. La possibilitat de formar diferents variants i el mecanisme d'autoacomodació són típics de les transformacions martensítiques i són els responsables principals dels comportaments característics dels aliatges amb memòria de forma, com veurem en la secció següent.

Per últim, cal notar que no tots els aliatges amb transformació martensítica ofereixen un comportament òptim per obtenir l'efecte memòria de forma i la pseudoelasticitat. Des del punt de vista funcional i tecnològic és molt desitjable que la transformació sigui termoelàstica; aquesta condició, com hem dit abans, no és satisfeta a la transformació martensítica que experimenten, per exemple, els acers i, per tant, aquests aliatges no mostren els efectes de memòria de forma i pseudoelasticitat. La força impulsora de la transformació martensítica termoelàstica és petita i, per tant, la interfase és molt mòbil sota refredaments o escalfaments. A més a més, la transformació és totalment reversible, en el sentit que la martensita, a més de tornar a la fase matriu, ho fa a la seva orientació original. La transformació en aquest grup d'aliatges es desenvolupa mentre la temperatura disminueix i, en cas que el refredament s'aturi i es mantengui el material a temperatura constant, el procés també s'interromp (es diu que la transformació és *atèrmica*). Per tant, la transformació només depèn de la temperatura a la qual l'aliatge es refreda, sense que es

tingui en compte el temps que romangui a aquesta temperatura. De manera anàloga, la transformació inversa només avança mentre existeixi escalfament. Dins aquest grup d'aliatges es troben els sistemes més populars entre els aliatges amb memòria de forma: Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Au-Cd... Tots aquests sistemes han estat força estudiats i caracteritzats perquè experimenten els fenòmens singulars dels aliatges amb memòria de forma que s'expliquen a continuació.

## 2. Memòria de forma i altres propietats de la transformació martensítica

La transformació martensítica que hem descrit en l'apartat anterior té associats diversos efectes específics, alguns amb un gran potencial per a aplicacions pràctiques. Aquí en desta-

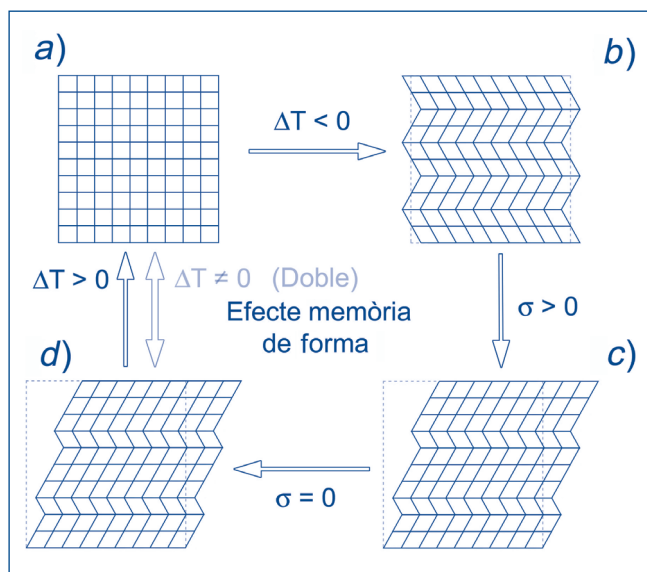


FIGURA 4. Esquema de l'efecte memòria de forma (fletxes negres) i del doble efecte memòria de forma (fletxes grises). En la situació inicial el material està en austenita (a). En refredar-lo sense esforç es forma una martensita autoacomodada, i es conserva així la forma macroscòpica inicial (b). Una vegada en martensita, l'aplicació d'un esforç extern pot deformar notablement el material (c), fins i tot després d'haver deixat d'aplicar l'esforç (d). En aquesta situació, un simple escalfament farà recuperar la forma original del material, mecanisme que es coneix per *efecte memòria de forma*. Després d'un procés d'entrenament, el material podria recuperar espontàniament, amb un escalfament o refredament, tant la seva forma original (a) com la de la martensita deformada (d), respectivament. En aquest cas, el mecanisme es coneix per *doble efecte memòria de forma*.

carem els tres efectes més coneguts i importants: l'efecte memòria de forma (simple), la pseudoelasticitat i el doble efecte memòria de forma.

### 2.1. Efecte memòria de forma simple

L'efecte memòria de forma (o efecte memòria de forma simple) és la propietat per la qual un material pot deformar-se mitjançant un esforç aplicat (aparentment, de manera plàstica) i recuperar posteriorment la seva forma original només amb un simple escalfament. En el cas de les transformacions martensítics termoelàstiques el funcionament d'aquest efecte es pot descriure detalladament de la manera següent (figura 4):

1. Imaginem, per simplificar, que tenim un aliatge monocristal·lí en la seva fase matriu ( $T > A_f$ ) amb una forma macroscòpica determinada (figura 4a). Primer es refreda el material fins a una temperatura inferior a  $M_f$ , per induir completament la transformació directa. Si no s'aplica cap esforç extern, la martensita es formarà amb variants autoacomodants per minimitzar l'energia de deformació, com ja s'ha comentat en l'apartat anterior. Com a conseqüència d'això, la forma macroscòpica de l'aliatge no canviarà en aquesta part del procés (figura 4b), a excepció d'un petit relleu superficial visible només amb el microscopi (figura 2).
2. Una vegada que tot el material estigui en martensita, s'aplicarà un esforç, de manera que l'aliatge es deformi macroscòpicament (figura 4c). La deformació aconseguida en aquesta part es deu, principalment, a la reorientació de les diferents variants de martensita formades durant el refredament. Aquesta reorientació és possible gràcies a la gran mobilitat de les interfases entre variants i es realitza de manera que les variants amb deformacions intrínseques al llarg de la direcció i el sentit de l'esforç (o el més proper possible) creixen a costa de les altres, «acomodant» així l'esforç aplicat. Eventualment, si l'esforç és suficientment gran i s'aplica en la direcció adequada, es pot arribar a aconseguir una martensita monovariant, és a dir, que tot el material estigui en una única variant de la fase martensítica, amb el màxim de deformació possible en aquella direcció particular. En cas de refredar amb una força externa aplicada, s'induiran majoritàriament les variants amb deformació intrínseca en la direcció de la força aplicada, fet que seria equivalent a passar directament de la figura 4a a la figura 4c.

3. A continuació es deixa d'aplicar l'esforç extern, per la qual cosa queda el material en martensita, però amb la mateixa deformació induïda de l'apartat anterior (figura 4d). Estrictament, una petita part de la deformació aconseguida es pot recuperar a causa de la relaxació elàstica de la martensita, així com de la reacomodació d'algunes de les seves variants. Per simplificar, aquesta petita relaxació no s'ha dibuixat en la figura 4d.
4. Finalment, l'aliatge recupera la seva forma original mitjançant un escalfament per damunt d' $A_f$  (figura 4a). La deformació anterior, obtinguda després de l'esforç extern, desapareixerà completament, ja que cada una de les variants de martensita es retransforma en l'única orientació de la fase matriu original, i es recupera així la forma original del material. Durant la recuperació de la forma, el material pot fer una força molt gran, que és de gran utilitat per a moltes aplicacions.

## 2.2. Pseudoelasticitat

Encara que de moment només hem vist que la transformació martensítica es pot induir mitjançant canvis de temperatura, també és possible aconseguir-la mitjançant l'aplicació d'un esforç extern sobre un aliatge que estigui en austenita ( $T > A_f$ ). En aquest cas, la transformació martensítica és la mateixa que la tractada en la secció anterior, amb la diferència principal que, induint la transformació mitjançant un esforç extern, només apareixeran les variants amb un canvi de forma intrínsec en la direcció de l'esforç aplicat, i es produirà una deformació macroscòpica notable (fins a un 10 % en monocristalls). La recuperació total d'aquesta deformació, en deixar d'aplicar l'esforç, té lloc mitjançant la transformació martensítica inversa, i és el que es coneix per *pseudoelasticitat*, tan important com l'efecte memòria de forma, vist en l'apartat anterior.

En aplicar un esforç extern a un aliatge que estigui totalment en la seva fase matriu, primer començarà a deformar-se elàsticament, fins a arribar a un valor de l'esforç a partir del qual s'inicia la transformació (l'*esforç crític*,  $\sigma^{p \rightarrow m}$ ), com mostra la figura 5a. Si es continua aplicant la força externa, s'obindrà una gran deformació sense gairebé variar el valor de l'esforç; aquesta deformació està associada a la transformació martensítica. El que passa realment en aquest tipus de transformació

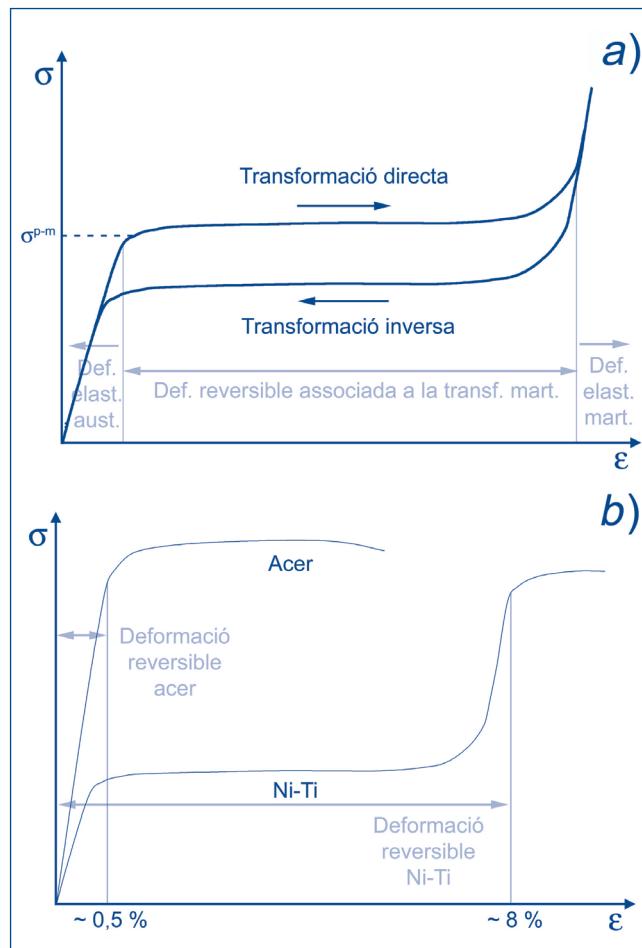


Figura 5. a) Cicle pseudoelàstic d'un aliatge que experimenta la transformació martensítica completa abans d'induir deformació plàstica (no representada a la figura). També s'indica quins mecanismes de deformació predominen en cada un dels trams de la gràfica. b) Representació de la gràfica esforç-deformació de l'acer i d'un aliatge pseudoelàstic (Ni-Ti), tot indicant l'el·longació reversible.

és que l'esforç extern aporta l'energia necessària perquè la transformació martensítica tingui lloc per damunt de la temperatura de transformació induïda tèrmicament ( $M_s$ ). Una vegada completada la transformació i/o la reorientació de les variants de martensita, l'augment posterior de l'esforç extern produirà la deformació elàstica de la martensita, que és una deformació reversible addicional (figura 5a).

Si no s'arriba a esforços on es produeixi deformació plàstica, tota la deformació obtinguda fins a aquest punt serà reversible. Així doncs, en retirar la força externa, tindrà lloc la transformació inversa, també amb una certa histèresi respecte a la transformació directa, com ja passava en el cas de la transformació induïda tèrmicament (figura 1). Malgrat que la trans-

formació s'indueixi estrictament de manera mecànica, la temperatura també té un paper molt important, ja que l'esforç crític  $\sigma^{p \rightarrow m}$  creix amb la temperatura. Per exemple, si la temperatura de treball és molt lluny de  $M_s$ , es podrien necessitar esforços tan grans que induirien a la deformació plàstica i/o a la fractura de l'aliatge abans d'arribar a la nucleació de la martensita. D'altra banda, si la temperatura no és prou alta (només lleugerament per damunt de  $M_s$ ), podria donar-se el cas que la martensita induïda per esforç no es retransformi en relaxar l'esforç extern a causa de la histèresi, amb la qual cosa quedaria el material deformat. Si més no, sempre podríem recuperar aquesta deformació escalfant el material per induir l'efecte memòria simple.

La diferència principal del comportament mecànic dels aliatges convencionals respecte dels pseudoelàstics en aplicar un esforç extern és que, mentre que la deformació recuperable dels primers està per sota del 0,5 %, els segons arriben a un ordre de magnitud més elevat. La figura 5b mostra un exemple de les diferències en la gràfica esforç-deformació d'un acer comú i del Ni-Ti, l'aliatge amb memòria de forma més emprat actualment. Aquesta deformació recuperable tan gran respecte als aliatges convencionals ha fet que, de vegades, aquest efecte es conegui per *superelasticitat*. La nomenclatura, però, és incorrecta, ja que en un material elàstic només hi ha una deformació reversible de la xarxa cristal·lina, mentre que en el cas de la pseudoelasticitat també hi ha involucrada una transformació de fase d'estat sòlid.

### 2.3. Doble efecte memòria de forma

S'ha vist en l'apartat 2.1 que un aliatge amb memòria de forma pot recuperar la forma macroscòpica que tenia la fase matriu amb un simple escalfament. Generalment, aquest efecte no funciona en el sentit invers, és a dir, en refredar una altra vegada el material, aquest no torna de manera espontània a la forma que es va induir quan estava en la fase martensítica. Si el nostre aliatge pot recuperar automàticament part de la deformació residual que tenia en martensita, a part de tornar a la seva forma original en escalfar des de la fase de baixa temperatura, direm que el nostre material experimenta el *doble efecte memòria de forma* (figura 4).

Al contrari de l'efecte de memòria simple, el doble efecte memòria de forma no és espontani, sinó que l'aliatge s'ha de

sotmetre, prèviament, a un procediment d'*entrenament* (o *educació*). Els processos d'entrenament per obtenir aquest efecte més utilitzats a la pràctica són els que no impliquen difusió atòmica. D'aquests, els tres més comuns són els següents:

1. Entrenament mitjançant l'efecte memòria de forma simple. Consisteix a repetir successivament cicles en els quals es deforma el material en martensita i s'escalfa a temperatures per damunt d' $A_f$ .
2. Entrenament mitjançant la transformació induïda per esforç. Es realitzen cicles successius de transformació induïda per esforç, partint de temperatures més elevades que  $A_f$  (cicles pseudoelàstics).
3. Entrenament mitjançant *ciclatge termomecànic*. Aquest mètode és, en realitat, una combinació dels dos anteriors. Consisteix a aplicar un esforç extern constant, no tan gran que indueixi la martensita mitjançant esforç, i es cicla tèrmicament la mostra fins que la transformació i la retransformació tinguin lloc de manera completa.

En realitat, tots els procediments anteriors consisteixen en la repetició successiva de la transformació martensítica. Això introdueix i ordena defectes cristal·lins en la matriu que afavoreixen la nucleació de les variants de martensita adequades perquè la fase de baixa temperatura tingui la forma que s'ha induït repetidament. Posteriorment, en refredar sense cap esforç extern, aquests defectes promouen de manera espontània la creació d'aquestes variants en detriment de la resta d'orientacions alternatives que cristal·logràficament també són compatibles, i fan que el material adopti de manera automàtica la forma macroscòpica de baixa temperatura.

## 3. Aliatges amb memòria de forma ferromagnètics

Com ja s'ha comentat prèviament, aquests nous aliatges constitueixen actualment una sòlida línia d'investigació, gràcies a les possibilitats inèdites que permeten la interacció entre les dues transformacions de fase en aquests sòlids: la transformació martensítica i la transformació ferromagnètica.

Els materials ferromagnètics són aquells que tenen la capacitat de desenvolupar una imantació no nul·la en presència d'un

camp magnètic extern i conservar-ne una part en absència d'aquest. Si un aliatge amb transformació martensítica també és ferromagnètic, pot experimentar funcionalitats addicionals respecte dels materials amb memòria de forma convencional. La més important de totes és la possibilitat d'induir la transformació martensítica termoelàstica i el reordenament de les variants mitjançant l'aplicació d'un camp magnètic extern. Així mateix, aquests aliatges també conserven la possibilitat d'induir la transformació amb canvis de temperatura i/o l'aplicació d'esforços, com en els materials amb memòria de forma convencionals, i per tant, de mostrar els efectes descrits en la secció anterior. Per beneficiar-se d'un camp magnètic que indueixi els efectes ja descrits, la transformació martensítica ha de tenir lloc, preferentment, des d'una austenita que presenti l'ordre ferromagnètic. Això significa que la temperatura de Curie de l'aliatge ha d'ésser superior a les temperatures de la transformació martensítica o, com a màxim, igual, fet que produiria una transformació des d'una austenita paramagnètica a una martensita ferromagnètica.

En el cas dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, és possible induir canvis de forma amb un camp magnètic extern mitjançant mecanismes diferents. Com a tots els ferromagnètics, la magnetització espontània de l'aliatge pot fer rotacions respecte a la xarxa del cristall sota l'acció d'un camp magnètic, i promoure així deformacions elàstiques (*magnetostricció*). A diferència de l'efecte memòria de forma i la pseudoelasticitat, en aquest procés no hi ha cap transformació de fase involucrada. Les deformacions magnetostrictives assolides en aplicar un camp extern, però, són molt petites; fins i tot el Teferol-D, el material magnetostrictiu més efectiu actualment, no arriba a deformacions del 0,2 %. Les deformacions degudes exclusivament a la magnetostricció són encara molt més petites en els aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, amb valors per sota del 0,01 %. Malgrat això, els aliatges ferromagnètics que també presenten transformació martensítica tenen dos mecanismes addicionals per produir deformacions molt més grans:

1. El primer mecanisme és la inducció de la transformació martensítica mitjançant un camp magnètic extern. En aquest cas, el camp magnètic fa la funció de l'esforç mecànic i promou la transformació directa. Per a promoure la transformació d'aquesta manera és indispensable que l'austenita tingui una baixa energia d'anisotropia magnètica. Així, el camp extern primer farà que hi hagi rotació de la magnetització al llarg de la seva direcció, i induirà així una petita de-

formació (magnetostricció ordinària). Després, si la magnetització de saturació de la martensita és més gran que la de l'austenita, el camp magnètic també pot crear una força motriu que indueixi el canvi estructural, fet que promourà una deformació addicional i de valor més gran que la produïda amb la magnetostricció ordinària. En teoria, aquesta possibilitat permetria obtenir valors de deformació iguals als obtinguts mitjançant un esforç extern. Malgrat això, per induir la transformació martensítica es necessiten camps molt grans i estar molt a prop de la temperatura d'inici de la transformació sense camp magnètic aplicat ( $M_s$ ). Això fa que, a la pràctica, no sigui un mètode tan viable com la inducció de la transformació mitjançant temperatura o esforç.

2. El segon mètode és el que dona lloc a allò que coneixem pròpiament per *efecte memòria de forma magnètic*, que ofereix grans avantatges des del punt de vista pràctic. En aquest cas, l'efecte del camp magnètic no és induir la transformació, sinó reorientar les variants presents a la martensita, i obtenir així valors de deformacions molt elevats (de prop de les produïdes en els aliatges amb memòria de forma convencionals). Malgrat la similitud en el nom de l'efecte, cal notar que aquí no hi ha una transformació de fase implicada en el procés, com en el cas de l'efecte memòria de forma convencional. A més a més, la deformació obtinguda d'aquesta manera no és reversible espontàniament, ja que quan deixem d'aplicar el camp magnètic, la deformació produïda no es recupera (a excepció d'una petita part de relaxació).

L'efecte del camp magnètic a la reordenació de les variants de martensita, que promou l'efecte memòria de forma magnètic,

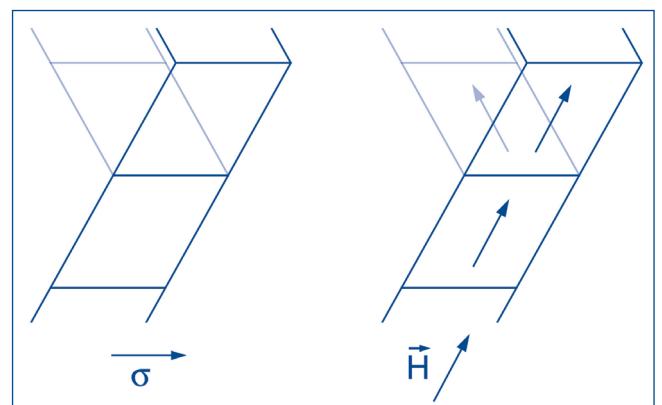


FIGURA 6. Esquema de l'equivalència en la reorientació de variants entre l'aplicació d'esforços a una estructura de martensita autoacomodada (esquerra) i l'aplicació d'un camp magnètic a una martensita ferromagnètica també autoacomodada (dreta).

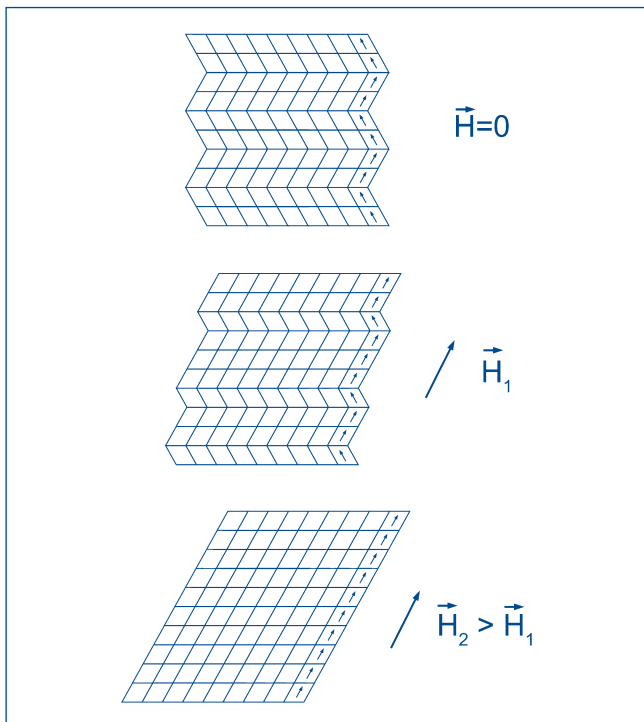


FIGURA 7. Reorientació de les variants d'una martensita ferromagnètica en aplicar un camp magnètic creixent. Aquest mecanisme es coneix per *efecte memòria de forma magnètic*.

es pot considerar equivalent a la deformació produïda per un esforç mecànic aplicat (figura 6).

En el cas d'un aliatge amb memòria de forma convencional en fase martensítica, l'aplicació d'un esforç mecànic quan la transformació martensítica ja s'ha produït provoca el creixement de les variants que afavoreixen la deformació al llarg de l'esforç extern. En el cas dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics, l'aplicació d'un camp magnètic promou el creixement de les variants amb la magnetització propera a la direcció del camp magnètic (és a dir, amb l'*eix fàcil*<sup>1</sup> proper a la direcció del camp), com es mostra en la figura 7.

Per tant, des del punt de vista formal, es pot considerar que tant l'energia mecànica com la magnetomecànica tenen una contribució equivalent a l'energia lliure.

Encara que pot semblar que qualsevol aliatge ferromagnètic amb una transformació martensítica pot experimentar l'efecte memòria de forma ferromagnètic, en realitat és necessari

que es donin unes certes condicions. En primer lloc, és imprescindible tenir una alta mobilitat de les interfases entre variants de martensita, ja que són aquests plans els que es desplacen en aplicar el camp magnètic per produir el creixement o la disminució de les variants de martensita. A més a més, també és necessari que la martensita tingui una gran anisotropia magnètica, de manera que la magnetització espontània estigui confinada al llarg de l'eix fàcil. D'aquesta manera es força la rotació de la xarxa cristal·lina fins que el seu eix fàcil estigui alineat amb el camp magnètic extern (orientació de les variants) abans de promoure la rotació de la magnetització respecte a la xarxa a cada una de les variants individuals (magnetostricció). Aquesta, doncs, és la condició essencial per desenvolupar les forces motores que promouen la reordenació de variants quan la mobilitat de les interfases entre macles és suficientment petita. Val a dir que no tots els aliatges ferromagnètics que tenen una transformació martensítica, però, compleixen aquestes condicions.

I quins són els avantatges principals dels materials amb memòria de forma magnètic? És clar que són necessaris en ocasions on no hi ha possibilitat d'aplicar un esforç mecànic, o que només es pot fer servir un camp magnètic per induir la transformació martensítica. Però, a més a més, l'ús del camp magnètic permet superar un dels grans inconvenients dels aliatges amb memòria de forma convencional: la possibilitat de treballar només a freqüències baixes (entorn dels Hz, com a màxim). Aquest inconvenient es deriva, bàsicament, de les dificultats pràctiques per fer variar ràpidament la temperatura del material, especialment en refredar, d'especial importància si el material que transforma té una massa considerable. El problema encara es fa més evident si es compara amb la freqüència de resposta dels materials magnetostrictius convencionals, que és al voltant de  $10^2$  Hz. Ara bé, aquests darrers només poden donar lloc a deformacions molt petites, com s'ha comentat anteriorment. D'altra banda, el control magnètic dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics permet arribar a respostes tan ràpides com els dels materials magnetostrictius i obtenir deformacions semblants a les dels aliatges amb memòria de forma convencionals (~ 10 %). Per això, el descobriment d'aquestes grans deformacions induïdes magnèticament, associades a la reorientació de variants de martensita, i les seves excepcionals possibilitats addicionals, han desencadenat un gran interès pels aliatges de memòria de forma ferromagnètics. No és impensable, doncs, que aquests nous aliatges puguin canviar, en un futur molt proper,

1. L'*eix fàcil* és la direcció cristal·logràfica al llarg de la qual el moment magnètic intern s'alinea de manera espontània.



el panorama actual de les aplicacions dels aliatges amb memòria de forma, que es descriu a continuació.

## 4. Aplicacions dels aliatges amb memòria de forma

Segurament, l'aspecte més fascinant dels aliatges amb memòria de forma no és cap dels efectes singulars associats a la transformació martensítica vistos en els apartats anteriors, sinó les possibilitats pràctiques que ofereixen aquests aliatges. Unes propietats aparentment senzilles, com les que s'han descrit, han estat capaces d'estimular d'una manera sorprenent la capacitat creadora de moltíssima gent. Com a demostració d'aquest fet, només cal dir que es calcula que unes deu mil patents o utilitats estan basades en els aliatges amb memòria de forma, encara que, evidentment, no totes aquestes patents han tingut una gran sortida comercial. Seria del tot impossible mostrar, en unes poques línies, el gran ventall d'aplicacions que ens ofereixen aquests materials, o ni tan sols oferir una visió detallada dels nombrosos camps on es poden fer servir els aliatges amb memòria de forma. Un simple exemple són les utilitats anomenades en el títol d'aquest treball, aparentment sense cap relació entre si, però que estan basades en aquests aliatges, com es veurà a continuació. Així doncs, en aquesta secció, només es descriuran algunes aplicacions comercials de diferents àrees, com també algunes que ara mateix només són prototips, tot esperant estimular també la capacitat creadora del lector i convidar-lo a fer els seus propis dissenys.

### 4.1. Aplicacions basades en l'efecte memòria de forma

La primera aplicació basada en l'efecte memòria que es va realitzar a gran escala estava integrada als famosos avions F14, fabricats al començament dels anys setanta, i consistia en l'ús d'una peça de Ni-Ti, en forma de tub, per fer la unió de dos tubs hidràulics. La idea de la peça en qüestió és que el seu radi, quan està en austenita, sigui menor que el diàmetre exterior dels tubs que es volen unir ( $\varnothing_{\text{tub}}$ ). Posteriorment, la unió es refreda fins que tot l'aliatge estigui en martensita i s'expandeix mecànicament fins a un radi major

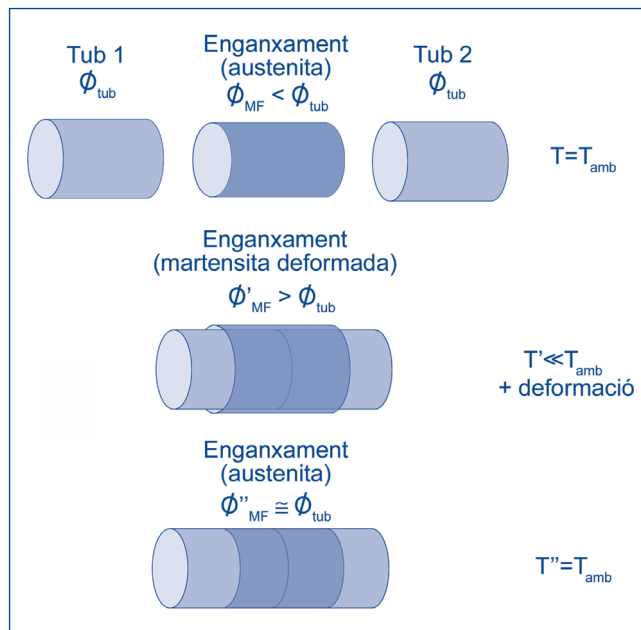


FIGURA 8. Dibuix del funcionament d'una unió senzilla entre dos tubs fent servir un aliatge amb memòria de forma.

que  $\varnothing_{\text{tub}}$ . El tub s'ha de conservar en fred fins que es col·loca a la seva posició, i després recupera la seva forma original a la temperatura de treball i apresa les peces que es volen unir (figura 8). Aquests tipus d'unions ofereixen una col·locació fàcil al lloc de servei, sense soldadures, cosa que resulta molt útil en llocs de difícil accés. Malgrat la idea senzilla de l'aplicació, posteriorment s'han dissenyat força tipus d'enganxaments i de contactes amb formes i funcionaments lleugerament diferents, segons les necessitats de cada aplicació en particular, algunes amb un nivell de complexitat elevat.

Encara que els enganxaments i contactes anteriors, i les seves variacions, han donat lloc a un nombre considerable de dissenys particulars, la majoria de patents dels aliatges amb memòria de forma corresponen a actuadors tèrmics. Un actuador tèrmic és un dispositiu que pot convertir energia tèrmica en energia mecànica, normalment generant una força i/o un desplaçament. En la seva definició general, qualsevol aplicació amb aliatges que faci servir l'efecte memòria de forma podria considerar-se un actuador, i en particular els enganxaments explicats abans. Malgrat això, aquí només es consideraran actuadors aquells dispositius que mostrin un moviment reversible, tant durant el refredament com durant l'escalfament. Per aconseguir el moviment reversible sense necessitat d'entrenar l'aliatge per obtenir l'efecte doble

memòria de forma, sovint es fa servir un component que faci de compensador, com ara una molla, que ajuda que el moviment sigui reversible. Aquesta idea és la que normalment es fa servir a les múltiples vàlvules tèrmiques dissenyades amb aliatges amb memòria de forma. La funció més normal d'aquestes vàlvules és la de protecció tèrmica, normalment a circuits tancats de líquids; el dispositiu s'activa o es desactiva tallant o desviant el flux del fluid per damunt (o per sota) d'una temperatura determinada o bé realitzant una funció determinada a aquella temperatura. Exemples d'aquestes vàlvules senzilles són les que posen en marxa els ventiladors dels motors dièsel, el sistema intern d'alguns detectors d'incendis o la molla que orienta les pales d'aparells d'aire condicionat segons si l'aire expulsat és fred o calent. Les vàlvules també poden fer-se servir com a controladors de la temperatura d'un sistema. Un exemple adaptat a la vida quotidiana és una vàlvula de mescla per controlar automàticament la temperatura de sortida de l'aigua, com ara una dutxa (figura 9). La molla amb memòria de forma s'expandeix quan es transforma en austenita amb l'aigua calenta, movent un pistó que controla la quantitat d'aigua calenta i freda per mesclar. En refredar, la molla es transforma en martensita, la qual es pot deformar fàcilment amb la pressió d'una molla compensadora col·locada a l'altra banda del pistó, que promou el moviment invers del pistó. Amb aquesta vàlvula, la temperatura de l'aigua de sortida és sempre la mateixa, independentment de la temperatura de les fonts d'aigua freda i calenta.

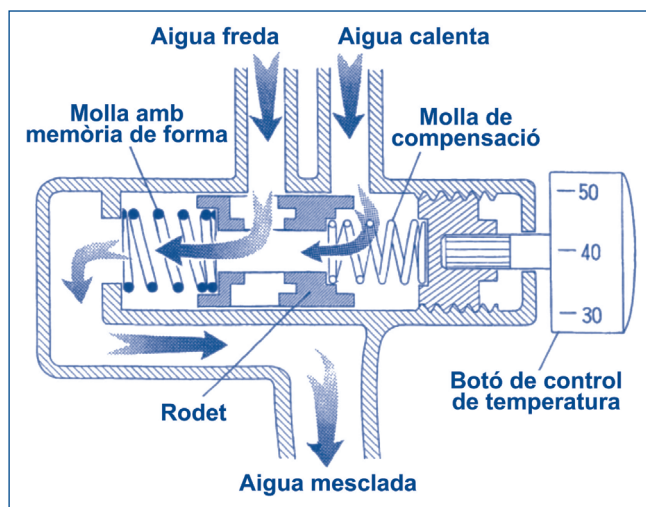


FIGURA 9. Esquema d'una vàlvula de mescla instal·lada a una dutxa [Ots99]. El seu funcionament està basat en l'efecte memòria de forma i s'ajuda d'una molla de compensació per «recuperar» la forma quan està en martensita.

L'escalfament del material per donar lloc a la transformació inversa també pot fer-se elèctricament, ja que els aliatges són conductors, fet que obre unes altres possibilitats per a noves aplicacions. La dissipació de calor per un conductor quan aquest és travessat per un corrent elèctric (efecte Joule) pot elevar la seva temperatura unes desenes de graus. Si el conductor és un aliatge amb memòria de forma en martensita, aquest increment de la temperatura pot arribar a induir la transformació inversa i promoure un esforç de centenars de MPa, i permet fer actuadors controlats per corrent elèctric. Aquesta possibilitat ha estat utilitzada en un nombre notable d'aplicacions, com ara la robòtica. La figura 10 mostra un prototip d'un suport mòbil robotitzat dotat d'una càmera de televisió per facilitar l'exploració submarina o geològica. En aquest cas l'escalfament de les molles amb memòria de forma es realitza mitjançant corrents elèctrics, mentre que el refredament es fa d'una manera molt eficaç i ràpida amb l'aigua que envolta l'aparell.

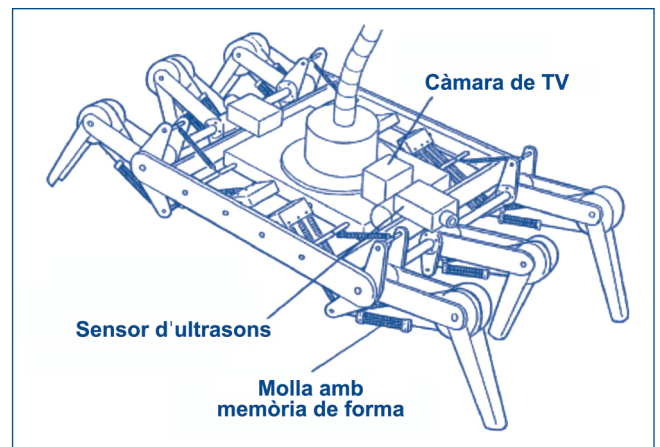


FIGURA 10. Prototip d'un suport mòbil que es mou mitjançant molles amb memòria de forma dissenyat per Furuya *et al.* [Due90]. Els escalfaments s'aprofiten de l'efecte Joule en aplicar un corrent elèctric, mentre que els refredaments fan servir la temperatura de l'aigua que envolta el suport.

Per acabar aquesta secció d'aplicacions basades en l'efecte memòria de forma, és interessant mencionar la presència d'aquests materials en la indústria aeroespacial. La figura 11 mostra una antena espacial de Goodyear Aerospace Corporation formada per filferros d'un aliatge amb memòria de forma, la qual pot recuperar la seva forma original simplement amb l'escalfament produït pels raigs solars. A part de la seva utilitat, aquesta antena resulta un exemple impressionant de l'efecte memòria de forma. La mateixa font d'energia solar també es fa servir per estendre algunes plaques solars de vehicles aeroespacials.

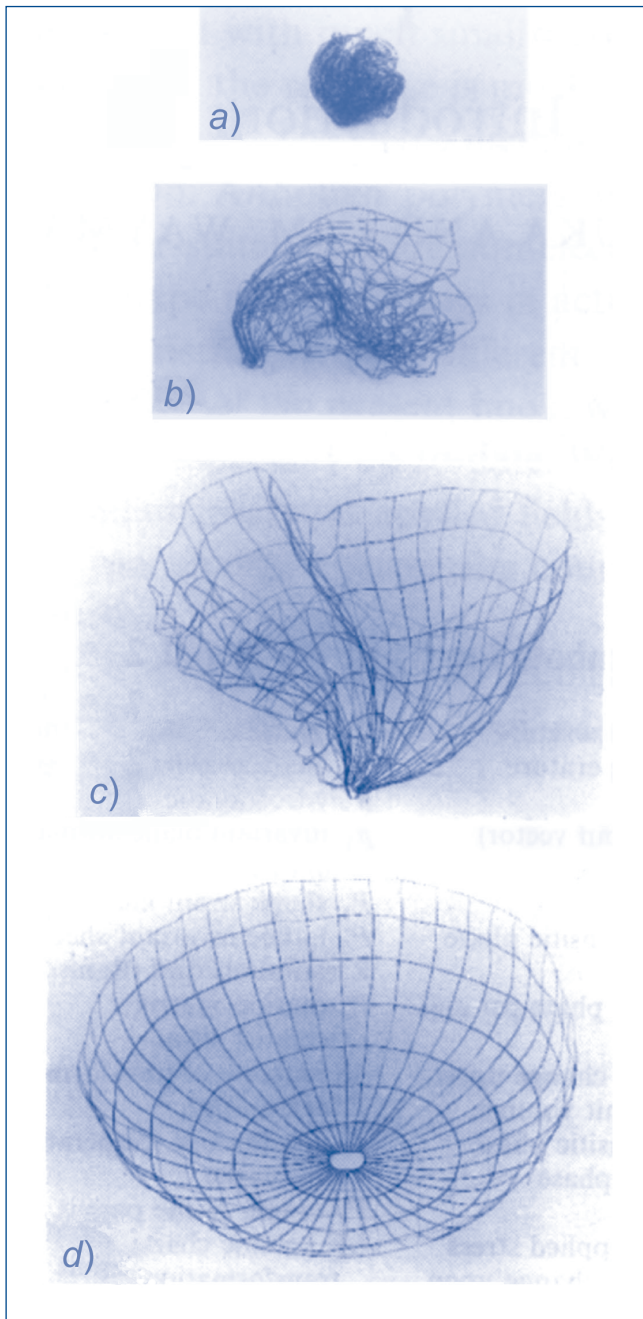


FIGURA 11. Exemple d'antena espacial formada per un aliatge amb memòria de forma que es desplega amb el calor dels raigs solars (Goodyear Aerospace Corporation) [Ots98].

## 4.2. Aplicacions basades en la pseudoelasticitat

Malgrat que el nom dels aliatges amb memòria de forma fa referència directa a l'efecte associat a la transformació martensítica induïda per temperatura, les aplicacions basades en

la pseudoelasticitat han obtingut, generalment, una resposta comercial millor.

Sens dubte, l'aplicació comercial més estesa actualment dels aliatges amb memòria de forma és l'ortodòntica. Els populars filferros emprats per a la correcció de la posició de les dents estan fets de Ni-Ti. El Ni-Ti a prop de les composicions equiatòmiques és realment l'aliatge amb memòria de forma més emprat en la indústria, bàsicament per les grans deformacions i els esforços reversibles associats a la seva transformació martensítica, pels alts nivells de resistència a la corrosió i biocompatibilitat, per les bones propietats de fatiga... Tot i així, al voltant d'un 80 % de la producció d'aquest aliatge es destina només a la fabricació de fils ortodòntics. L'avantatge principal respecte als antics filferros és que la deformació recuperable és molt més gran, per la qual cosa no és necessari regular-los tan sovint. A més a més, l'esforç que realitzen és pràcticament constant durant tot el rang de deformació, mentre que els aliatges convencionals fan un esforç que decreix ràpidament a mesura que les dents es van col·locant al seu lloc.

També hi ha un elevat nombre d'utensilis mèdics que fan servir les grans deformacions reversibles dels aliatges pseudoelàstics (especialment del Ni-Ti) i l'aplicació d'un esforç quasi constant durant el recorregut d'aquestes deformacions. Moltes d'aquestes aplicacions són utensilis «externs» molt específics que fan servir els metges en el diagnòstic i la cura de malalties, com ara els endoscòpis. Però, gràcies als alts nivells de biocompatibilitat del Ni-Ti, també hi ha aplicacions mèdiques d'aquest aliatge que es poden fer servir o col·locar permanentment, o per llargs períodes de temps, dins el cos humà. Un exemple d'aquestes darreres aplicacions són les planxes per fixar ossos romputs, les quals proporcionen un esforç de compressió continu sobre la fractura, i n'acceleren la curació, perquè realitzen la fixació sota un esforç de compressió uniforme.

Encara en la secció de medicina, cal destacar els *stents* com a exemple d'una aplicació sorprenent de la pseudoelasticitat. Els *stents* de Ni-Ti són petites xarxes cilíndriques que s'instal·len permanentment a les artèries del cor o d'altres conductes del cos humà (urinaris...) per tractar-ne les oclusions o aprimaments. El dispositiu s'introdueix en la seva forma comprimida (martensita) mitjançant un catèter, una guia més prima que el diàmetre del conducte on volem posar-lo

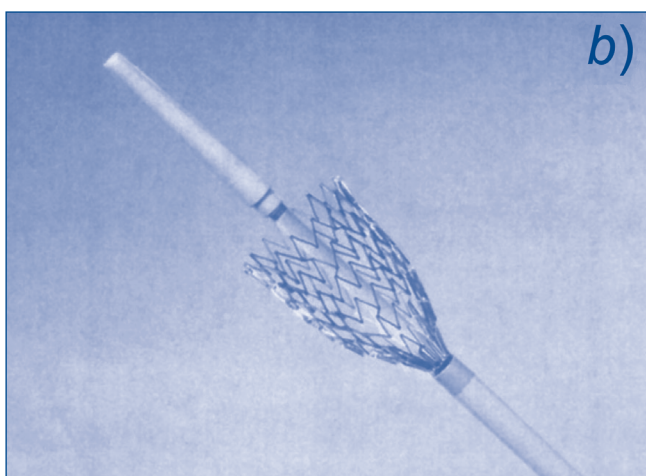
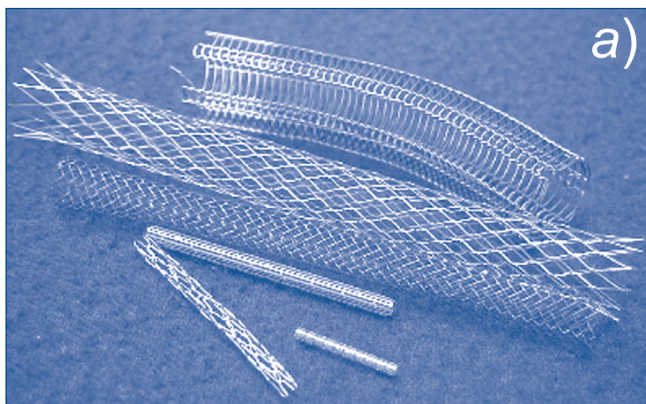


FIGURA 12. a) Exemples de *stents* de diverses mides. b) Visualització de la recuperació de la forma de l'*stent* en sortir del catèter.

(figura 12). Quan s'arriba al lloc conflictiu (un conducte sanguini, per exemple) es lleva la guia i es fa que l'*stents* s'expandeixi i obri l'artèria o la vena conflictiva, tot restituint el flux sanguini a través d'aquesta.

Molt recentment, s'han desenvolupat uns nous anticonceptius femenins basats, en part, en la filosofia dels *stents*. El dispositiu consisteix en una espiral de Ni-Ti exterior, una espiral interna d'acer inoxidable i unes fibres de tereftalat de polietilè (PET), que s'insereix en les trompes de Fal·lopi mitjançant un catèter. Durant la inserció del dispositiu, el Ni-Ti s'expandeix i es fixa a la seva posició, cosa que provoca que les fibres de PET formin una xarxa interior a l'espiral de Ni-Ti. La presència de les fibres de PET promou una fibrosi que acaba tancant el tub permanentment després d'unes setmanes d'inserir-lo. Els tests mèdics no han enregistrat cap cas d'embaràs, després que l'hagin usat més de 575 dones l'any, i ja és disponible en alguns països, com ara Austràlia, el Canadà i Singapur.

Per acabar, és necessari notar la presència de dispositius amb aliatges pseudoelàstics a la nostra vida quotidiana. Així, per exemple, podem trobar-los en alguns auriculars, que fan servir la pseudoelasticitat en les bandes de subjecció per obtenir una lleugera pressió constant sobre les orelles, fet que augmenta força la comoditat quan es fa un ús prolongat d'aquests dispositius. També són fetes de Ni-Ti les ulleres «irrompibles» que actualment es poden comprar a moltes òptiques. La gran flexibilitat de les patilles (figura 13) es basa, simplement, en l'efecte pseudoelàstic, que permet recuperar la forma original del suport de les ulleres, encara que s'hagi doblegat en formes increïbles. El mateix principi i la mateixa finalitat van dur a fer servir aquest aliatge en les antenes dels mòbils de fa uns anys, que eren conegudes per la seva «gran elasticitat».

Aquesta secció es podria fer molt més llarga enumerant infinitat d'utilitats dels aliatges amb memòria de forma, però segurament aquest «aperitiu» és suficient per demostrar la versatilitat d'aquests aliatges, així com per estimular la imaginació dels lectors més creatius a fer els seus propis dissenys. També s'ha vist l'extens espectre d'àrees on els aliatges amb memòria de forma són presents. El lector que vulgui saber més coses dels fonaments o de les aplicacions dels aliatges amb memòria de forma pot consultar algunes fonts de caire més general suggerides a la bibliografia, com ara [Due90], [Nit04], [Ots98] i [Way83]. A part de la bibliografia utilitzada i suggerida a continuació, també es pot trobar molta informació d'interès en els llibres de *Proceedings* de les conferències europees (ESOMAT) i internacionals (ICOMAT) de transformacions martensítics.

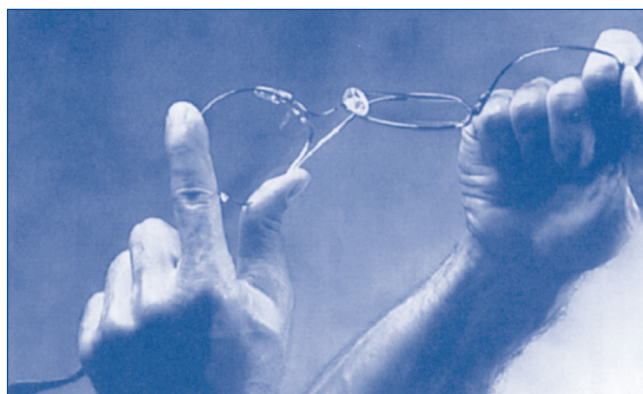


FIGURA 13. Ulleres «irrompibles» fabricades amb Ni-Ti per la companyia NDC (Fremont, CA) [Ots98]. La seva gran «elasticitat» no és més que la manifestació de l'efecte pseudoelàstic d'aquest aliatge.

## Referències i informació addicional

- [Che03] CHERNENKO, V. A.; L'VOV, V.; PONS, J.; CESARI, E. *Journal of Applied Physics*, vol. 93 (2003), p. 2394.
- [Chr94] CHRISTIAN, J. W. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25 (1994), p. 1821.
- [Coh79] COHEN, M.; OLSON, G. B.; CLAPP, P. C. *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT) 1979*. Massachusetts Institute of Technology, 1979, p. 1.
- [Con02] <http://www.contraceptiononline.org> (*The Contraception Report*, vol. 13, núm. 1 (març 2002), p. 12.
- [Due90] DUERIG, T. W.; MELTON, K. N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C. M. [ed.]. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Londres: Butterworth-Heinemann, 1990.
- [Mor04] MORGAN, N. B. *Materials Science and Engineering A*, vol. 378 (2004), p. 16.
- [Nis78] NISHIYAMA, Z. *Martensitic Transformation*. Academic Press, 1978. [Ed. M. Fine, M. Meshi i C. Wayman]
- [Nit04] <http://www.nitinol.info>.
- [OHa98] O'HANDLEY, R. C. *Journal of Applied Physics*, vol. 83 (1998), p. 3263.
- [Ots98] OTSUKA, K.; WAYMAN C. M. [ed.]. *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [Ots99] OTSUKA, K.; REN, X. *Intermetallics*, vol. 7 (1999), p. 511.
- [Pon00] PONS, J.; CHERNENKO, V. A.; SANTAMARTA, R.; CESARI, E. *Acta Materialia*, vol. 48 (2000), p. 3027.
- [Ull97] ULLAKKO, K.; HUANG, J. K.; KOKORIN, V. V.; O'HANDLEY, R. C. *Scripta Materialia*, vol. 36 (1997), p. 1133.
- [Way83] WAYMAN, C. M. «Phase transformations, nondiffusive». A: CAHN, R. W; HAASEN, P. [ed.]. *Physical Metallurgy*. 3a ed. Elsevier Science Publishers BV, 1983, capítol 15, p. 1031.

## Autors

*Els tres autors pertanyen al grup de Física de Materials del Departament de Física de la Universitat de les Illes Balears (UIB). R. Santamarta és doctor en física per la UIB (2002) i, actualment, professor contractat i doctor en el Departament de Física de la mateixa Universitat. La seva línia d'investigació principal és l'estudi d'aliatges amb memòria de forma de la família Ni-Ti i d'aliatges amb memòria de forma ferromagnètics. Ha fet una estada postdoctoral de dos anys a l'Electron Microscopy for Materials Science, a la Universitat d'Anvers (Bèlgica), on s'ha especialitzat en l'estudi d'aquests aliatges mitjançant microscòpia electrònica de transmissió.*

*J. Pons és doctor en física per la UIB (1992) i, actualment, titular d'Universitat en l'àrea de Física Aplicada. Té una ampla experiència en l'estudi de materials amb memòria de forma de base Cu i ferromagnètics, especialment amb microscòpia electrònica de transmissió. Ha realitzat nombroses col·laboracions amb altres centres d'investigació, com ara a l'estada postdoctoral d'un any a l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de París.*

*E. Cesari és doctor en física (1979) i catedràtic d'Universitat de Física Aplicada a la UIB des de l'any 1986. Les seves aportacions al món dels aliatges amb memòria de forma han estat nombroses, amb unes dues-centes publicacions en revistes internacionals i un gran nombre de contribucions científiques diverses. Cal destacar que el seu grup d'investigació a la UIB ha estat un dels pioners de l'estudi dels aliatges amb memòria de forma ferromagnètics a tot el món.*