



Università di Genova

Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in
SCIENZE CHIMICHE

Sintesi e caratterizzazione di leghe a memoria di forma
 $\text{Ni}_{150-x}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_x$ per applicazioni a bassa temperatura

Candidato: Ferro Francesca

Primo relatore: Prof.ssa Pani Marcella

Secondo relatore: Ing. Nespoli Adelaide

Primo correlatore: Prof.ssa Artini Cristina

Secondo correlatore: Prof.ssa Parodi Nadia

Anno Accademico

2022/2023

Sommario

Abstract.....	4
1. Introduzione	5
1.1 Aspetti generali.....	6
1.2 Applicazioni	7
1.2.1 Pseudoelasticità.....	10
1.2.2 Effetto a memoria di forma a una via (<i>one-way shape-memory effect</i>).....	12
1.2.3 Effetto a memoria di forma a due vie (<i>two-way shape-memory effect</i>).....	13
2. Trasformazione martensitica.....	14
2.1 Austenite – martensite non deformata tramite variazione di temperatura.....	18
2.2 Martensite non deformata - martensite deformata tramite sforzo meccanico....	20
2.3 Austenite – martensite deformata.....	21
2.4 Trattazione a livello cristallografico.....	22
2.5 Come abbassare la temperatura di trasformazione martensitica.....	29
2.5.1 Dipendenza della temperatura M_s dal contenuto di Ni nelle leghe Ni-Ti binarie.	30
2.5.2 Dipendenza della temperatura M_s da un elemento di lega	32
2.5.3 Dipendenza della temperatura di trasformazione dal trattamento di invecchiamento	34
2.5.4 Effetto di un elemento di lega e dei precipitati/dislocazioni sul percorso di trasformazione.....	35
3. Scelta del progetto.....	38
3.1 Nomenclatura e gruppi spaziali.....	39
4. Tecniche e strumentazioni utilizzate	42
4.1 Forno ad arco.....	43
4.2 Analisi micrografica	44
4.3 LOM – Microscopio ottico a riflessione	45
4.4 SEM – Microscopio Elettronico a Scansione.....	46

4.5 XRD – Diffrazione dei Raggi X.....	48
4.6 DSC – Calorimetria a Scansione Differenziale.....	50
4.7 Prove di durezza Vickers (HV)	52
5. Dettagli sperimentali e risultati.....	53
5.1 Sintesi e taglio dei campioni	54
5.2 Caratterizzazione mediante analisi con DSC	58
5.3 Caratterizzazione mediante analisi con RX	71
5.4 Caratterizzazione mediante analisi con SEM.....	78
5.5 Caratterizzazione mediante analisi con LOM	82
5.6 Caratterizzazione mediante analisi microdurezza Vickers (HV)	87
Conclusioni e obiettivi futuri	89
Bibliografia	92

Abstract

Questa tesi magistrale è incentrata sulla sintesi e la caratterizzazione di leghe $\text{Ni}_{150-x}\text{Ti}_{150}\text{Fe}_x$, appartenenti alla classe delle leghe a memoria di forma (SMAs, da *shape memory alloys*). Il progetto, svolto presso il DCCI dell'Università di Genova (Unità operativa "Chimica Fisica dei Materiali e dei Processi"), è in collaborazione con il CNR-ICMATE sede di Lecco. Lo scopo di questa tesi è studiare l'influenza del Fe sul composto equiatomico binario NiTi (Nitinol) al fine di abbassare le temperature di trasformazione martensitica, responsabile dell'effetto a memoria di forma. La sintesi è stata effettuata con il forno ad arco, mentre la caratterizzazione del materiale *bulk* è stata effettuata tramite analisi DSC, XRD, SEM, LOM e HV. Sono state ottenute quattro serie di campioni differenziate per il contenuto di Fe ($\text{Ni}_{150-x}\text{Ti}_{150}\text{Fe}_x$ con $x = 0, 1, 2, 3$ at.%). Dopo la fusione i campioni hanno subito diversi trattamenti termici: solubilizzazione a 950°C per due ore in vuoto, seguita da tempra in acqua e solubilizzazione più trattamento termico a 400°C in aria per diversi tempi (15, 30, 45 o 60 minuti), seguito sempre da tempra in acqua. A causa della loro pseudo-elasticità, i materiali non possono essere ottenuti sottoforma di polveri, quindi è stato necessario mettere a punto una procedura di taglio dei campioni. Per questo motivo tutte le analisi sono state condotte su campioni massivi e ciò ha reso difficile, in particolare, l'analisi dei dati diffrattometrici. I risultati delle analisi DSC sono invece molto soddisfacenti perché la sostituzione del Ni con il Fe porta a un notevole decremento delle temperature di trasformazione martensitica rispetto al composto di partenza, fino a raggiungere M_s vicino a -150°C per i composti $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{150}\text{Fe}_3$. Questo risultato è promettente e rappresenta un buon punto di partenza per studi futuri di queste leghe a memoria di forma per applicazioni a bassa temperatura.

1. Introduzione

Le leghe a memoria di forma sono una classe speciale di leghe formate da due o più elementi metallici e con una stechiometria specifica. Questi composti possono essere classificati in quelli che vengono chiamati *smart materials*, ovvero materiali intelligenti, perché capaci di rispondere a uno stimolo esterno. Infatti, la particolarità delle leghe a memoria di forma è quella di ricordare, memorizzare appunto, una determinata forma ad alta temperatura ed una a bassa temperatura. Il processo che permette di ottenere questo risultato viene chiamato *training*, cioè la lega viene allenata, addestrata ad assumere una particolare forma in base alla temperatura a cui si trova.

Dal punto di vista microstrutturale tutto ciò è possibile perché avviene una trasformazione tra la fase genitore, chiamata austenite, e una fase prodotta, chiamata martensite. Il processo coinvolto è una trasformazione martensitica che avviene senza diffusione, ma tramite lo spostamento dei piani cristallini attraverso il composto. Gli aspetti riguardanti questa particolare trasformazione saranno descritti più estesamente in un capitolo dedicato a parte.

Durante questo lavoro di tesi non è stato effettuato un processo di training, piuttosto si è cercato di capire come andare ad abbassare la temperatura di trasformazione martensitica, operando sia sulla composizione della lega presa in esame sia sugli aspetti microstrutturali.

1.1 Aspetti generali

Come riportato da Christian Lexcellent ¹, il termine *martensite* fu proposto in onore di Adolf Martens, un metallurgista tedesco che per primo osservò una microstruttura caratteristica in un acciaio temprato. Riguardo alle SMAs (da *shape memory alloys*, cioè leghe a memoria di forma), i primi a osservare la stessa trasformazione di fase furono Chang e Read in una lega di Au e Cd. Solo nel 1963 Buehler *et al.* scoprirono le stesse proprietà in una lega di NiTi con stechiometria equiatomica. Quindi, nel 1969 questo materiale fu utilizzato per la prima volta in ambito industriale come manicotto di linee idrauliche su un aereo da caccia. Da qui nacque un particolare interesse per questi nuovi materiali. Per una conoscenza più approfondita alla base di questo fenomeno e quindi delle potenziali applicazioni dovette passare diverso tempo e solo negli anni 2000 le leghe a memoria di forma sono state riconosciute nella grande famiglia degli *smart materials*.

Oltre alla memoria di forma, un vantaggio rispetto ai materiali convenzionali riguarda l'elasticità. Infatti, se per una lega metallica comune viene preso come punto di riferimento un limite di deformazione dello 0.2%, per le SMAs si può arrivare intorno al 7-8% di allungamento percentuale rimanendo nel campo elastico delle deformazioni.

1.2 Applicazioni

Le leghe a memoria di forma hanno incuriosito diversi scienziati e continuano a suscitare particolare interesse perché possono essere utilizzate sia come sensori sia come attuatori, che a loro volta possono essere attivi o passivi.

Un sensore altro non è che un dispositivo in grado di rilevare una grandezza, interagendo con essa, ricevendo energia e modificando il proprio stato, cioè, variando una sua proprietà (la sua lunghezza, la sua resistenza elettrica ecc).²

Un attuttore è un dispositivo che permette di intervenire indirettamente per muovere elementi meccanici o controllare funzioni di una macchina (ad esempio un dispositivo che apre e chiude una valvola per controllare il flusso di un liquido o di un gas ecc.).³

I campi di applicazioni possono essere i più svariati e includono ad esempio⁴:

- industria biomedica con l'utilizzo di *stent* o protesi;
- industria aeronautica e aerospaziale;
- montature per occhiali.

Uno svantaggio è sicuramente il costo di questi particolari composti, che limita l'applicazione, per esempio nell'industria automobilistica.

Aspetto fondamentale è la temperatura di esercizio, che bisogna conoscere per scegliere di conseguenza una lega che mostri la trasformazione martensitica nel giusto intervallo di temperatura. Per modificare questo aspetto a partire da una data composizione, sono diverse le possibili strategie: la temperatura di trasformazione può variare sia cambiando la composizione percentuale sia aggiungendo un elemento di lega. Inoltre, è possibile studiare gli aspetti microstrutturali, per esempio, promuovendo la formazione di precipitati, attraverso il fenomeno chiamato *aging* (o invecchiamento) oppure tramite differenti trattamenti termici, scelti in base alle proprietà meccaniche che il prodotto finale deve avere.

Infine, è possibile descrivere la dipendenza delle temperature di trasformazione in funzione del carico applicato. Infatti, partendo dall'equazione di Clapeyron, che fornisce un'espressione per la pendenza di un limite di fase, per esempio solido – liquido⁵,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1)$$

in cui P è la pressione, T è la temperatura, H e V sono rispettivamente l'entalpia e il volume di transizione, è possibile ottenere quella che in ambito ingegneristico viene chiamata legge di Clausius – Clapeyron, la quale evidenzia la relazione proporzionale tra le temperature di trasformazione e il carico applicato (σ),

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = - \frac{\Delta H}{T\varepsilon_0} \quad (2)$$

dove σ è il carico applicato, M_s è la temperatura di inizio trasformazione martensitica, T è la temperatura, H è l'entalpia di transizione e ε_0 è la deformazione associata alla trasformazione.

Quello che si deduce da questa ultima relazione è che le temperature di trasformazione variano in base al carico applicato.

Da notare che esistono diverse varianti di martensite ed una sola variante di austenite. Infatti, viene fatta una distinzione tra la martensite ottenuta per raffreddamento, in cui non si osservano particolari direzioni di formazione, e una martensite indotta da stress, nella quale lo sforzo induce la formazione di una variante in una particolare direzione. La martensite indotta termicamente (M_T) e quella indotta da stress (M_σ), possono essere schematizzate come mostrato in **Figura 1**⁶.

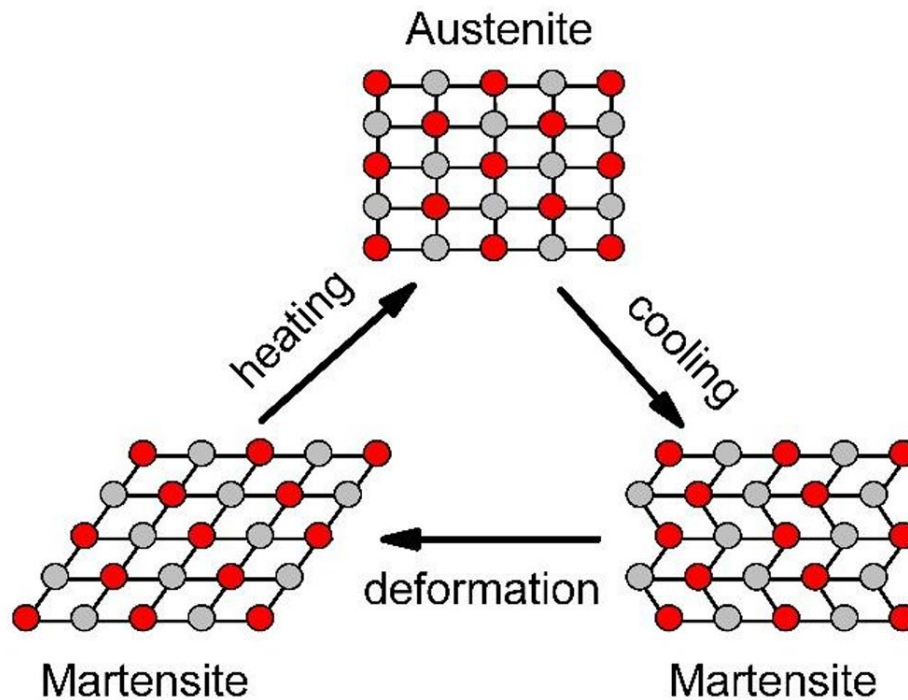


Figura 1: rappresentazione schematica della differenza tra le due microstrutture della martensite; a sinistra la martensite indotta termicamente, a destra quella indotta da stress⁶.

Le proprietà mostrate dalle SMAs sono dovute sia alla trasformazione martensitica sia alla possibilità di passare da una variante martensitica all'altra, come verrà mostrato in seguito.

Inoltre, la trasformazione martensitica avviene in un intervallo di temperature, come verrà spiegato meglio in seguito, perciò per descrivere l'intero processo sono necessarie quattro temperature:

- a) M_s = temperatura martensitica iniziale; temperatura alla quale inizia il processo di trasformazione da austenite a martensite.
- b) M_f = temperatura martensitica finale; temperatura alla quale la trasformazione in martensite è completata.
- c) A_s = temperatura austenitica iniziale; temperatura alla quale inizia il processo di trasformazione da martensite ad austenite.
- d) A_f = temperatura austenitica finale; temperatura alla quale tutta la martensite si è trasformata in austenite.

1.2.1 Pseudoelasticità

Una particolare caratteristica delle leghe a memoria di forma è la pseudo-elasticità; se si considera una lega nello stato di austenite, ad una temperatura maggiore di quella di fine trasformazione austenitica ($T \geq A_f$), allora la curva sforzo-deformazione può essere divisa in diverse parti (**Figura 2**):

- A) all'inizio per bassi *strain* si osserva la deformazione elastica dell'austenite;
- B) segue una trasformazione da austenite a martensite ($A \rightarrow M_\sigma$) per uno sforzo (σ) da σ_s^{AM} fino a σ_f^{AM} (in cui *s* sta per *start* e *f* sta per *finish*); la martensite che si forma viene chiamata *stress induced martensite (SIM)*, cioè martensite indotta da stress;
- C) se la trasformazione è completa, quando lo sforzo viene rimosso, la martensite ottenuta mostra un comportamento elastico;
- D) avviene quindi la trasformazione inversa $M_\sigma \rightarrow A$;
- E) l'austenite mostra di nuovo un comportamento elastico fino a quando lo sforzo non è nullo.

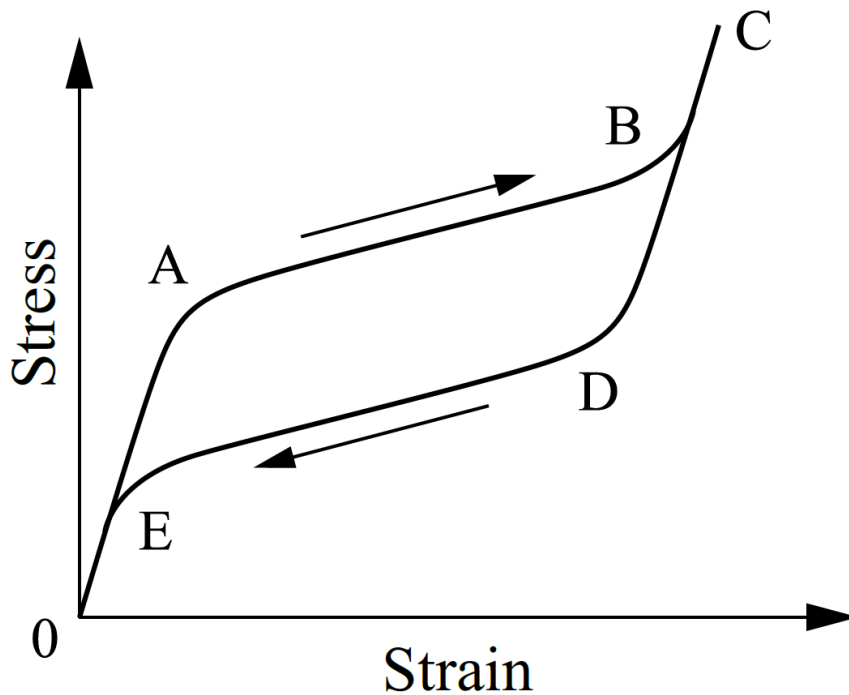


Figura 2: illustrazione schematica della curva pseudo-elastica.¹

Questo comportamento si osserva per temperature inferiori alla temperatura critica oltre la quale il materiale non è più in grado di trasformarsi in SIM. La pseudoelasticità mostra una certa isteresi, perché la trasformazione diretta e quella inversa non seguono lo stesso percorso e viene spesso impiegata in smorzatori e ammortizzatori grazie anche al fatto che si possono raggiungere alte deformazioni, anche 7-8%.

Questo fenomeno trova largo impiego anche in campo medico, come negli *stent* (**Figura 3**) o nei dispositivi ortodontici. In questo ultimo caso, si utilizza la forza costante del *plateau* di scarico per imprimere all'arcata dentale o al singolo dente forze moderate costanti nel tempo che non danneggiano i tessuti circostanti. Altre possibili applicazioni sono la montatura di occhiali, sonde guida-cateteri e sonde di localizzazione e prelievo di tessuti in chirurgia non invasiva.

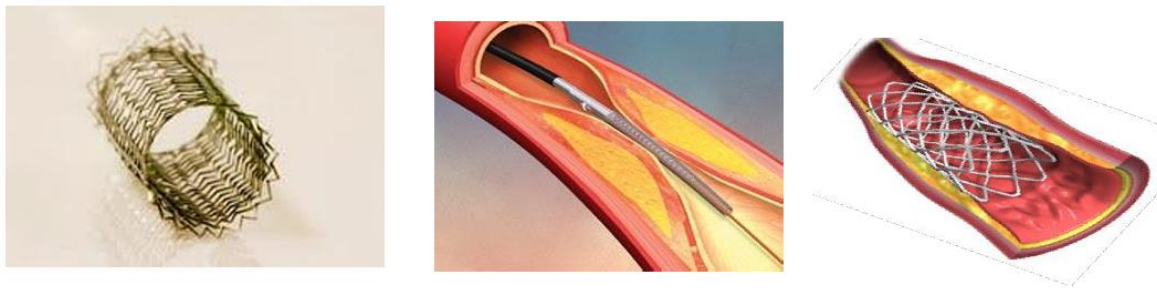


Figura 3: da sinistra, uno stent in NiTi, con la tipica struttura a maglia intrecciata; lo stent introdotto ancora chiuso all'interno di un vaso sanguigno; espansione dello stent attivato dalla temperatura corporea ⁹.

1.2.2 Effetto a memoria di forma a una via (*one-way shape-memory effect*)

Presupponendo di avere una lega a memoria di forma non sottoposta a stress e nello stato di austenite ($T_0 > A_f$), allora si può ottenere la martensite semplicemente raffreddando alla $T_1 < M_f$: $A \rightarrow M_T$ (dove T indica che la martensite è ottenuta per variazione di temperatura).

A questo punto, mantenendo T_1 costante si applica uno sforzo in modo tale da ottenere una variante della martensite nella quale tutti i piani sono orientanti in base alla direzione dello sforzo applicato: $M_T \rightarrow M_\sigma$.

Infine, sempre alla T_1 lo stress viene rimosso completamente. Riscaldando il composto da T_1 a T_0 viene ripristinato lo stato iniziale (recupero libero). Se invece il carico viene mantenuto, aumentando la temperatura al di sopra di A_f , il materiale recupera la forma di austenite deformata. Questo fenomeno viene chiamato recupero vincolato e si osserva negli attuatori.

La pseudo-elasticità e l'effetto di memoria *one-way* (recupero libero) possono essere schematizzate come mostrato in **Figura 4**.

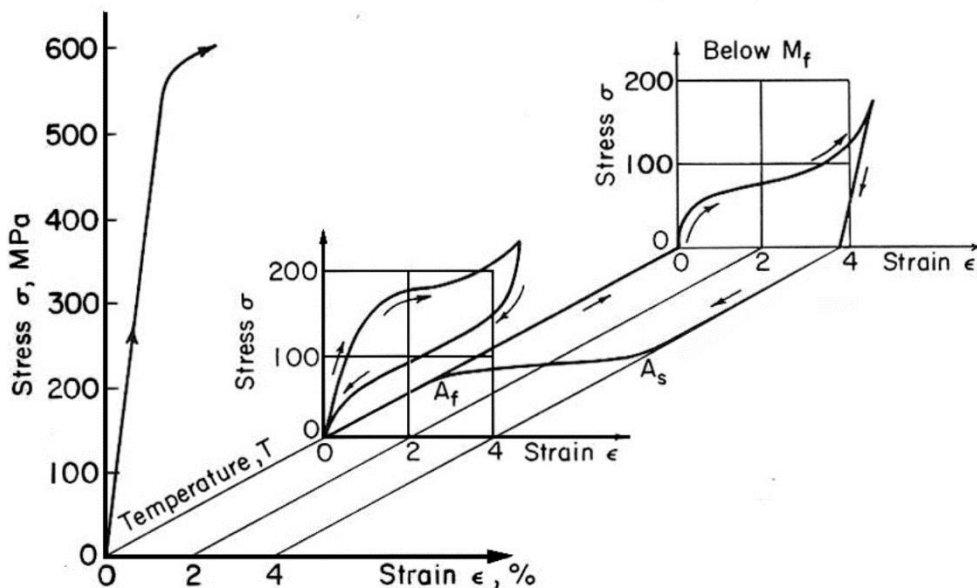


Figura 4: pseudo-elasticità e effetto memoria unidirezionale nelle SMAs¹

Le principali applicazioni si trovano nei sensori e negli interruttori, per esempio detector di fumo, in attuatori (tendini artificiali), oppure in attuatori negli impianti domestici di miscelazione di acqua, in manicotti auto-serranti per tubazioni, in rivetti per chiodature, in *stent* vascolari e altro ancora.

1.2.3 Effetto a memoria di forma a due vie (*two-way shape-memory effect*)

Molto interessante è la scoperta che sottoponendo una lega a memoria di forma ad uno specifico trattamento termomeccanico, chiamato *training treatment*, questa può memorizzare due diverse forme geometriche, di cui una è sempre austenite e l'altra è sempre martensite.

Questo processo prevede di ripetere dei cicli termici sotto uno sforzo costante. Ciò che accade può essere rappresentato schematicamente in un modello con due varianti di martensite: M_1 con una frazione di volume z_1 e M_2 con una frazione di volume z_2 . Il *training* della SMA è equivalente a “tagliare un angolo del triangolo”. Infatti, per un materiale non trattato, l'esistenza della martensite copre l'intera superficie di un triangolo C_r , come mostrato in **Figura 5**.

Per un materiale sottoposto al processo di training, il dominio di esistenza della martensite si trova nel triangolo C_{re} ; quindi, ogni punto del triangolo C_r può essere raggiunto a priori per un materiale non trattato, ma in seguito ai cicli termomeccanici solo una parte di questo rimane accessibile.

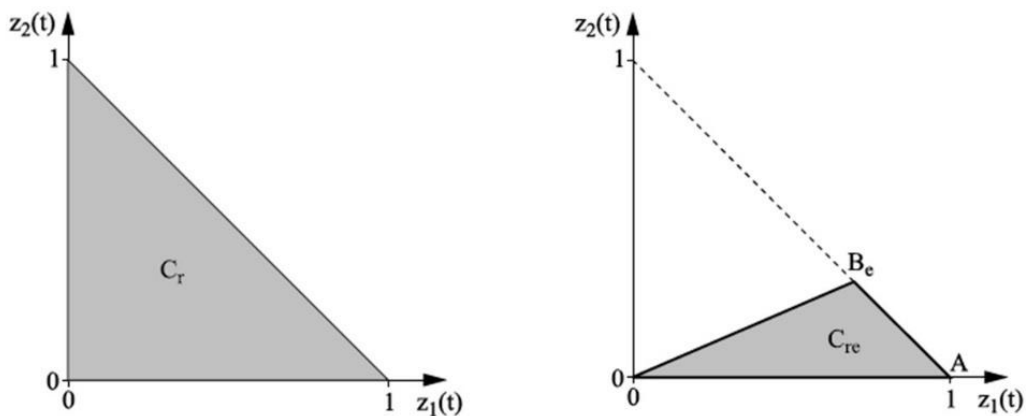


Figura 5: a sinistra triangolo che rappresenta il materiale non trattato; a destra triangolo per un materiale sottoposto a training¹

Purtroppo, il fenomeno dell'effetto a memoria di forma a due vie è applicabile a bassi carichi; pertanto, si trova un impiego quasi esclusivo in applicazione come la sensoristica, dove i carichi in gioco sono molti bassi.

2. Trasformazione martensitica

Le trasformazioni di fase che avvengono allo stato solido possono essere suddivise in diversi modi, a seconda dell'aspetto che si vuole mettere in evidenza. In accordo con Barret e Massalski ⁷ si possono in prima approssimazione suddividere le trasformazioni di fase nei sistemi metallici in due classi principali: le trasformazioni con nucleazione e crescita dei nuclei e le trasformazioni martensitiche, facendo quindi riferimento al meccanismo che interessa il processo. Nel primo caso si parla anche di trasformazioni isoterme, cioè il processo viene completato a una temperatura determinata e costante e la diffusione gioca un ruolo chiave. Al contrario, le trasformazioni martensitiche non avvengono ad una precisa temperatura, ma in un intervallo di temperature. Si è visto in precedenza che nelle SMA è infatti presente un ciclo di isteresi e sono necessarie quattro temperature (M_s , M_f , A_s , M_s) per rappresentarlo correttamente.

Un altro metodo per descrivere le trasformazioni allo stato solido è quello di dividerle in tre grandi categorie ⁸:

- Tipo 1: dipendono dalla diffusione e non comportano modificazioni nel numero di fasi presenti e nella loro composizione. Esempi sono la solidificazione di un metallo puro, la ricristallizzazione etc.
- Tipo 2: dipendono dalla diffusione e comportano modificazioni nel numero di fasi presenti e nella loro composizione. Esempi sono la trasformazione eutettica, eutettoidica etc.
- Tipo 3: avvengono senza diffusione e producono fasi metastabili. Esempio è la trasformazione martensitica.

Quindi, la trasformazione martensitica è un tipo di trasformazione senza diffusione di atomi, che avviene allo stato solido e che si può riscontrare in diverse strutture, che spaziano dai metalli alle leghe, ai materiali ceramici e perfino alle proteine.

Questo processo è analizzabile a tre diversi livelli:

1. livello cristallografico: con i RX si può analizzare lo spostamento dei piani cristallini dovuto alla trasformazione martensitica. La austenite presenta una struttura cubica, ad elevata simmetria, mentre la martensite appartiene a gruppi spaziali a più bassa simmetria, in genere monoclini, ortorombici o trigonali;
2. livello microscopico: con il microscopio ottico si può riconoscere la struttura martensitica, simile a quella ottenuta negli acciai (da cui deriva il nome *martensite*, dallo scopritore Martens);
3. livello macroscopico: cambiamento di forma, risultato che viene utilizzato in ambito ingegneristico, in seguito all'applicazione di un carico (*one-way*) o alla variazione della temperatura (*two-way*).

La caratteristica principale delle leghe a memoria di forma è che a differenza della maggior parte dei solidi non presentano una singola struttura cristallina, ma ben due. La conseguenza è che è possibile passare da una struttura cristallina all'altra andando a variare le condizioni al contorno⁹. Come spiegato in precedenza, infatti, la trasformazione martensitica, che permette di ottenere la martensite, può essere ottenuta tramite una variazione di temperatura oppure tramite l'applicazione di uno sforzo o ancora grazie a una combinazione di questi fattori. Bisogna però sottolineare che, se esiste una sola forma di austenite, esistono diverse forme di martensite, che si possono ottenere variando le condizioni esterne (carico applicato, direzione di questo e temperatura).

Inoltre, quando si trattano materiali, le proprietà macroscopiche, come ad esempio la durezza, la malleabilità o lo scorrimento viscoso, sono in stretto legame con la struttura cristallina, quindi bisogna essere consapevoli del risultato che si cerca e della caratteristica fisica-meccanica che si vuole ottenere.

Entrando più nel dettaglio di questo aspetto si può iniziare a parlare più specificatamente del composto intermetallico di Ni e Ti in un rapporto stechiometrico circa 1:1, anche noto come Nitinol (*Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*), nome commerciale che deriva dal laboratorio di prova della Marina degli Stati Uniti dove è stata scoperta la lega.

Le forme cristalline di NiTi sono:

- Austenite: fase stabile a più alta temperatura, struttura cristallina cubica a corpo centrato, appartenente al gruppo spaziale $Pm\bar{3}m$ (numero 221), con prototipo CsCl. Il materiale in questa forma è duro e difficilmente deformabile.
- Martensite: fase stabile a più bassa temperatura, struttura cristallina monoclina distorta, appartenente al gruppo spaziale $P2_1/m$ (numero 11), con prototipo NiTi. In linea generale esiste la martensite non deformata, detta anche *twinned*, ovvero speculare rispetto a un piano tra due celle unitarie; questa tipologia si genera senza difetti irreversibili nel reticolo cristallino. Da questa forma si può passare tramite una deformazione alla martensite deformata, detta anche *detwinned*; il risultato ricorda il mantice di una fisarmonica. Questo processo è reversibile.

Anche la trasformazione da austenite a martensite è reversibile, indipendentemente dalla deformazione eventualmente subita dalla martensite: tramite semplice riscaldamento si torna alla forma dell'austenite ed è per questo motivo che si parla di effetto a memoria di forma o SME (da *Shape Memory Effect*).

10

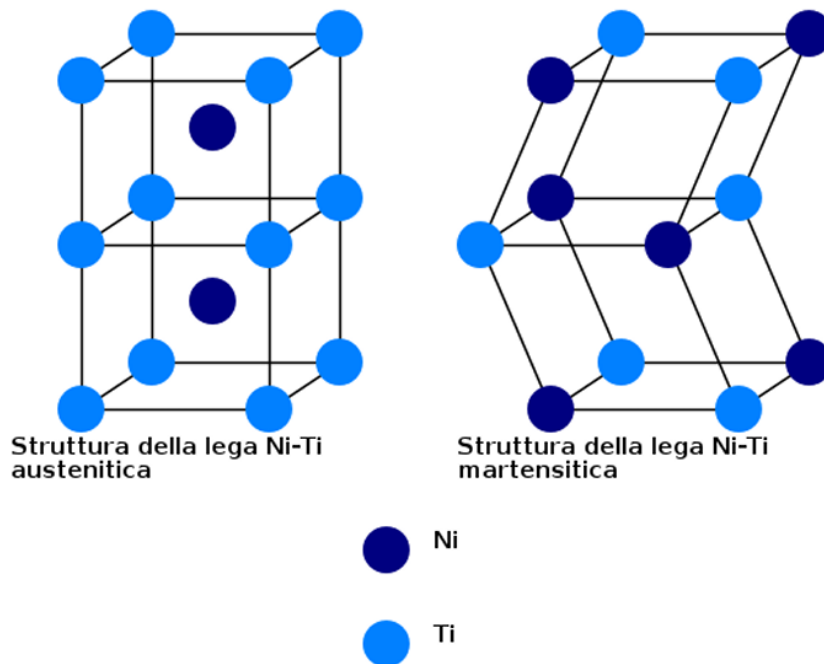


Figura 6: rappresentazione struttura cristallina della fase austenite a sinistra e martensite a destra della lega NiTi.¹⁰

Prima di entrare nello specifico delle varie possibilità è appropriato inserire uno schema (Figura 7) che permetta di riassumere tutte le possibilità e i risultati ottenibili dall'effetto a memoria di forma e della pseudoelasticità¹¹.

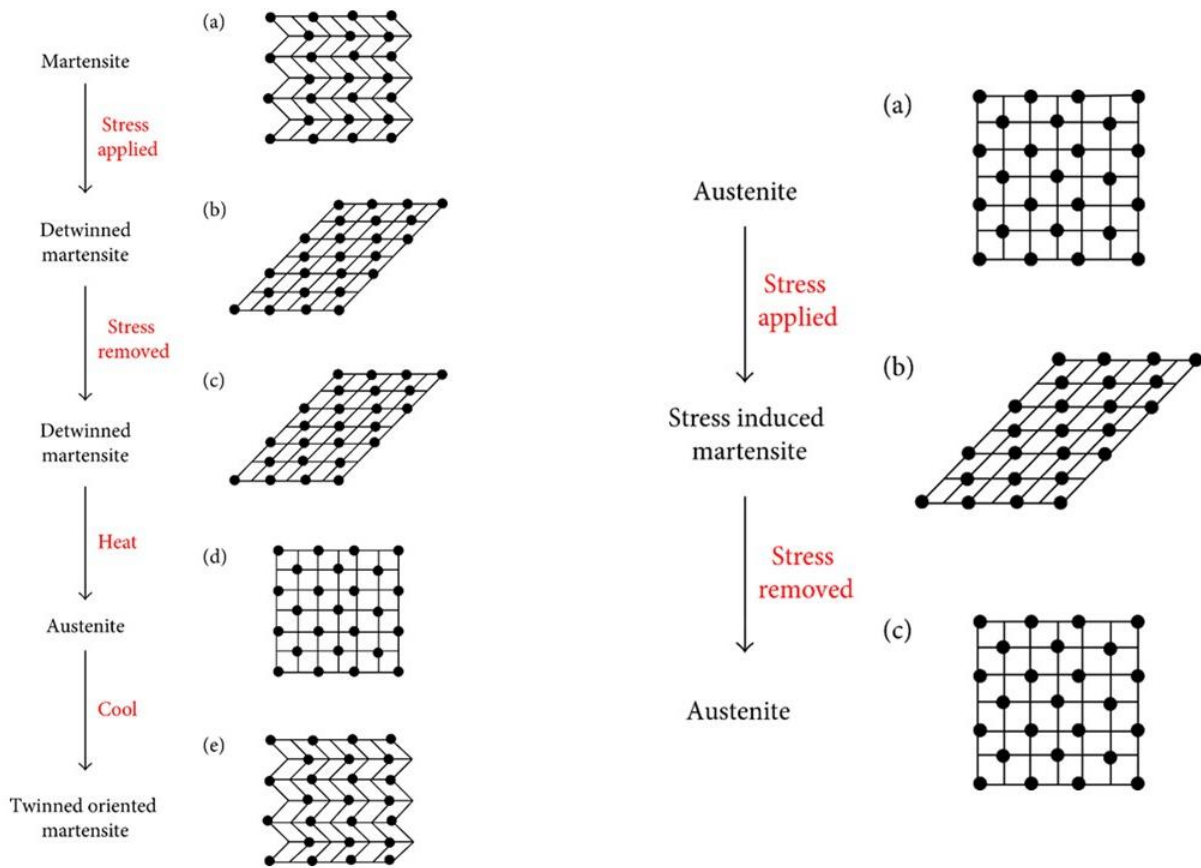


Figura 7: possibili percorsi nelle SMA; a sinistra viene mostrato l'effetto a memoria di forma; a destra viene mostrata la pseudoelasticità¹¹.

A sinistra si osserva l'effetto a memoria di forma: partendo dalla martensite *twinned* è possibile ottenere una martensite *detwinned* applicando uno sforzo; questa ultima rimane stabile anche dopo aver rimosso lo sforzo; grazie al riscaldamento è possibile ottenere la austenite, fase stabile a più alta temperatura, la quale può essere trasformata nuovamente in martensite *twinned*, che rappresenta il punto dal quale si era partiti. Per questo motivo si parla di processo reversibile.

A destra, invece, viene rappresentato l'effetto della pseudoelasticità: partendo dalla austenite è possibile applicare uno sforzo e ottenere la martensite indotta da stress; una volta che lo sforzo viene rimosso si ritorna alla fase di partenza.

2.1 Austenite – martensite non deformata tramite variazione di temperatura

È possibile ottenere la trasformazione di fase⁹ da austenite a martensite *twinned* andando a raffreddare il sistema al di sotto di una certa temperatura. Poiché questo processo non avviene a una T precisa ma in un intervallo di T , la trasformazione sarà completa solo se $T < M_f$ (temperatura alla quale tutta la martensite si è formata). Da notare che, al diminuire di T tra M_s e M_f , ossia tra la temperatura alla quale inizia la formazione della fase martensite ($s = start$) e quella a cui finisce ($f = finish$), non si ha l'accrescimento dei nuclei già formati, come avverrebbe nella maggior parte dei processi, ma si ha la formazione di nuovi, fino a che tutto il sistema sarà costituito solo da martensite (**Figura 8**).

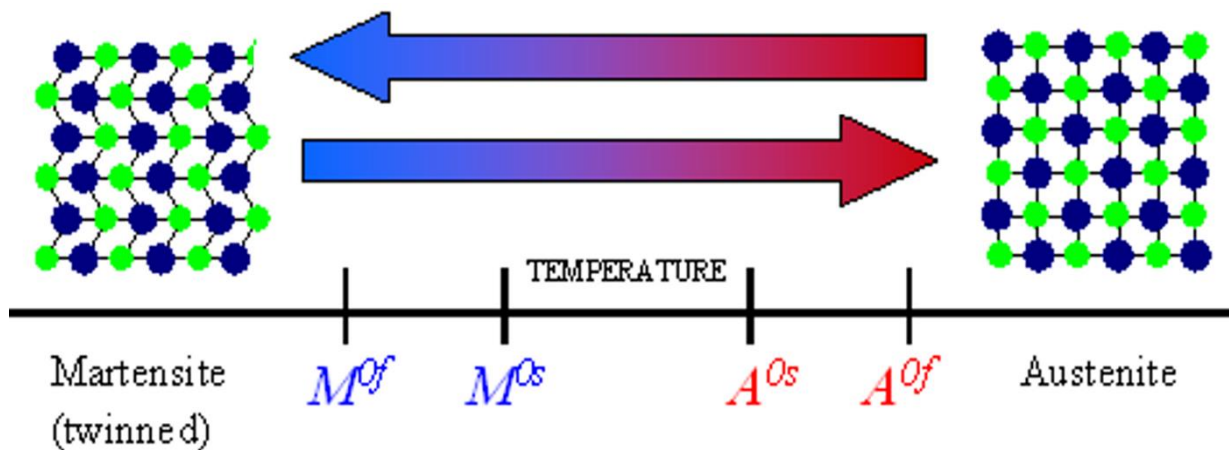


Figura 8: trasformazione di fase indotta dalla variazione di temperatura⁹.

Oltre ai metodi di indagine “classici” per riconoscere in quale stato si trova un composto, come l’analisi da diffrazione a raggi X (XRD) e l’analisi metallografica, esistono anche delle grandezze macroscopiche che variano a seconda della struttura cristallina: suono e resistività elettrica.

Il suono, infatti, viene propagato in maniera differente a seconda dello stato in cui si trova il composto. Per esempio, se si hanno a disposizione due barre metalliche di NiTi, una nella fase di austenite e l’altra in quella di martensite, lasciandole cadere per terra faranno rumori totalmente differenti. Nel primo caso il suono sarà il classico rumore metallico che tutti si aspettano, nel secondo si sentirà un rumore più sordo, come se a cadere fosse un pezzo di legno. Questo curioso risultato viene facilmente spiegato pensando alla propagazione dell’onda sonora: la struttura cristallina regolare dell’austenite permette al suono di viaggiare indisturbato, mentre la struttura disordinata della martensite smorza e deflette le vibrazioni meccaniche, producendo un suono soffocato.

È interessante notare la somiglianza dei diversi orientamenti dei domini della martensite con le pareti di una camera anecoica (**Figura 9**), cioè insonorizzata, all’interno della quale non si ha riflessione di onde sonore.



Figura 9: immagine dell'interno di una camera anecoica, che ricorda gli orientamenti dei domini martensitici. Anche in questo caso vengono interferite le onde sonore⁹.

Allo stesso modo, la resistività elettrica è in genere maggiore nei cristalli più disordinati e con minore simmetria. Grazie a questo aspetto la misura di resistenza elettrica viene utilizzata in alternativa alla più comune calorimetria a scansione differenziale (DSC).

2.2 Martensite non deformata - martensite deformata tramite sforzo meccanico

Partendo dalla martensite *twinned*, ottenuta ponendo il sistema alla giusta temperatura, è possibile ottenere una seconda variante di questo stato applicando uno sforzo meccanico. Il materiale passa a uno stato deformato attraverso quello che si chiama processo di *detwinning* del cristallo. Se questo processo avviene al di sotto della temperatura di transizione, quando il carico viene rilasciato il materiale rimane nello stato deformato; è possibile in ogni caso tornare alla fase di austenite per semplice riscaldamento del sistema al di sopra di A_f (**Figura 10**).

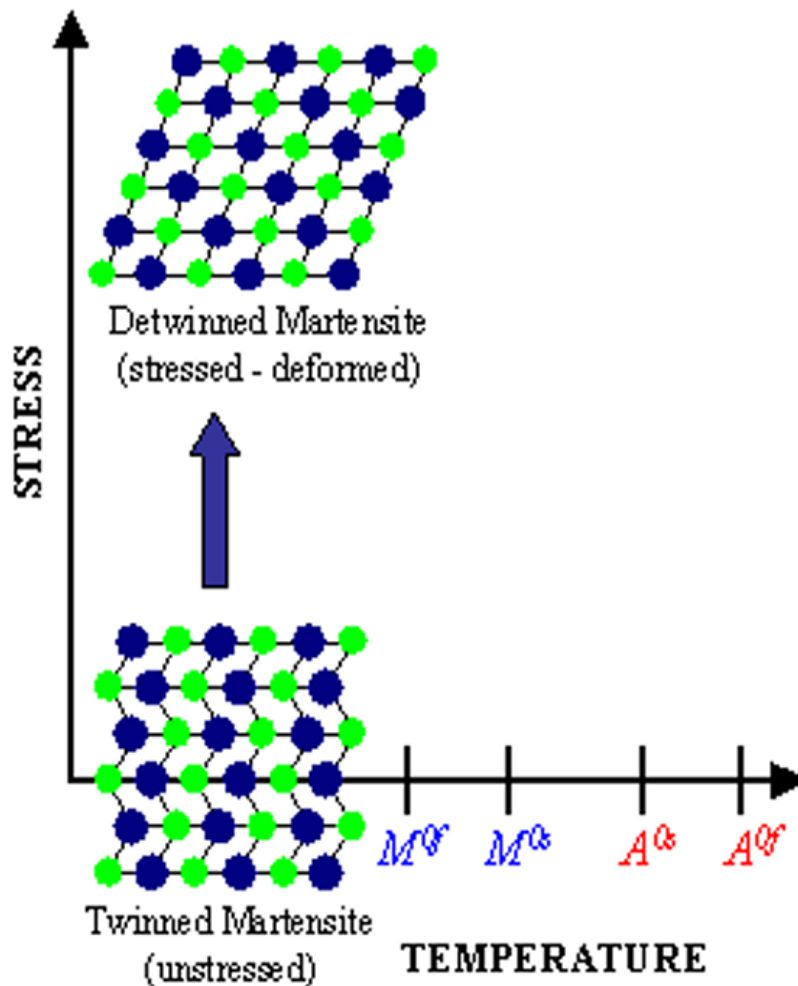


Figura 10: trasformazione da martensite twinned a detwinned tramite applicazione di uno sforzo meccanico⁹.

2.3 Austenite – martensite deformata

Ovviamente è possibile combinare le due situazioni precedenti e partendo dalla austenite ottenere la martensite *detwinned* sia raffreddando sia applicando un carico. Infine, sempre riscaldando a una $T > A_f$, si potrà ritornare alla condizione iniziale. Aspetto importante è che le temperature di trasformazione dipendono dal carico applicato: a carichi maggiori corrispondono temperature di transizione maggiori; di solito si ha una dipendenza lineare tra questi due fattori, come riportato precedentemente nell'equazione di Clausius - Clapeyron.

Si può ottenere una martensite deformata partendo dallo stato di austenite e applicando solo uno sforzo meccanico. In questo caso si ottengono allungamenti percentuali molto alti (anche fino al 10%). In seguito al rilascio del carico, il materiale recupera la forma originale e torna allo stato di austenite. La differenza con le situazioni precedenti in cui si manifestava l'effetto a memoria di forma, è che non è necessaria nessuna variazione di temperatura affinché avvenga il processo inverso. Il materiale sembra essere elastico ed è per questo che si parla di pseudoelasticità o superelasticità. Questo perché, la martensite che si forma per effetto del carico è la *stress-induced martensite*, che a temperature superiori ad A_f è termodinamicamente instabile, perciò, quando il carico viene rimosso il materiale ritorna nella sua fase cristallina di partenza, cioè austenite (**Figura 11**).

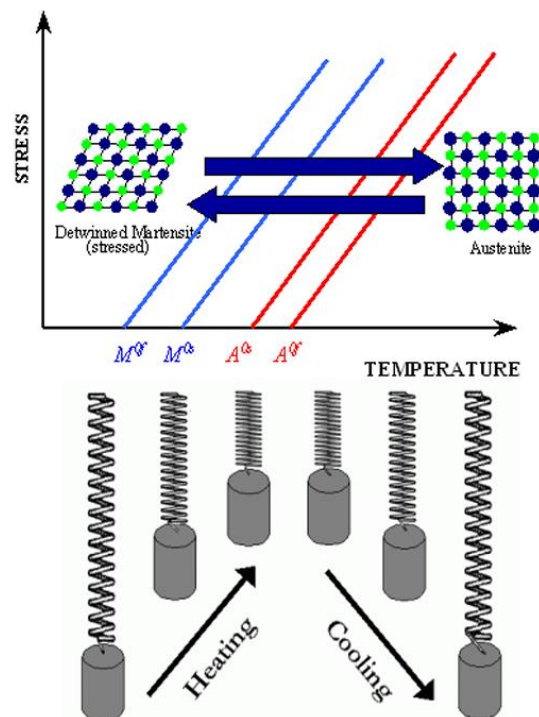


Figura 11: trasformazione di fase da austenite a martensite detwinned tramite variazione di T e di carico applicato⁹.

2.4 Trattazione a livello cristallografico

Come riportano Bin Li *et al.*¹² è molto difficile comprendere cosa accade a livello atomico durante questo tipo di trasformazione. Nonostante negli ultimi anni siano stati fatti diversi passi avanti, non è ancora del tutto chiaro il meccanismo che permette di passare da una struttura cubica a corpo centrato a una struttura monoclina in modo reversibile, come accade per il composto NiTi. Nel loro lavoro sono state svolte delle simulazioni a livello atomico per capire come avvenga la trasformazione martensitica e come si generi la martensite *twinned*.

I risultati mostrano che i nuclei di martensite derivanti dalla fase genitore formano già la struttura geminata, quindi si ha una sorta di accomodamento a livello cristallino che avviene naturalmente. Inoltre, sono arrivati alla conclusione che le interfacce tra i grani possono muoversi liberamente e in modo reversibile.

Un'altra scoperta importante è la presenza di una struttura *dual-lattice*, cioè a doppio reticolo: il legame Ti – Ti nella cella unitaria monoclina è relativamente debole e permette un facile riorientamento delle unità reticolari. Quindi, due unità reticolari con diversa orientazione coesistono nello stesso grano di martensite e questo provoca una perdita di periodicità a lungo raggio, producendo un ulteriore grado di libertà che permette di accogliere le deformazioni sia interne sia esterne. Questo spiegherebbe perché la martensite non deformata (B19', in seguito verrà spiegata questa nomenclatura) è pronta a adattarsi allo *strain* (deformazione) e soprattutto perché questo processo è reversibile.

Secondo questo studio l'effetto a memoria di forma in NiTi è originato da due processi fisici: il primo è la trasformazione martensitica reversibile che permette di passare da austenite (B2) a martensite non deformata (B19'), il secondo è proprio il *twinning* della martensite, anche questo verosimilmente reversibile.

La simulazione è stata eseguita con un metodo chiamato MEAM (*modified embedded atom method*). In breve, partendo dalla struttura cubica B2 è possibile evidenziare una famiglia di piani cristallini, in questo caso $\{110\}$, in modo da seguire la trasformazione di questa durante la trasformazione martensitica e il processo di *twinning*. Partendo da questo risultato è possibile stabilire una corrispondenza univoca tra la fase genitore e la fase prodotta.

Il risultato mostra che i grani di martensite si formano velocemente all'interno della fase genitore austenitica e che durante la trasformazione martensitica $B2 \rightarrow B19'$ possono essere individuate queste relazioni tra i piani:

- $(001)_{B2} \rightarrow (100)_{B19'}$
- $(110)_{B2} \rightarrow (001)_{B19'}$
- $(1\bar{1}0)_{B2} \rightarrow (010)_{B19'}$

In questo articolo viene riportata la **Figura 12** nella quale si evidenziano queste relazioni:

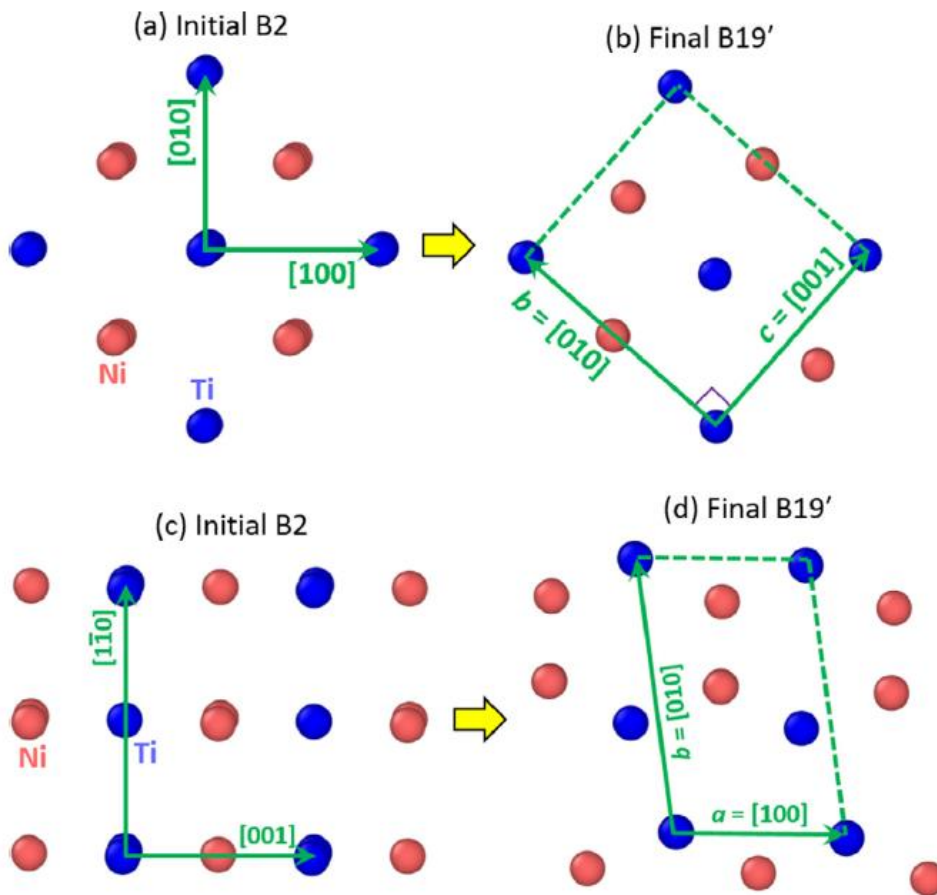


Figura 12: rappresentazione sistema di coordinate per la austenite B2 e la martensite B19'. In rosso gli atomi di Ni e in blu quelli di Ti. (a) visione lungo [001] della struttura cubica; (b) visione lungo [110] della struttura monoclina; (c) visione lungo [110] della struttura cubica; (d) visione lungo [001] della struttura monoclina¹².

Ciò che si ottiene da questa simulazione è una rappresentazione grafica dei grani di austenite e martensite su un piano (**Figura 13**).

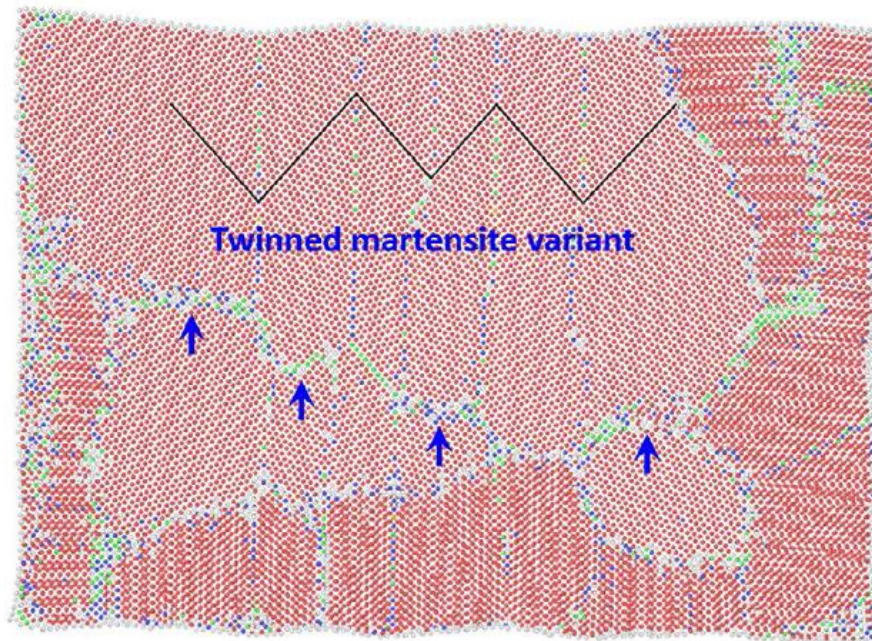


Figura 13: risultato ottenuto dalla simulazione. Le frecce indicano dei difetti che si formano quando si incontrano due reticoli che non perfettamente in fase; atomi di Ti in blu e atomi di Ni in rosso¹².

Facendo un ingrandimento del risultato finale (**Figura 13**) si può capire bene cosa si intende con *twinned*: in **Figura 14** viene riportato un dettaglio della martensite *twinned* B19' in cui gli atomi di Ni sono in rosso e gli atomi di Ti in blu, come nella figura precedente. La linea tratteggiata evidenzia i piani (001) della martensite *twinned*, mentre la linea continua è il piano di geminazione (*twinned boundary*). È da notare che questo ultimo coincide con un filare di atomi di Ti e che non può essere un piano di Ni o di Ni – Ti a causa della struttura monoclinica.

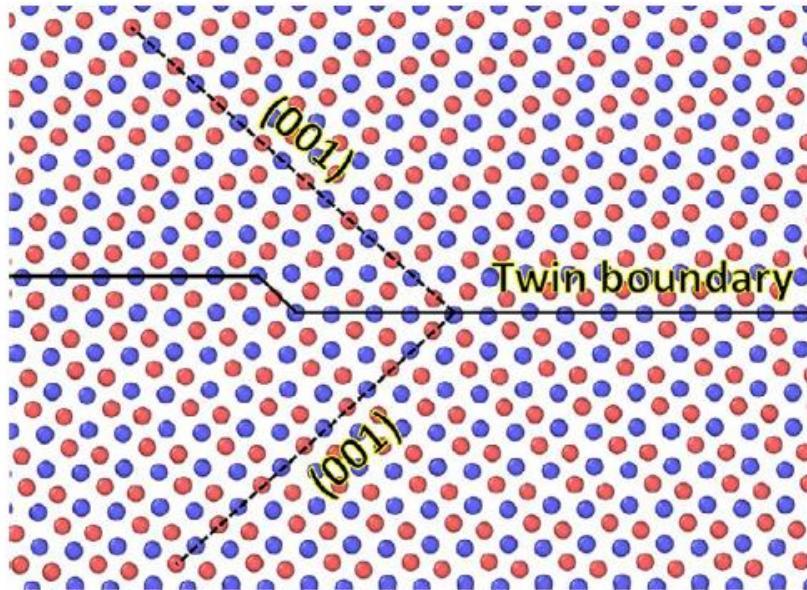


Figura 14: ingrandimento della fig.13 per evidenziare il piano di twin; in rosso gli atomi di Ni e il blu gli atomi di Ti¹².

Ciò che si evince è che le strutture geminate della martensite nucleano all'interno del reticolo dell'austenite già soddisfacendo la relazione che le lega una all'altra. Per cercare di capire meglio questo fenomeno, senza entrare troppo nel dettaglio, viene riportata la **Figura 15** nella quale i piani $\{110\}_{B2}$ si sono trasformati nei piani $\{001\}_{B19'}$.

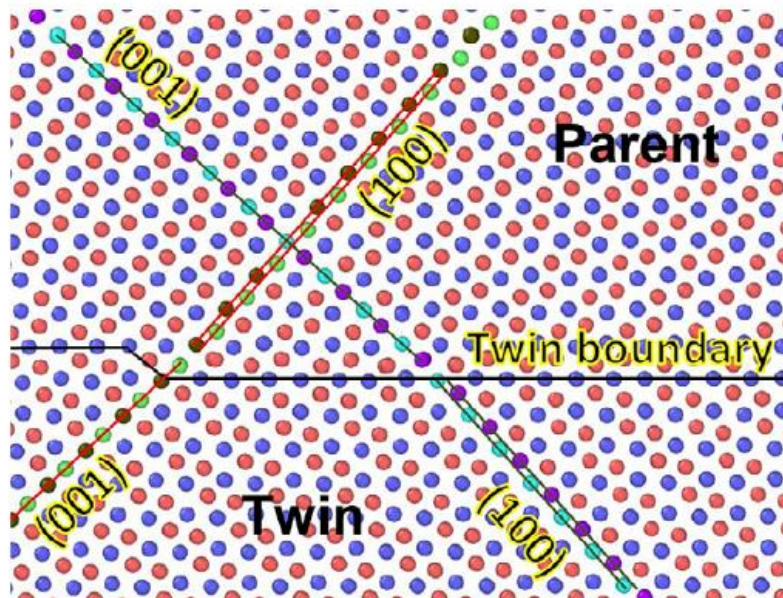


Figura 15: analisi della trasformazione del reticolo rispetto al piano di geminazione (011). Per comodità, il cristallo superiore è designato come genitore (parent) e il cristallo inferiore come geminato (twin). La trasformazione è tale che il piano (001) del genitore (atomi in azzurro e viola indicati dalla sola linea verde scuro) venga trasformato nel piano (100) del gemello; analogamente il piano (100) del genitore (atomi in verde chiaro e verde scuro indicati dalla doppia linea rossa) venga trasformato nel piano (001) del gemello¹².

Per semplicità, quella che viene indicata come *parent* è già martensite, mentre quella indicata come *twin* è la variante geminata della martensite presa in esame. Il piano (110) della fase B2 corrisponde al piano con i pallini azzurri e viola ed è il piano che si trasforma in (001) nella martensite B19 e in (100) nella martensite geminata B19'. Allo stesso modo, il piano con i pallini verde chiaro e scuro è quello $(1\bar{1}0)_{B2}$ che si trasforma in $(100)_{B19}$ e in $(001)_{B19\text{twin}}$.

Quello che emerge dagli studi è che la trasformazione martensitica ricorda la trasformazione che permette di passare da una struttura *bcc* (cubica a corpo centrato) nei metalli a una struttura *hcp* (esagonale compatta); per questo motivo la cella unitaria monoclinica della martensite può essere immaginata come una cella esagonale compatta distorta, in modo tale da ripercorrere un processo più conosciuto.

Da notare bene che nel sistema esagonale è possibile indicare i piani con gli indici di Miller *hkil*, dove *i* non è un indice indipendente ma legato agli indici *h* e *k* ($i = -(h+k)$), per tenere conto della simmetria esagonale.

Il meccanismo che permette di passare da *bcc* a *hcp* (studiato per il Ti puro) prevede queste relazioni:

- $(110)_{bcc} \rightarrow (0001)_{hcp}$
- $(1\bar{1}0)_{bcc} \rightarrow (10\bar{1}0)_{hcp}$

Quindi, uno dei due piani ortogonali {110} nella cella *bcc* viene trasformato nel piano basale della *hcp* (001) e l'altro viene trasformato nel piano (110) e suoi equivalenti. Questo dà origine a quella che viene chiamata relazione di orientamento di Burgers, secondo cui ci sono dei piani paralleli che rimangono tali durante una trasformazione. Nel caso del titanio, che possiede due forme allotropiche, una ad alta temperatura, cubica a corpo centrato, detta fase β , e una stabile a bassa temperatura, con una cella unitaria esagonale compatta, detta fase α , queste relazioni, rappresentate¹³ come in **Figura 16**, sono:

- $\{0001\}_{\alpha} // \{110\}_{\beta}$
- $\{11\bar{2}0\}_{\alpha} // \{111\}_{\beta}$

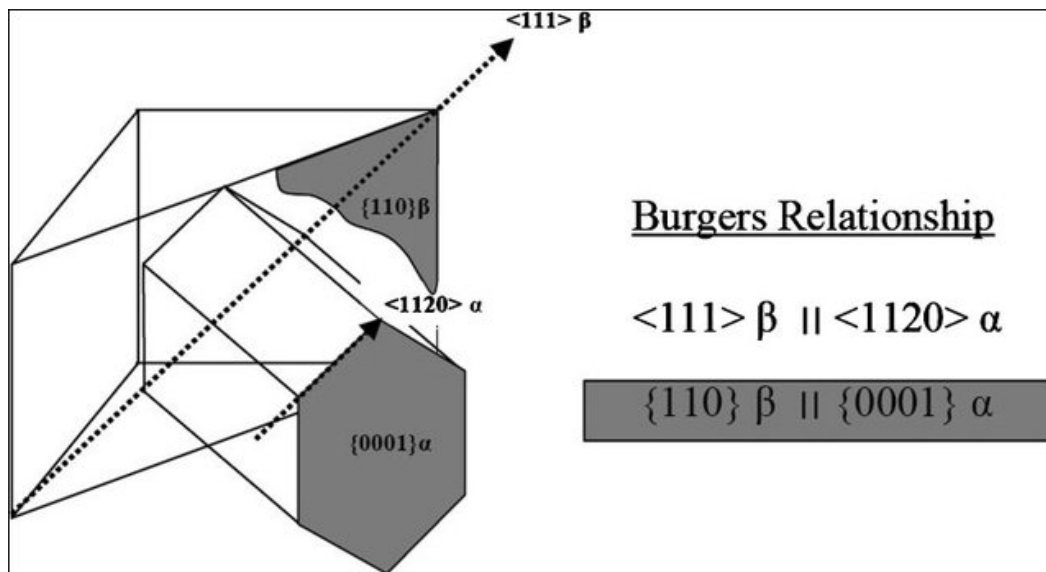


Figura 16: relazione di orientamento di Burgers tra una struttura cubica e una struttura esagonale¹³.

Quindi, immaginando di vedere la struttura cubica lungo la direzione $[1\bar{1}0]$, senza spostare nessun atomo, è possibile costruire un esagono distorto direttamente dal piano $(1\bar{1}0)$; questo piano contiene la struttura base per l'unità ortorombica che successivamente si trasformerà nel piano (001) del reticolo monoclinico della martensite. Lo stesso piano può essere leggermente inclinato per mostrare lo stesso reticolo, ma questa volta in tre dimensioni (**Figura 17**). Viene quindi definito un nuovo sistema di assi cristallografici e il piano verde ha indici di Miller (011) . La **Figura 17a-b** mostra quindi come un reticolo esagonale può essere ottenuto dalla struttura B2 della austenite. Tuttavia, a causa della sua simmetria, è possibile costruire un altro reticolo esagonale che differisce soltanto per l'orientazione, come mostrato in **Figura 17c**. Questo reticolo di nuovo costituisce la base per la formazione della cella monoclinica B19', ma con una relazione di *twinning* rispetto a quella precedente. Infine, come mostrato in **Figura 17d**, si possono sovrapporre le due celle esagonali ottenute. Poiché non è stato spostato nessun atomo, la struttura è ancora la B2 della fase genitore. Il piano (011) è condiviso dalle due celle ed è l'origine del fenomeno di *twinning* caratteristico della martensite non deformata nelle SMAs.

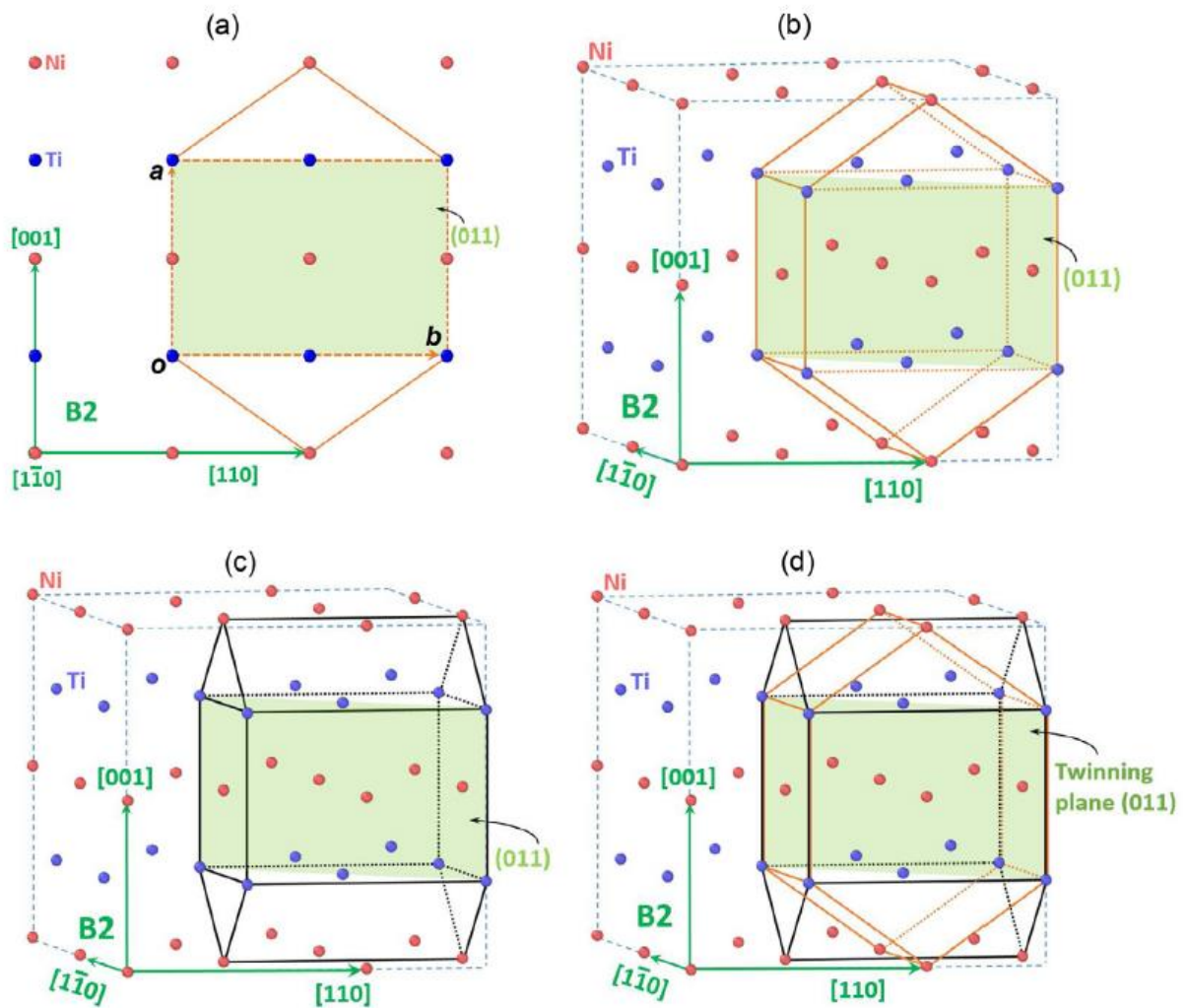


Figura 17: modellizzazione e analisi della trasformazione $B2 \rightarrow B19$ e il fenomeno di twinning per il piano (011) di B19; a) struttura cubica B2 vista lunga $[1\bar{1}0]$: aggiungendo gli atomi di Ni su questi piani si può individuare un esagono; le linee tratteggiate delineano un reticolo ortorombico con tre assi a , b e c (perpendicolare al piano del foglio), che invidia la struttura di base della martensite B19. b) vista 3D di (a); il piano diagonale verde è (011) rispetto al reticolo ortorombico. c) altro possibile reticolo esagonale costruito a partire da B2 senza spostare gli atomi. d) combinazione di (b) e (c): struttura gemellata, in cui il piano verde (011) è il piano di twinning¹².

2.5 Come abbassare la temperatura di trasformazione martensitica

Come riportato da Otsuka e Ren ¹⁴ è possibile andare a controllare e modificare la temperatura di trasformazione variando la composizione delle leghe e attraverso trattamenti di invecchiamento. Infatti, quando viene aggiunto un elemento o si effettua un trattamento termomeccanico, che introduce precipitati e/o dislocazioni, non cambia solo la temperatura di trasformazione martensitica, ma possono cambiare anche il percorso di trasformazione e il prodotto della trasformazione stessa. Per esempio, aggiungendo il ferro il processo passa da una trasformazione $B2-B19'$ a uno stadio a una trasformazione $B2-R-B19'$ a due stadi, in cui R è una fase intermedia trigonale appartenente al gruppo spaziale $P\bar{3}$ (N. 147) con prototipo NiTi.

La temperatura di trasformazione martensitica è fortemente dipendente dalla composizione della lega. Per questo motivo è importante chiedersi in quale sito si trovino gli elementi costituenti il composto. Non è sempre facile trovare una risposta a questa domanda, ma bisogna tenere a mente alcuni fattori determinanti.

Il primo fattore è sicuramente la configurazione elettronica dell'elemento di lega, che tenderà naturalmente a sostituire l'elemento simile dal punto di vista elettronico. Per esempio, Zr e Hf hanno la stessa configurazione elettronica esterna di Ti: tutti hanno una configurazione nd^2 nel guscio esterno. Perciò, ci si aspetta che questi elementi andranno a sostituire il Ti piuttosto che il Ni. Al contrario, Fe e Co sono vicini al Ni nella tavola periodica, perciò ci si aspetta che questi vadano a sostituire il nichel nella lega Ni-Ti.

Oltre alla configurazione elettronica ci sono altri fattori che giocano un ruolo centrale come l'affinità chimica e la dimensione atomica.

Sperimentalmente si è osservato che la temperatura di trasformazione martensitica è fortemente dipendente dalla composizione e dagli elementi di lega. In alcuni casi, basta un cambiamento dell'uno per cento nella composizione per cambiare la temperatura di trasformazione, anche per più di 100 K.

2.5.1 Dipendenza della temperatura M_s dal contenuto di Ni nelle leghe Ni-Ti binarie.

Dal diagramma di fase (**Figura 18**)¹⁵ si vede che la lega Ni-Ti ha un intervallo di solubilità dei due elementi tra 50 e 58 at% di Ni, con la massima solubilità a 1118 °C. A partire dalla composizione equi-atomica è possibile solubilizzare delle leghe più ricche in Ni, mentre non è possibile sintetizzare delle leghe con un contenuto di Ti maggiore di 50 at%. Di conseguenza è possibile eseguire una tempra di solubilizzazione da alta temperatura per ottenere una soluzione solida senza precipitati al fine di studiare l'effetto del contenuto di Ni sulla temperatura di trasformazione.

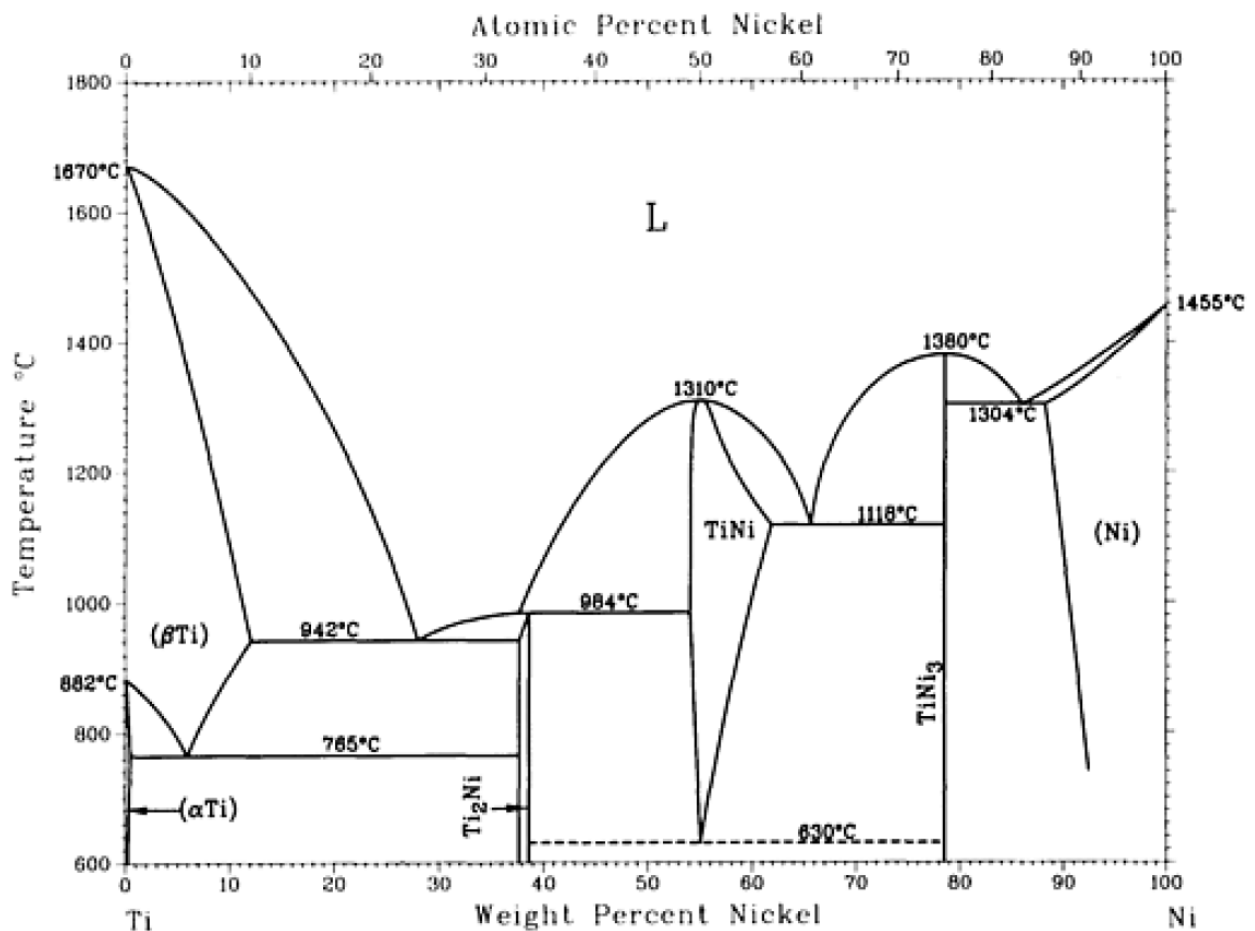


Figura 18: diagramma di stato Ni - Ti¹⁵.

Quello che si è osservato sperimentalmente è rappresentato in **Figura 19**. Si osserva che M_s è fortemente dipendente dalla concentrazione di Ni; in particolare, nella parte ricca in Ni, questo elemento causa un decremento drastico della temperatura di trasformazione.

Il limite di solubilità dalla parte del Ti è quasi verticale e questo non rende possibile avere una soluzione solida ricca in titanio. Per questo motivo, le leghe ricche in Ti mostrano lo stesso comportamento delle leghe $Ti_{50}Ni_{50}$ (at%).

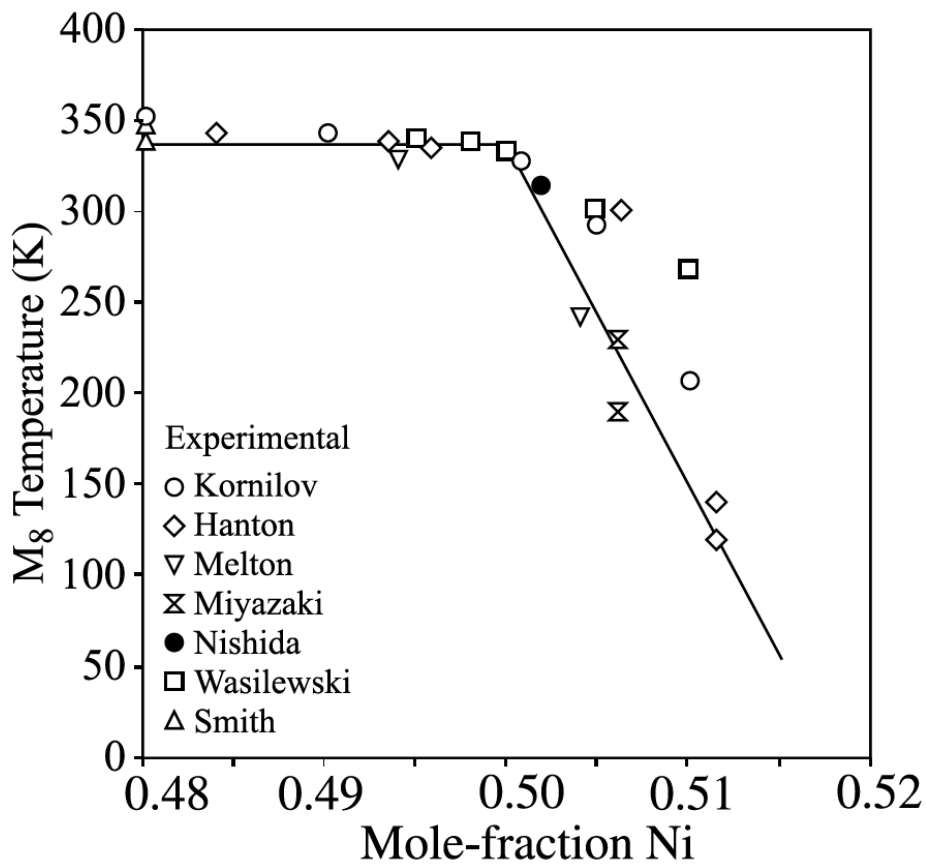


Figura 19: temperatura M_s in funzione del contenuto di Ni nelle leghe binarie Ni-Ti. I simboli diversi indicano dati raccolti da autori diversi. La linea solida è ottenuta da calcoli termodinamici¹⁴.

2.5.2 Dipendenza della temperatura M_s da un elemento di lega

Ci sono diversi elementi con i quali è possibile andare a modificare la temperatura di trasformazione martensitica nelle leghe a base di Ni-Ti. In **Figura 20** sono riportati i dati presenti in letteratura che riguardano l'aggiunta di un terzo elemento di lega.

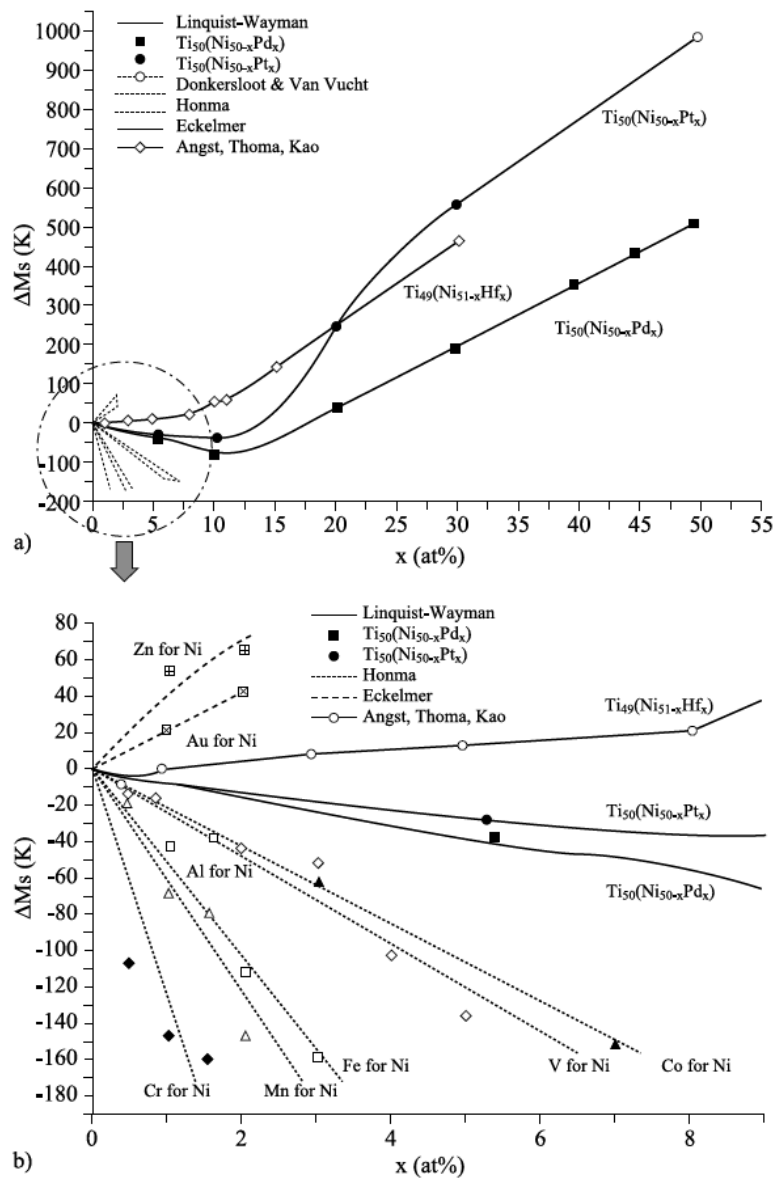


Figura 20: effetto degli elementi di lega Fe, Pd, Pt, Hf, Co, V, Mn, Au, Zr, Al e Cr su M_s nel sistema Ni-Ti. a) intervallo composizionale del terzo elemento aggiunto in lega tra 0 e 55% in atomi, b) ingrandimento del grafico nell'intervallo di composizione tra 0 e 9% in atomi¹⁴.

Come si può notare, ci sono alcuni elementi che innalzano la M_s , come Zr, Au e Hf, e altri che la abbassano, come Cr, Mn, Fe, V e Co. Da un punto di vista sperimentale è importante

verificare, oltre l'effetto dell'elemento di lega, anche la possibilità di controllare accuratamente la composizione della soluzione solida che si vuole ottenere. Ad esempio, il Cr abbassa fortemente la temperatura di trasformazione presa in esame, come si evince dalla pendenza grande e negativa della curva che rappresenta questo andamento: ciò vuol dire che piccole variazioni nella quantità di cromo causano una notevole variazione in termini di M_s e questo può non essere facile da controllare, soprattutto in ambito industriale. Anche per questo motivo, in questo lavoro di tesi si è scelto il ferro come terzo elemento di lega per influenzare la temperatura di trasformazione martensitica.

Gli elementi di lega non solo cambiano la T di trasformazione, ma, spesso, cambiano anche il prodotto o la via della trasformazione stessa. Un tipico esempio, come accennato precedentemente, è la lega Ni-Ti che segue una trasformazione diretta $B2-B19'$, ma l'aggiunta del Fe porta ad una trasformazione a due vie del tipo $B2-R-B19'$. L'aumento del contenuto di Fe porta ad una separazione sempre maggiore tra le trasformazioni $B2-R$ e $R-B19'$. Come mostrato in **Figura 21**, la temperatura di transizione M_s diminuisce all'aumentare del contenuto di Fe nella lega ternaria Ti-Ni-Fe.

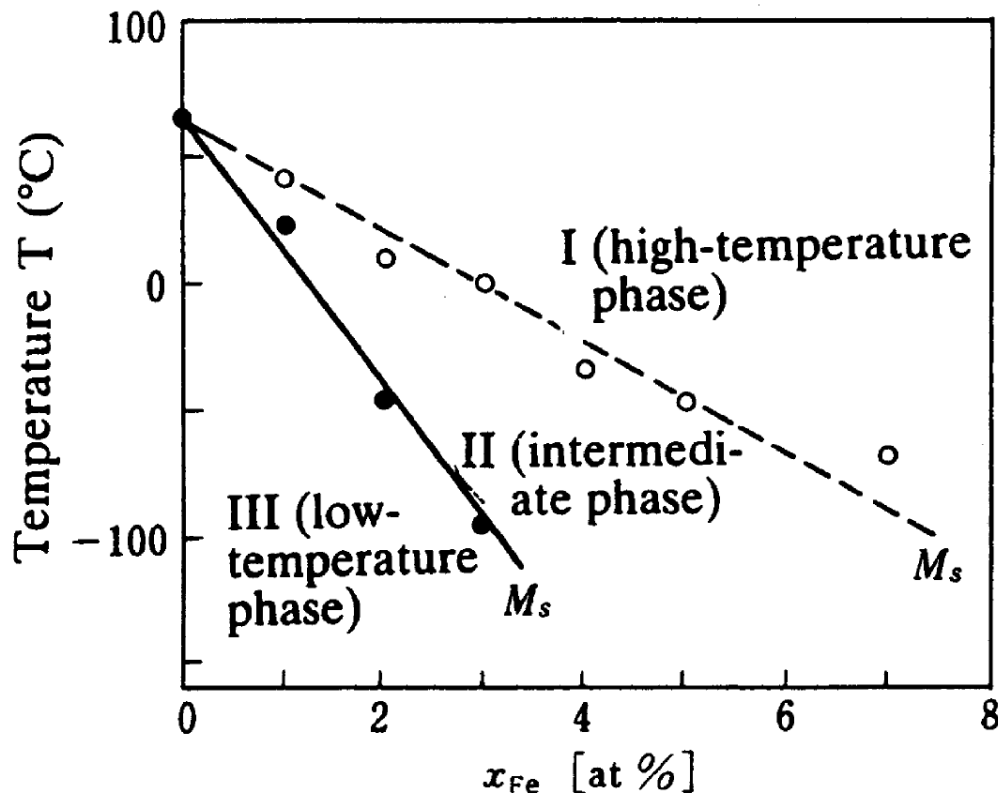


Figura 21: effetto dell'aggiunta di Fe su M_s e sul percorso di trasformazione. I, II e III rappresentano rispettivamente la fase B2 austenite, la fase R e la fase B19' martensite¹⁴.

2.5.3 Dipendenza della temperatura di trasformazione dal trattamento di invecchiamento

Come si è visto in precedenza la T_{trasf} è molto sensibile alla composizione della lega e questo è poco desiderabile in molti casi, poiché è necessario un controllo preciso della composizione per ottenere la temperatura di transizione e le proprietà desiderate.

Nonostante ciò, esiste un modo per aggiustare la temperatura di transizione nelle leghe Ni-Ti ricche in Ni: quando questo tipo di leghe viene invecchiato alternativamente tra due temperature (*aging temperatures*), la temperatura di trasformazione viene controllata soltanto dalla T scelta e non dal numero di cicli effettuati. Questo permette di controllare la T_{trasf} solamente cambiando la temperatura di invecchiamento.

Abbastanza recentemente è stata chiarita l'origine di questo fenomeno: esiste un equilibrio tra la fase NiTi e Ti_3Ni_4 ¹⁴. Poiché la M_s è dipendente dalla dimensione e densità dei precipitati di Ti_3Ni_4 , allora è possibile controllare la temperatura di trasformazione controllando la temperatura e il tempo di invecchiamento.

Perciò l'idea chiave è quella di sfruttare una reazione di precipitazione da una soluzione solida Ni-Ti super-satura al fine di controllare la composizione della matrice e quindi avere un controllo preciso sulla temperatura di trasformazione.

2.5.4 Effetto di un elemento di lega e dei precipitati/dislocazioni sul percorso di trasformazione

È possibile comprendere come l'alligazione e i trattamenti termomeccanici cambino il percorso di trasformazione considerando la stabilità relativa, in funzione della temperatura, delle tre forme di martensite prese in considerazione: R , $B19$, $B19'$. Per il composto Ni-Ti, l'energia libera può essere illustrata come mostrato in **Figura 22 (a)**.

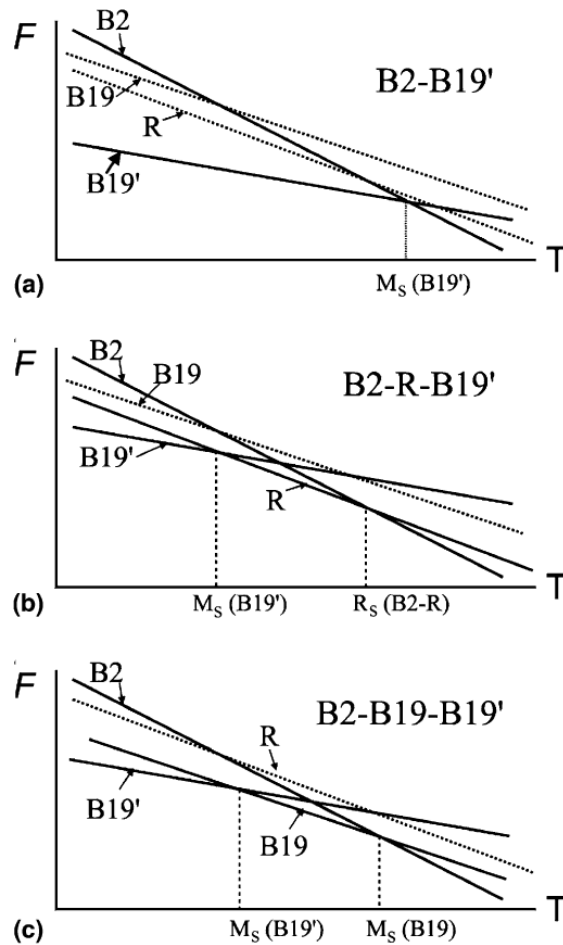


Figura 22: dove F è l'energia libera e T è la temperatura; rappresentazione schematica delle tre possibili vie di trasformazione nelle leghe Ti-Ni in relazione alla stabilità relativa delle possibili fasi martensitiche R , $B19$ e $B19'$. Le linee tratteggiate indicano quando la martensite è instabile ad ogni temperatura¹⁴.

L'elevata stabilità della martensite $B19'$ fa sì che la trasformazione avvenga solo in uno step $B2-B19'$. Partendo da questa situazione è possibile comprendere come l'alligazione o altri fattori modifichino la trasformazione martensitica.

L'aggiunta di Fe induce una fase intermedia R . La fase $B19'$ diventa più instabile, come mostrato in **Figura 22 (b)**: si vede che la linea di $B19'$ sale rispetto alla **Figura 22 (a)** che descrive il composto binario. Quindi, la fase $B2$ (austenite) si trasforma nella fase R (la

trasformazione inizia nel punto R_s , cioè R start) e poi in un secondo momento si trasforma nella fase $B19'$ nel punto M_s ($B19'$).

Per la stessa motivazione, si può capire come mai precipitati fini di Ti_3Ni_4 , ottenuti tramite invecchiamento, o l'introduzione di dislocazioni, introdotti tramite deformazione possano ugualmente cambiare la trasformazione introducendo la fase R intermedia. Infatti, durante la trasformazione il reticolo della fase $B2$ viene distorto nel reticolo della martensite. Tuttavia, i precipitati di Ti_3Ni_4 non si trasformano, perciò non seguono il cambiamento di forma. In aggiunta, si è trovato che il tempo di invecchiamento non influenza la temperatura R_s , ma ha un'influenza abbastanza forte sulla temperatura di trasformazione di $B19'$. Allo stesso modo, l'alta densità di dislocazioni crea una resistenza alla distorsione del reticolo; questa resistenza è tanto maggiore quanto maggiore è la distorsione del reticolo, come per la trasformazione del reticolo nella fase $B19'$, mentre questo effetto diventa molto piccolo per distorsioni reticolari molto piccole, come nella trasformazione nella fase R .

Infine, ci sono altri casi, per esempio l'aggiunta del Cu, che provocano sempre una destabilizzazione della martensite $B19'$, ma anche della fase trigonale R ; allo stesso tempo c'è una stabilizzazione della martensite $B19$, perciò in un sistema Ti-Ni-Cu la trasformazione martensitica seguirà il percorso $B2 - B19 - B19'$ (**Figura 22 (c)**).

Come spiegato e come riportato da Zhang *et al.*¹⁶ l'aggiunta di un terzo elemento al composto equi-atomico NiTi può provocare un cambiamento nella temperatura di trasformazione martensitica.

Come già visto, la lega a memoria di forma NiTi è ampiamente utilizzata per applicazioni industriali e mediche, grazie alle ottime proprietà di memoria di forma, proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione. L'aggiunta di un terzo elemento, come ad esempio Pd o Hf, che vanno a sostituire rispettivamente Ni e Ti, porta ad un aumento nella temperatura di trasformazione. Altri elementi, come quelli citati sopra, permettono un abbassamento della temperatura di trasformazione e questo può essere utile per applicazioni in ambito criogenico¹⁷. Per esempio, si possono scegliere come terzo elemento di lega il Cu o il Fe che inducono una trasformazione martensitica a due step. Quello che avviene nel sistema Ti-Ni-Cu è una trasformazione dalla austenite $B2$ (tipo CsCl, $Pm\bar{3}m$) alla martensite $B19$ (tipo AuCd, $Pmma$) e poi dalla martensite $B19$ alla martensite $B19'$ (tipo TiNi, $P2_1/m$).

Invece, quando viene aggiunto il Fe come terzo elemento di lega, questo entra nel sito del Ni e lo sostituisce. Poiché il Fe e il Ni hanno proprietà chimiche simili, ci si aspetterebbe

che la temperatura di transizione rimanesse circa la stessa del sistema NiTi di partenza. Tuttavia, è stato trovato che la temperatura di trasformazione dei sistemi Ni-Ti-Fe è molto più bassa dei sistemi binari NiTi, questo perché, come riportato in precedenza, il ferro stabilizza la struttura *B2* della austenite¹⁶. In base a quanto riportato dagli autori in questo ultimo articolo, per quanto riguarda il composto binario Ni₅₀Ti₅₀, a temperatura ambiente, si osservano entrambe le strutture: la struttura austenitica (*B2*) e le lamelle della struttura martensitica (*B19'*) e alcuni precipitati di Ti₂Ni, visibili anche con l'analisi ai RX.

Sempre secondo Zhang *et al*¹⁶. dall'analisi ai RX di questi composti si evince la presenza di precipitati di Ti₂Ni, che possono dare luogo a picchi di diffrazione, non sempre di facile lettura, perché dipendono sia da quanto i precipitati sono dispersi sia dall'orientazione più o meno casuale.

Per quanto riguarda l'analisi DSC (calorimetria a scansione differenziale), la quale verrà spiegata più avanti, nell'articolo preso in esame, viene riportato che, per la lega Ni₅₀Ti₅₀ ottenuta, l'intera trasformazione martensitica avviene in un intervallo di temperature comprese circa tra 13°C e 68°C, mentre per il composto ternario Ni₄₉Ti₄₉Fe₂ non vengono registrati picchi dovuti al cambiamento di fase tra -150°C e +150°C. Come spiegato dagli autori, questo vuol dire che il solo cambiamento di composizione ha portato a uno spostamento delle temperature di trasformazione notevole (sotto i -150°C), come si vede in **Figura 23**.

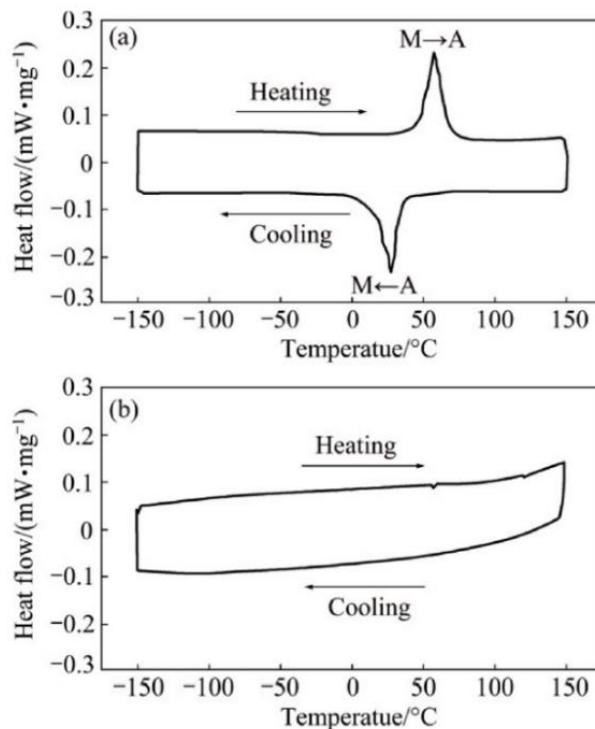


Figura 23: curve DSC di a) Ni₅₀Ti₅₀ e b) Ni₄₉Ti₄₉Fe₂¹⁶.

3. Scelta del progetto

Lo studio di leghe SMA con transizione martensitica a bassa temperatura, sebbene sia un argomento di grande interesse per applicazione come ad esempio l'Aerospazio, è tutt'oggi poco trattato in letteratura. In [18] gli autori hanno presentato lo stato dell'arte delle leghe SMA con temperature di transizione a temperature criogeniche. Tra i sistemi analizzati, la lega Ni-Ti-Fe viene presentata come uno dei sistemi di grande interesse.

Si è deciso quindi di indagare il sistema Ti-Ni-Fe per vedere come la sostituzione del Ni con il Fe vada ad influenzare le temperature della trasformazione martensitica e come un trattamento termico possa variare il risultato ottenuto. Essendo uno studio preliminare, il sistema scelto è stato quello di $Ni_{50-x}Ti_{50}Fe_x$, con $x = 0, 1, 2, 3$ (at%). Osservando il diagramma di fase binario Ni-Ti (**Figura 18**) si vede come non sia possibile effettuare un trattamento di invecchiamento, perché per avere una buona differenza di solubilità al variare della temperatura bisognerebbe spostarsi su una lega più ricca in Ni, per esempio $Ni_{52}Ti_{48}$ (possibile studio futuro). Per quanto riguarda il trattamento termico (TT), si è quindi deciso di solubilizzare il campione a 950°C per 2h e temprarlo in acqua per evitare la formazione di precipitati. I diversi campioni $Ni_{50-x}Ti_{50}Fe_x$ solubilizzati sono stati sottoposti ad una serie di trattamenti termici a 400°C (con tempra in acqua a temperatura ambiente) in cui è stata indagata l'influenza della durata del trattamento. Da notare che tutti i tempi scelti per questo secondo passaggio sono molto brevi, questo perché in vista di applicazioni future è importante non andare a ingrossare il grano per non deteriorare le caratteristiche meccaniche¹⁹.

Questo lavoro rappresenta uno studio preliminare su questo tipo di leghe, svolto in collaborazione con il CNR-ICMATE sede di Lecco. I risultati ottenuti verranno presi in considerazione per la sintesi di lingotti di maggiori dimensioni e, successivamente, per ottenere da questi ultimi nastri o fili tramite laminazione o estrusione. I prodotti finali potranno essere quindi utilizzati per fabbricare dispositivi utili ad applicazioni a bassa temperatura.

3.1 Nomenclatura e gruppi spaziali

Come spesso accade, esistono varie tipologie di nomenclatura, anche nell'ambito dello stato solido. Sulle Tabelle Internazionali di Cristallografia²⁰ vengono indicati nella prima riga:

1. il gruppo spaziale con la notazione di Hermann-Mauguin, che indica il reticolo di Bravais seguito dai simboli degli eventuali elementi di simmetria presenti e che viene di solito usata per i sistemi cristallini;
2. il simbolo di Schönflies, notazione usata di solito per classificare le molecole;
3. la simmetria puntuale;
4. il sistema cristallino.

Quando però si trattano questi tipi di leghe, molto studiate da un punto di vista applicativo, spesso ci si imbatte in altri due tipi di notazione, molto meno comuni in ambito chimico:

- la designazione Strukturbericht²¹, sistema di classificazione della struttura cristallina che prevede una lettera maiuscola seguita da un numero;
- la notazione di Ramsdell²², ormai praticamente non più utilizzata, che descrive strutture complicate compatte e prevede un numero, il quale indica il numero di *layers* (strati) nella struttura e una lettera maiuscola che indica la simmetria.

Fortunatamente, questa ultima notazione non viene più praticamente utilizzata e si ritrova solo per la fase *R* intermedia che si forma nella trasformazione martensitica: viene indicata come *18R*, cioè ci sono 18 piani in una struttura a simmetria romboedrica.

Nel caso della trasformazione martensitica^{23, 24} del sistema NiTi si possono quindi trovare questi diversi tipi di notazione, come mostrato in **Tabella 1**:

Tabella 1: notazioni possibili per le fasi austenite, martensite e fase R.

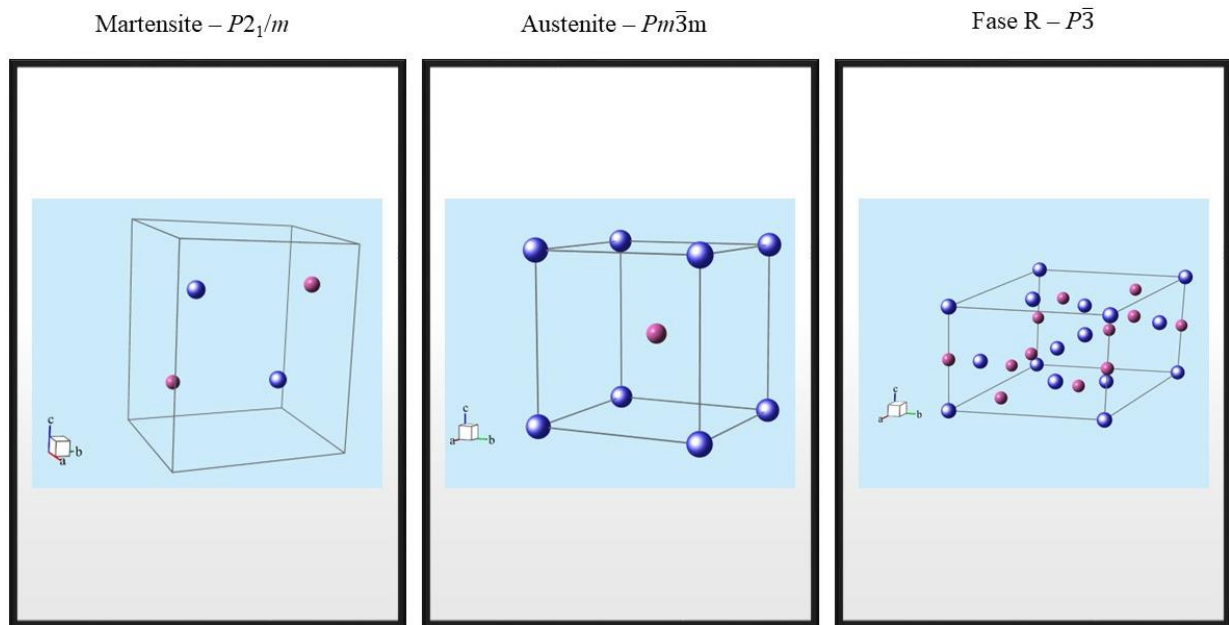
Fase	Simbolo di Pearson	Prototipo	Gr. spaziale	N. Gr. spaziale	Strukturbericht	Ramsdell
Austenite	<i>cP2</i>	CsCl	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	221	<i>B2</i>	-
Martensite	<i>mP4</i>	TiNi	<i>P2₁/m</i>	11	<i>B19'</i>	-
Fase R	<i>hP18</i>	TiNi	<i>P$\bar{3}$</i>	147	-	<i>18R</i>

In **Tabella 2** sono riportate le posizioni atomiche nelle strutture; i dati sono stati presi da *Pearson's Crystal Data* e le immagini sono state ricavate con il programma *Balls and Sticks*²⁵.

Tabella 2: descrizione delle strutture cristalline possibili per NiTi con posizioni atomiche e parametri di cella.

Fase	Gr. spaziale	Par. reticolari [Å, °]	Atomo	Posiz. Wyck	x	y	z
Austenite	$Pm\bar{3}m$ n° 221	a = 3.01	Ti	1a	0	0	0
			Ni	1b	1/2	1/2	1/2
Martensite	$P2_1/m$ n° 11	a = 2.88 b = 4.12 c = 4.62 $\beta = 96.8$	Ti	2e	0.473	1/4	0.721
			Ni	2e	0.052	1/4	0.193
R	$P\bar{3}$ n° 147	a = 7.38 c = 5.125	Ti	1a	0	0	0
			Ni	1b	0	0	1/2
			Ti	6g	-0.008	0.326	0.657
			Ni	6g	-0.013	0.324	0.147
			Ti	2d	1/3	2/3	0.030
			Ni	2d	1/3	2/3	0.564

Di seguito (**Figura 24**) vengono rappresentate le celle unitarie delle possibili strutture cristalline della lega NiTi.



*Figura 24: rappresentazione della cella unitaria delle tre possibili strutture della lega NiTi con i loro gruppi spaziali.
Da sinistra: martensite, austenite e fase R.*

4. Tecniche e strumentazioni utilizzate

Lo studio di tesi prevede la sintesi e la caratterizzazione di composti appartenenti alla serie $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_x$ (con $x = 0, 1, 2, 3$). Il metodo più comune per questa sintesi è rappresentato dalla fusione con forno ad arco di quantità stechiometriche degli elementi costituenti la lega scelta.

Per il passaggio successivo di solubilizzazione, i campioni devono essere chiusi in una fiala di quarzo e sottovuoto, al fine di evitare reazioni secondarie con i gas componenti l'aria, eventualmente favorite dalle elevate temperature raggiunte. Diversamente, per il trattamento termico a 400°C i campioni sono stati semplicemente chiusi in fiala (trattamento in aria).

Per quanto riguarda la successiva caratterizzazione è stato deciso di utilizzare tecniche che consentissero di valutare la struttura cristallina, possibile grazie alla diffrazione a raggi X, le temperature della trasformazione martensitica, tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC), la microdurezza, tramite microdurometro, la composizione e la microstruttura, grazie all'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM) e del microscopio ottico a riflessione (LOM).

4.1 Forno ad arco

Il forno ad arco, come il forno ad induzione, è utilizzato per fondere metalli o elementi in generale, allo scopo di sintetizzare nuovi composti. A differenza del forno ad induzione, che sfrutta il calore dissipato per effetto Joule, il forno ad arco sfrutta un arco elettrico. La fusione ad arco non prevede l'utilizzo di un crogiuolo, in quanto la sintesi avviene su un piattino di Cu. Questo permette di superare le problematiche legate alla scelta del crogiuolo e soprattutto di raggiungere temperature maggiori. Il forno è formato da una punta mobile in W (catodo) e da una base in Cu (anodo) che viene raffreddata con acqua, per evitare che gli elementi fondenti si saldino con essa (**Figura 25**). È necessario che il forno sia opportunamente preparato attraverso dei "lavaggi" alternati di vuoto e argon affinché le operazioni di fusione vengano svolte in atmosfera inerte. La base è provvista di appositi spazi in cui sistemare i metalli e il getter, una piccola pallina di lega Ti-Zr che deve essere fusa per prima, al fine di catturare l'eventuale ossigeno rimasto nella camera ed evitare che questo reagisca con il campione. Quando la camera è pronta viene generato un arco elettrico tra catodo e anodo grazie al quale gli elementi vengono fusi. È bene porre particolare attenzione nel non toccare il campione o il getter con la punta calda dell'elettrodo di W, onde evitare di contaminarla. Una volta che tutto si è raffreddato, la punta si utilizza come leva per capovolgere il campione, in modo tale da fonderlo più volte ed aiutare l'omogenizzazione. Quando tutti questi passaggi sono stati svolti, viene fatta entrare aria all'interno della camera affinché si possa aprire il forno.



Figura 25: foto del forno ad arco utilizzato (MAM-1, Edmund Bühler GmbH); a sinistra visione da fuori, a destra visione della camera di fusione: A è il puntale di W, B la base in Cu.

4.2 Analisi micrografica

La lega sintetizzata viene sottoposta ad una attenta preparazione metallografica per poterla analizzare al microscopio ottico a riflessione (LOM – Light Optical Microscopy) e al microscopio elettronico a scansione (SEM – Scanning Electron Microscopy).

Il campione viene inglobato in una resina apposita per facilitarne la presa; segue la preparazione metallografica, che prevede di ottenere una superficie del campione lucidata a specchio (**Figura 26**). A questo scopo seguono una serie di passaggi di levigatura e lucidatura. Nel primo caso vengono utilizzati dischi abrasivi insieme ad acqua come lubrificante e paste diamantate fino a 9 μm , per ottenere una superficie piana. Nel secondo e ultimo passaggio, chiamato *polishing* (lucidatura), vengono utilizzati dei panni, insieme a paste diamante fino a 1 μm e un lubrificante a base acquosa (*DP-Lubricant Green, Struers*).

È necessario avere una superficie piana perché l'analisi al LOM si basa sulla riflessione della luce da parte del campione; quest'ultimo deve inoltre essere conduttivo per poter effettuare l'analisi al SEM.

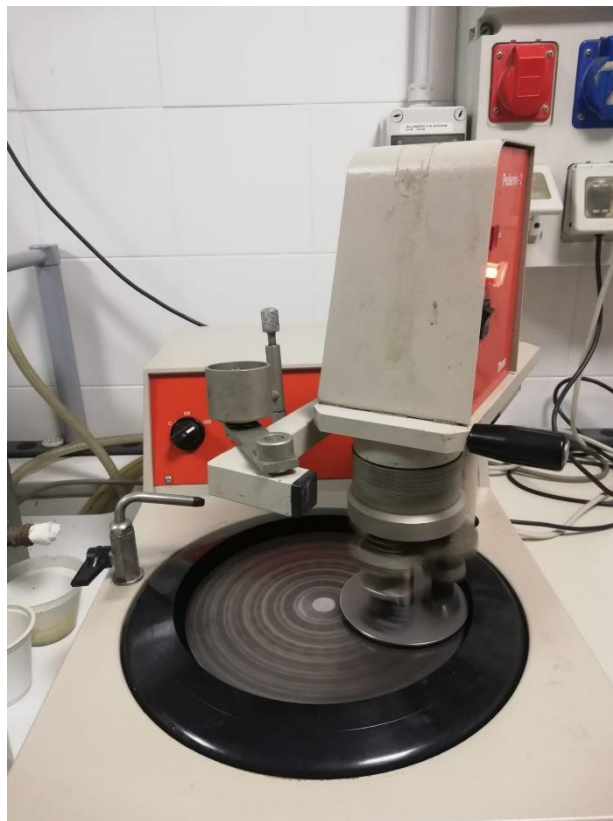


Figura 26: foto lucidatrice utilizzata (Pedemin-2, Struers).

4.3 LOM – Microscopio ottico a riflessione

Con questo tipo di analisi il campione viene osservato per riflessione della luce sulla sua superficie. A questo scopo il microscopio prevede un obiettivo, costituito da una serie di lenti convergenti, e gli oculari, che hanno un'ulteriore lente per ingrandire l'oggetto. Le lenti sono dei sistemi in grado di far convergere o divergere un fascio di luce in base al fenomeno della rifrazione, fenomeno ottico che consiste nella deviazione che i raggi luminosi subiscono nel passare tra due mezzi trasparenti. Quando si esaminano delle leghe o dei composti metallici con il LOM (**Figura 27**) si osserva un'immagine che è il risultato della riflessione della luce da parte del campione, per cui i bordi grano o le irregolarità saranno ben distinti dalla superficie piana. Inoltre, è possibile distinguere se ci sono microstrutture o fasi diverse nell'elemento studiato. Per questi motivi il microscopio ottico è utile per verificare lo stato di pulitura del campione e per una sua prima analisi qualitativa. Per verificare la sua composizione e la sua struttura cristallina è necessario procedere con altre analisi che diano risultati quantitativi, come SEM e XRD; in seguito, dopo un attacco acido opportuno, è possibile mettere in evidenza i bordi grano e le irregolarità così da poter completare la caratterizzazione micrografica dei campioni metallici.



Figura 27: foto LOM utilizzato, modello Leica MEF4M.

4.4 SEM – Microscopio Elettronico a Scansione

La microscopia elettronica si basa sulla natura ondulatoria dell'elettrone (ipotesi di De Broglie, 1923). Questo tipo di microscopia può lavorare in due differenti modi: trasmissione attraverso il campione (TEM) oppure scansione della superficie del campione (SEM).

Il SEM sfrutta un fascio di elettroni che scansiona la superficie del campione causando differenti fenomeni. Dal fascio primario di elettroni, ossia quello incidente, si possono ottenere diverse informazioni (**Figura 28**) a seconda che si considerino in uscita gli elettroni secondari (SE), gli elettroni retro-diffusi o *back-scattered* (BSE) oppure i raggi X, ognuno con il suo specifico detector²⁶.

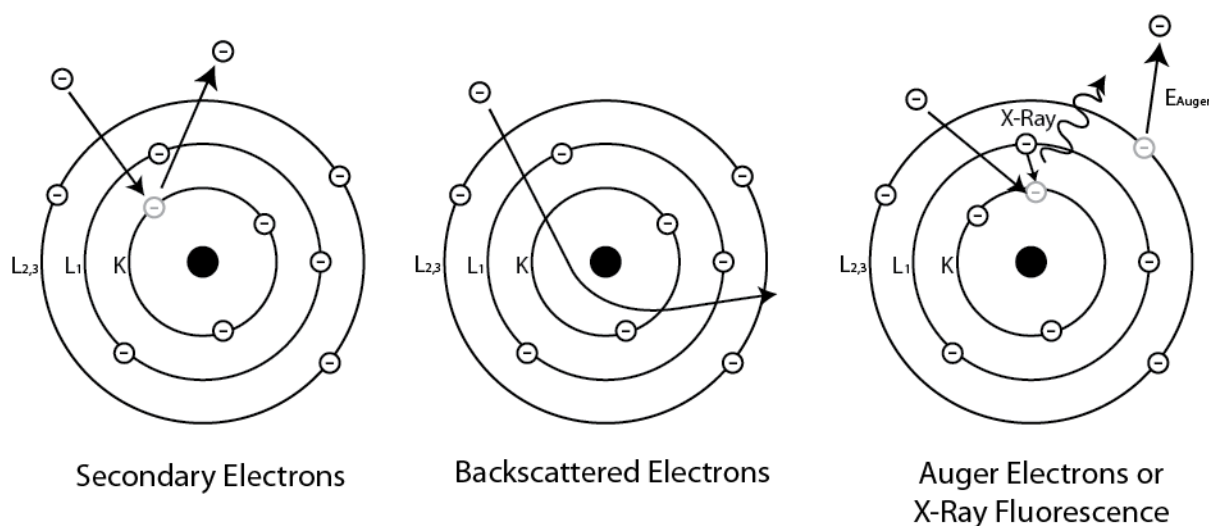


Figura 28: fenomeni possibili in seguito all'interazione di un campione con il fascio primario di elettroni incidente²⁶.

Le informazioni che si possono ottenere dall'interazione tra gli elettroni e la superficie del campione riguardano le caratteristiche di questa, come la forma dei grani, oppure la sua composizione chimica. A questo scopo può essere fatta sia un'analisi qualitativa (quali elementi sono presenti) sia quantitativa (qual è la percentuale di elementi presenti).

Gli elettroni SE derivano da un urto anelastico degli elettroni primari e non dipendono in maniera significativa da Z , ma dipendono dall'inclinazione della superficie. Gli elettroni BSE derivano da un urto elastico o quasi elastico del fascio primario con il campione e danno un segnale legato al numero atomico Z . Se si rilevano i BSE si ottiene un'immagine in scala di grigi, in cui il contrasto (contrasto composizionale) è proporzionale alla differenza tra i numeri atomici (ΔZ); l'immagine che si ottiene in questo caso non dà informazioni riguardo alla forma

tridimensionale della superficie, che invece si possono ottenere rilevando gli SE: più la superficie è inclinata più il fascio di elettroni secondari è energetico (contrasto topografico). Allo stesso tempo un'immagine acquisita in quest'ultimo modo non prevede un buon contrasto composizionale. È quindi possibile fare due analisi diverse e complementari.

Con il microscopio elettronico (**Figura 29**) è possibile effettuare un'analisi chimica misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore EDS (spettrometria per dispersione di energia). L'analisi può riguardare una certa area osservata oppure un punto di interesse sulla superficie del campione (si parla quindi di microanalisi). Quando il fascio di elettroni primario incide sul campione gli elettroni dei livelli K o L vengono espulsi e il sistema assume una configurazione ad alta energia. In seguito, un elettrone di un guscio superiore va ad occupare la lacuna formata emettendo energia sotto forma di RX. Il rivelatore EDS sfrutta l'interazione energetica tra questi e un opportuno materiale, generalmente silicio drogato con litio. Quello che si ottiene è uno spettro EDS.

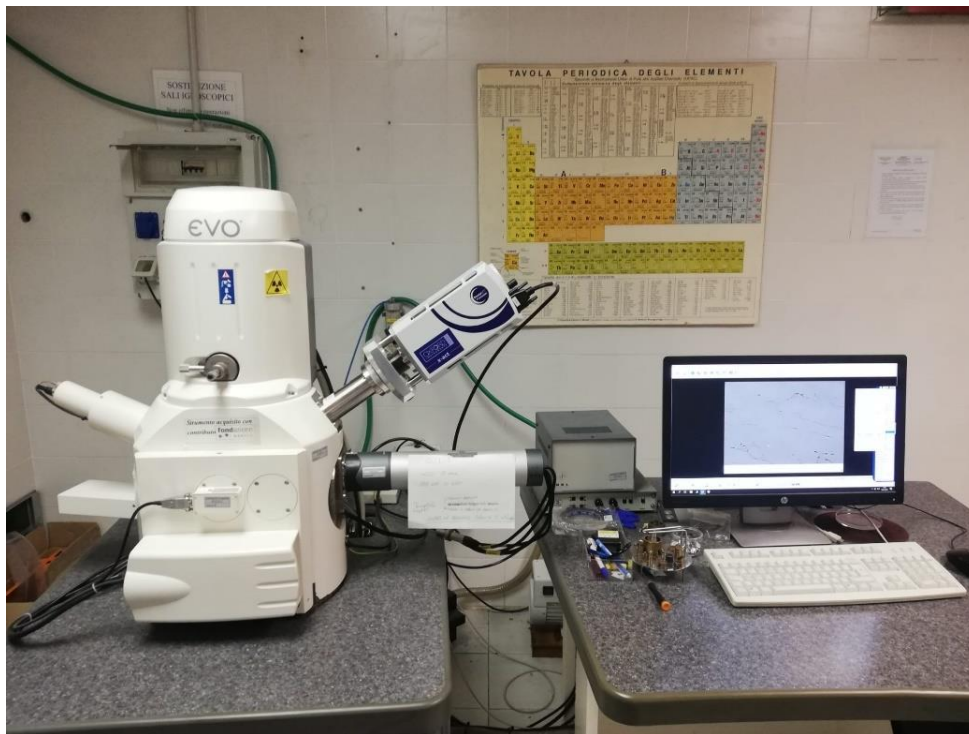


Figura 29: foto SEM utilizzato; modello ZEISS EVO 40 con microsonda EDS x-act (20 kV).

4.5 XRD – Diffrazione dei Raggi X

I raggi X hanno lunghezze d'onda comprese tra 0.01 – 100 Å (10^{-10} cm – 10^{-6} cm) e permettono la caratterizzazione di una struttura cristallina. Per avere una sorgente di RX sono utilizzati un catodo (filamento di W) e un anodo (di solito Cu, ma è possibile avere altri elementi): il filamento di W viene riscaldato e, per effetto termoionico, produce una sorgente di elettroni che impattano sull'anodo generando i RX. Successivamente, i RX prodotti sono filtrati, per avere una radiazione monocromatica, collimati e diretti verso il campione.

Il fenomeno della diffrazione si ha ogni volta che una radiazione elettromagnetica (*rem*) interagisce con una struttura periodica, la cui periodicità sia confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Quando due onde si incontrano, dopo essere state diffratte, possono dare luogo a una interazione distruttiva o a una interazione costruttiva.

I raggi X hanno una lunghezza d'onda λ nell'ordine degli Amstrong, a cui corrisponde la tipica distanza interatomica in un reticolo cristallino. L'interazione tra un solido, con una struttura ordinata e ripetitiva di atomi, e una sorgente di RX permette di ottenere uno spettro, chiamato diffrattogramma, caratteristico per ogni specie.

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica versatile e non distruttiva, impiegata per l'identificazione di fasi in un campione. È basata sulla interferenza costruttiva di una radiazione monocromatica di raggi X e un campione cristallino. Questa interazione deve soddisfare la legge di Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta \quad (3)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d_{hkl} è la distanza interplanare e ϑ è l'angolo tra il fascio diffratto e il piano cristallino.

Questa legge relaziona la lunghezza della radiazione incidente λ , l'angolo di diffrazione ϑ e la distanza tra i piani nel reticolo cristallino d_{hkl} .

La geometria del diffrattometro utilizzato (*D4ENDEAVOR*, *LynxEye detector*) è del tipo Bragg-Brentano θ - 2θ (**Figura 30**): il tubo a RX è fisso, mentre il campione si muove di un angolo θ e il detector si muove simultaneamente di un angolo 2θ . Il campione si trova al centro di un cerchio goniometrico e sulla circonferenza di un cerchio di focalizzazione, al quale appartengono anche la sorgente e il detector; questo cerchio cambia raggio con l'avanzare della misura²⁷.

Dal diffrattogramma, in cui sono presenti dei picchi caratteristici (pattern di diffrazione), si possono ottenere diverse informazioni, come la posizione dei picchi (angolo 2θ a cui vengono generati), la distanza interplanare d_{hkl} e i parametri di cella. In questo modo è possibile identificare le fasi presenti nel campione esaminato.

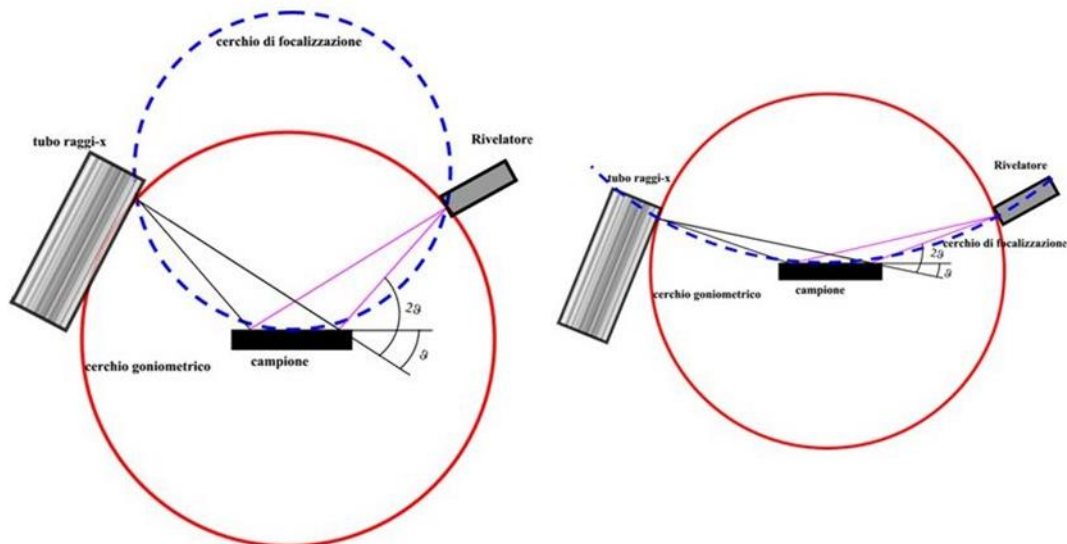


Figura 30: Geometria Bragg-Brentano; in rosso il cerchio goniometrico, in blu il cerchio di focalizzazione²⁷.

Come verrà spiegato meglio in seguito nel capitolo dedicato alla parte sperimentale, non è possibile ottenere le polveri dei campioni sintetizzati durante questo lavoro di tesi; per questo motivo, l'analisi di diffrazione di RX è stata effettuata sul campione bulk e a temperatura ambiente. Diverse sono state le problematiche e le considerazioni da fare rispetto all'analisi su polveri.

4.6 DSC – Calorimetria a Scansione Differenziale

La calorimetria a scansione differenziale (DSC), come la DTA (analisi termica differenziale), fa parte di una grande famiglia di tecniche sperimentali che prendono il nome di tecniche termoanalitiche. Queste permettono di studiare le proprietà di un materiale e la loro dipendenza dalla temperatura²⁸.

Sia la DSC sia la DTA permettono di lavorare con piccole quantità di materiale, il che è un vantaggio dal punto di vista della ricerca e della omogeneità del campione stesso. Inoltre, sono “differenziali” perché si misura la differenza di comportamento del materiale che si vuole analizzare e un riferimento inerte al ciclo termico. In particolare, con l’analisi DSC viene misurata la differenza del calore scambiato tra il sistema e il campione stesso. Con questo tipo di analisi è quindi possibile ottenere sia la differenza di entalpia sia informazioni sulla temperatura di inizio e fine trasformazione. Per questo motivo in questo lavoro di tesi è stato uno strumento fondamentale.

Per questa analisi è necessario contenere il campione in un crogiuolo, che, ovviamente, non deve reagire con il campione stesso e che deve essere inerte al ciclo termico a cui viene sottoposto. Nel caso di questo lavoro di tesi è bastato un crogiuolo di alluminio, lasciato aperto. Il crogiuolo di riferimento (crogiuolo che non contiene alcun composto) e il crogiuolo con il campione vengono posti all’interno dello strumento posizionati correttamente sugli alloggiamenti riscaldanti. Successivamente si sceglie il programma termico che prevede una temperatura massima e una temperatura minima con i rispettivi tempi di permanenza (tempi di isoterma) e la velocità di scansione, ossia la velocità di raffreddamento/riscaldamento. In questo caso è stato necessario uno strumento (*Q200 TA instruments*) che utilizza l’azoto liquido come sistema di raffreddamento per riuscire a raggiungere la temperatura di -150°C (**Figura 31**) ed è a flusso di calore. Esistono, infatti, due tipi di calorimetri: a flusso di calore o a compensazione di potenza. Nel primo caso viene misurata la differenza di temperatura tra il riferimento e il campione, per il quale, in corrispondenza delle trasformazioni, si registra un ritardo rispetto al programma termico imposto; viene quindi registrata la differenza di flusso di calore tra il campione e il riferimento. Nel secondo caso, viene misurata la differenza di quantità di energia (potenza) che deve essere aggiunta o rimossa dal calorimetro per compensare l’energia del campione, che deve essere mantenuto in equilibrio termico con il riferimento; la potenza richiesta per mantenere il sistema in equilibrio è direttamente proporzionale alla variazione di energia in seguito alla trasformazione del campione.



Figura 31: strumento DSC (Q200 TA Instruments). In alto a sinistra il pan con campione e riferimento, in basso a sinistra lo strumento e il monitor; a destra il dewar riempito con N_2 liquido.

Una volta ottenute le curve DSC, tramite software opportuni è possibile ottenere diverse informazioni, come la temperatura o l'entalpia di trasformazione.

Per determinare la temperatura alla quale ha inizio e fine una trasformazione esistono due diversi metodi: la temperatura di *onset* e quella di *onset* estrapolata.

La temperatura di *onset* (**Figura 32**) della transizione è definita come il punto in cui la curva inizia a deviare dalla linea di base, ma poiché è difficile da determinare con precisione, si preferisce usare la temperatura di *onset* estrapolata (più riproducibile), data dall'intersezione della linea di base estrapolata e della tangente al punto di massima pendenza²⁹.

Per il motivo di cui sopra, durante il lavoro di tesi è stato usato il secondo metodo per determinare le temperature che descrivono la trasformazione martensitica.

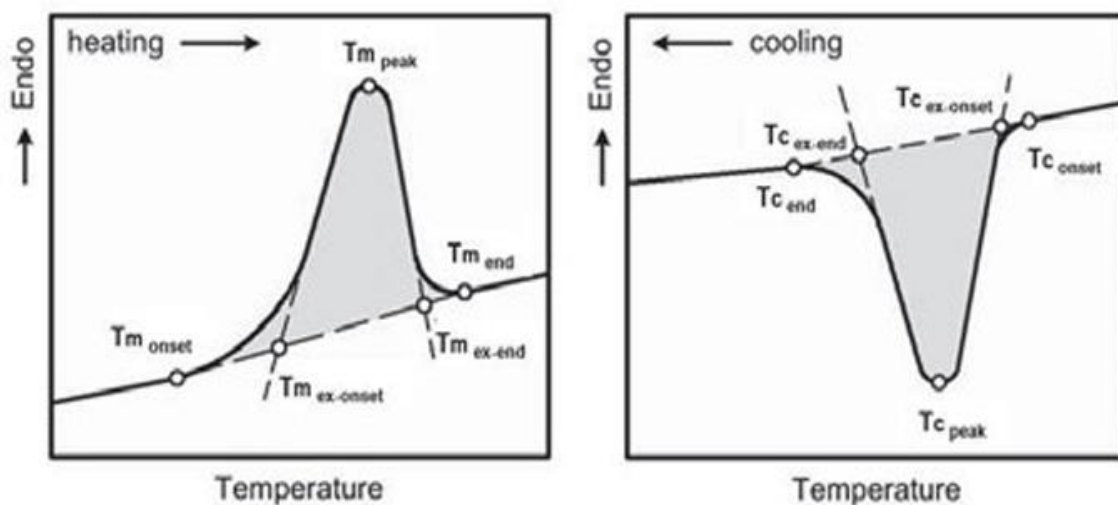


Figura 32: tipiche curve DSC; si osserva quali siano le T di onset e di onset estrapolate²⁹.

4.7 Prove di durezza Vickers (HV)

Una tecnica correntemente impiegata per lo studio delle leghe metalliche è la prova di durezza. La durezza di un materiale si definisce come la sua resistenza a subire la penetrazione di un corpo e attesta le due caratteristiche di deformabilità. Questa proprietà può essere misurata in diversi modi, a seconda della durezza del campione, ed esistono sia test dinamici sia test statici.

In questo caso la misura della durezza o, meglio, la microdurezza, è stata eseguita secondo la prova di durezza Vickers. Lo strumento impiegato in questa tesi (*Leitz Miniload 2*) è equipaggiato di due obiettivi (10x e 50x) utilizzati per l'identificazione dell'area di misura e un penetratore con una punta in diamante a forma di piramide a base quadrata con angolo al vertice di 136° (**Figura 33**). Per eseguire questa prova il campione deve presentare una superficie piana e lucidata. La prova consiste nel far penetrare nel campione il penetratore sotto un carico F . Si esegue la media d delle due diagonali dell'impronta e da essa mediante tabelle si risale alla durezza. Quest'ultima è anche calcolabile direttamente mediante la formula indicata nell'equazione seguente, in cui d è la media delle diagonali dell'impronta lasciata dallo strumento.

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (4)$$

Nel risultato finale bisogna indicare anche il carico e il tempo di permanenza scelto per effettuare la prova (se non vengono rispettate le condizioni della prova standard certificata UNI EN ISO 6507-1:1999³⁰).

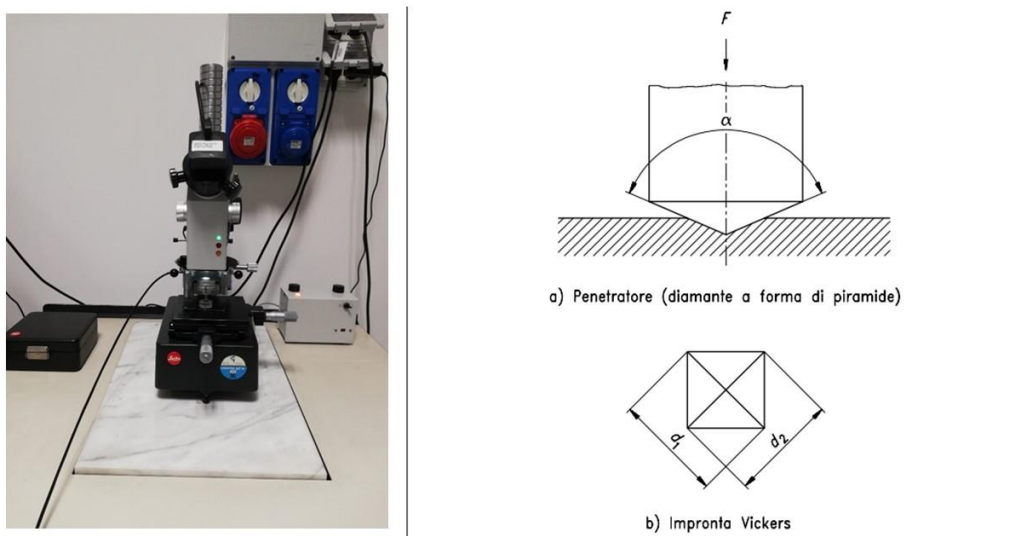


Figura 33: a sinistra microdurometro, a destra immagine che spiega come si origina l'impronta Vickers³⁰.

5. Dettagli sperimentali e risultati

Questa parte riguarda tutto lo studio che è stato svolto in laboratorio per sintetizzare e caratterizzare i composti della serie $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_x$ in base alle tecniche esposte precedentemente: per ogni sottocapitolo saranno illustrate le procedure sperimentali e i risultati ottenuti.

Uno dei problemi riscontrati durante lo studio sperimentale di questa lega è stato legato all'impossibilità di riuscire a tagliare e sminuzzare il campione con i "metodi classici", utilizzando per esempio delle cesoie o un mortaio, a causa delle sue proprietà fisiche (legate soprattutto alla pseudo - elasticità). Questa problematica ha riguardato in modo generale tutte le tecniche di indagine utilizzate ed in particolar modo, data l'impossibilità di ottenere delle polveri, l'analisi ai RX.

Per quanto riguarda questo punto, non avendo un *know-how* (competenza) a disposizione, poiché è un argomento del tutto nuovo per il gruppo di ricerca, si è speso molto tempo per trovare le condizioni di lavoro migliore. In seguito, verrà quindi spiegato come si è ovviato a questi problemi.

5.1 Sintesi e taglio dei campioni

Per la sintesi di questi composti si è partiti dagli elementi metallici puri: Ni in pezzi di qualche millimetro (99.97%, *Johnson Matthey Mat. Tec.*), Ti ottenuto per deposizione elettrolitica ($\geq 99.99\%$ *Aldrich Chemistry*) e Fe in pezzi di qualche millimetro ($\geq 99.99\%$, *Alfa Aesar*). Prima di procedere con la fusione ad arco, tutti gli elementi devono essere pesati in quantità stechiometriche; quindi, il Ti viene ridotto in pellet tramite l'utilizzo di una pressa, onde evitare la perdita di piccole briciole durante la fusione all'arco.

Si procede quindi con la fusione: cercando di scaldare contemporaneamente il Ni (o Ni e Fe) e il Ti, la sintesi avviene molto facilmente ed inoltre è abbastanza esotermica. Ogni campione è stato fuso per cinque volte. Le temperature di fusione degli elementi sono riportati nella tabella seguente (**Tabella 3**); come si vede sono tutte molto vicine, questo fa sì che non ci siano problemi durante il processo di sintesi.

Tabella 3: temperatura di fusione degli elementi utilizzati.

Elemento	Temperatura di fusione [°C]
Ni	1455
Ti	1668
Fe	1535

I campioni ottenuti hanno indicativamente un peso compreso tra 2-3 grammi e la perdita in peso dopo la fusione è sempre inferiore allo 0.8%.

Dopo aver ottenuto la lega metallica, bisogna procedere con i trattamenti termici, tranne nel caso dei campioni lasciati *as cast*, quindi non trattati termicamente. Per i trattamenti termici di solubilizzazione è opportuno chiudere in fiala sottovuoto i campioni, in modo tale da evitare la reazione dei gas presenti nell'aria con il campione ad alta temperatura.

Sono stati eseguiti trattamenti termici di solubilizzazione a 950 °C per 2 ore, seguiti da tempra in acqua (abbreviato nel seguito in WQ da *water quenching*) oppure solubilizzazione a 950°C più WQ più trattamento termico a 400 °C per 15, 30, 45 o 60 minuti, seguito anche qui da WQ.

Si sono quindi ottenute quattro serie di campioni, per un totale di ventiquattro campioni; per semplicità ogni singolo campione è identificato da una sigla in base al trattamento termico eseguito, come riportato in **Tabella 4**.

Tabella 4: etichette assegnate per il riconoscimento dei singoli campioni sintetizzati.

Trattamento termico	Ti ₅₀ Ni ₅₀	Ni ₄₉ Ti ₅₀ Fe ₁	Ni ₄₈ Ti ₅₀ Fe ₂	Ni ₄₇ Ti ₅₀ Fe ₃
As cast	Fe0 AC	Fe1 AC	Fe2 AC	Fe3 AC
950°C + WQ (=S)	Fe0 S	Fe1 S	Fe2 S	Fe3 S
S + 400°C 15' + WQ	Fe0 15	Fe1 15	Fe2 15	Fe3 15
S + 400°C 30' + WQ	Fe0 30	Fe1 30	Fe2 30	Fe3 30
S + 400°C 45' + WQ	Fe0 45	Fe1 45	Fe2 45	Fe3 45
S + 400°C 60' + WQ	Fe0 60	Fe1 60	Fe2 60	Fe3 60

Dopo la sintesi e l'eventuale trattamento termico, i passaggi successivi sono quelli della caratterizzazione. Per fare questo è necessario suddividere uno stesso campione in diverse parti: una parte per l'analisi micrografica (SEM, LOM e microdurezza); una "fettina" per l'analisi con RX e un pezzetto per l'analisi DSC ricavato dalla fettina.

Poiché, come spiegato precedentemente, non è possibile rompere facilmente questo tipo di leghe, per ottenere le parti necessarie appena descritte è stata utilizzata una taglierina (SetCom-10, Struers), mostrata in **Figura 34**.

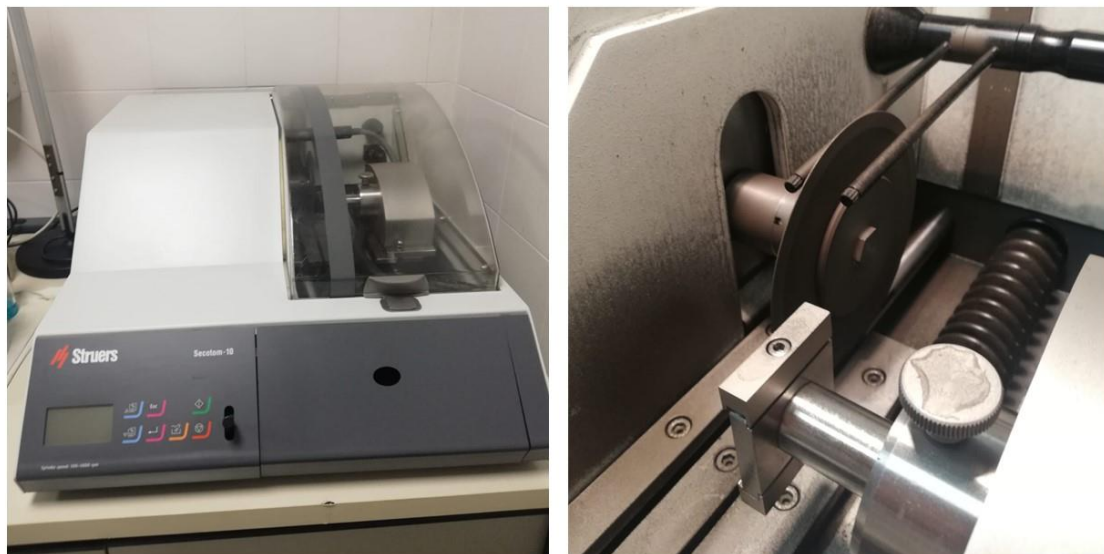


Figura 34: foto taglierina SetCom-10 utilizzata. A destra il dettaglio dell'interno, con il disco di ossido di alluminio utile per tagliare i campioni.

Dopo numerose prove che hanno visto l'impiego di diverse metodologie per il taglio dei campioni, il set-up rivelatosi migliore prevede: acqua come liquido di raffreddamento e un disco di allumina per tagliare il campione, il quale può essere posizionato nel morsetto apposito senza particolari problemi (**Figura 35**).

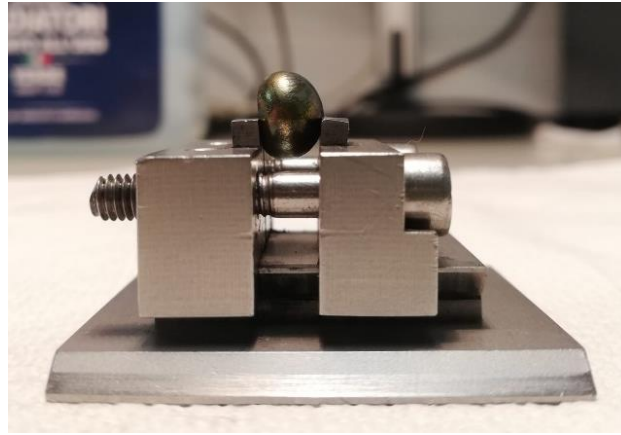


Figura 35: foto del campione ottenuto per fusione all'arco, tenuto nel morsetto prima del taglio con la taglierina.

Per procedere nel modo migliore con il taglio è necessario posizionare il campione in modo tale che la lama inizi a tagliare dalla base piatta del campione stesso; in seguito, devono essere scelte la velocità di avanzamento e la velocità di rotazione del disco. Le condizioni migliori trovate sono state 0.01 mm/s e 2500 rpm.

Nonostante il set up sia abbastanza semplice, trovare le condizioni ottimali ha richiesto diverso tempo. Durante le prime prove, essendoci un olio come liquido di raffreddamento, non era possibile fissare il campione con il metodo appena descritto: sono state fatte diverse prove con altri supporti, bloccati a loro volta nel morsetto grazie ad una superficie piana e maggiormente disponibile per la presa.

Anche per la scelta delle condizioni operative del taglio sono state fatte svariate prove: bisogna evitare sia un surriscaldamento del campione sia una velocità di avanzamento troppo elevata, che potrebbe portare alla frattura della lama; al tempo stesso bisogna ricercare le condizioni ottimali che permettano un risparmio di tempo. Per avere un'idea del tempo previsto, durante le prime prove era necessaria quasi un'ora per ogni taglio, mentre alla fine del lavoro di tesi erano sufficienti 15/20 minuti.

Un altro cambiamento effettuato è stato quello di passare da un disco diamantato a un disco di allumina. Il primo permette di tagliare composti con durezza notevolmente superiore a quella dei campioni sintetizzati (la durezza è stata misurata solo in un secondo momento, dopo aver ottenuto un campione adatto alla micrografia) ed è rivestito per circa 5 mm da diamanti posti sulla circonferenza di entrambe le facce del disco. Quello di ossido di alluminio si è rivelato migliore perché, invece di tagliare per abrasione sui lati, permette di tagliare direttamente sul fronte del disco, riuscendo in questo modo a incidere fin da subito il campione in maniera adeguata.

Con tutti questi accorgimenti si ottengono una fettina di campione (**Figura 36**), per l'analisi ai RX, e un pezzo per l'analisi al microscopio ottico ed elettronico.

Il passo successivo prevede di inglobare le parti del campione così ottenute in modo da procedere con la lucidatura e la caratterizzazione.

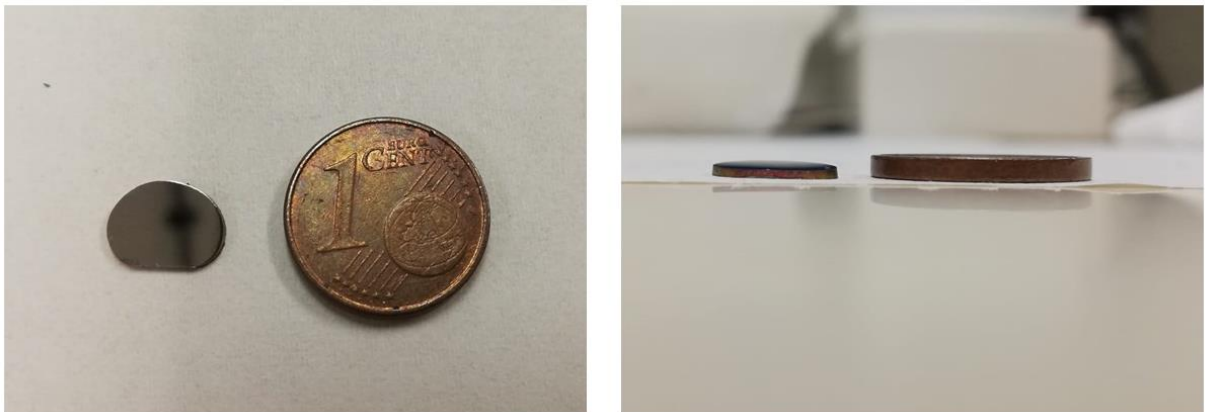


Figura 36: fettina di un campione per i RX in confronto con una moneta da un centesimo. Lo spessore misurato è circa 1.5 mm.

5.2 Caratterizzazione mediante analisi con DSC

Durante questo lavoro di tesi l'analisi tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) ha svolto un ruolo centrale, perché permette di avere un riscontro immediato sulle temperature raggiungibili e quindi sulle possibili applicazioni di determinate leghe a basse temperature.

Nell'analisi DSC si ottengono delle curve in raffreddamento e in riscaldamento, in cui compaiono dei picchi in corrispondenza delle trasformazioni di fase (**Figura 37**). Come già spiegato nel capitolo introduttivo, per quanto riguarda la trasformazione martensitica sono necessarie ben quattro temperature per descrivere l'intero processo, a causa di una isteresi, che può essere più o meno ampia; inoltre, la presenza del Fe induce una trasformazione intermedia tra austenite e martensite (fase *R*).

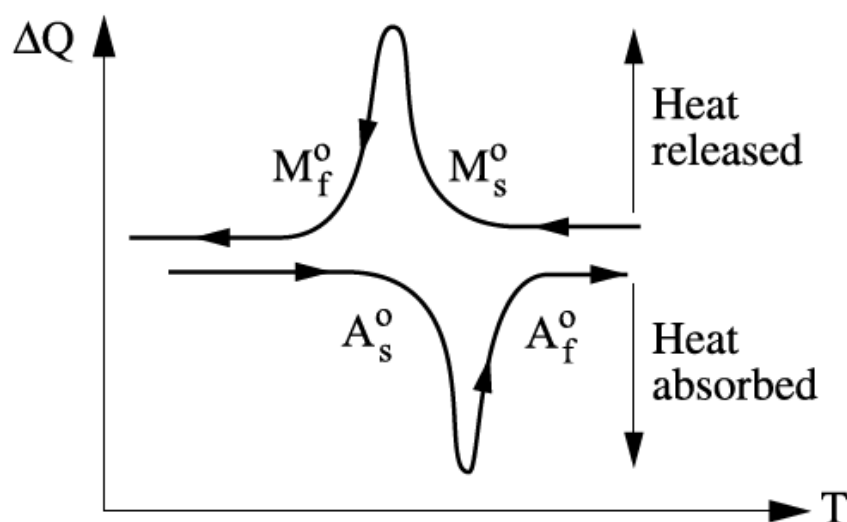


Figura 37: rappresentazione schematica di curve DSC. Sono indicate le quattro temperature necessarie per la descrizione dell'intervallo di temperatura della trasformazione martensitica: M_f , M_s , A_f , A_s .

Per utilizzo in applicazioni criogeniche è necessario raggiungere temperature (M_s o M_f) vicine a -100°C , ma allo stesso tempo non deve esserci un'isteresi troppo ampia, perché potrebbe portare a un dispositivo inutilizzabile. Nel caso in cui si cerchi la pseudo-elasticità a T criogeniche, anche A_f deve essere molto bassa.

Di seguito vengono riportate le condizioni sperimentali:

- Crogiuolo (pan) di alluminio;
- Flusso di He (gas inerte) di 25 mL/min nel blocco termico;
- Flusso di N₂ 25 mL/min come liquido di raffreddamento;
- Peso campioni tra 15 e 30 mg;
- Ciclo termico (è sufficiente un ciclo perché perfettamente riproducibile):
 - Equilibrare a 80 °C;
 - Isotherma per 2 minuti;
 - Rampa 10°C/min fino a -150°C;
 - Isotherma per 5 minuti;
 - Rampa 10°C/min fino a 80°C (fino a 120°C per alcuni campioni);
 - Isotherma per 2 minuti.

Sotto vengono quindi riportati alcuni andamenti suddivisi per composizione (**Figura 38**), in cui vengono indicate le trasformazioni corrispondenti a ciascun picco. Per determinare le temperature e le entalpie delle trasformazioni è stato usato il programma *TA Universal Analysis*³¹.

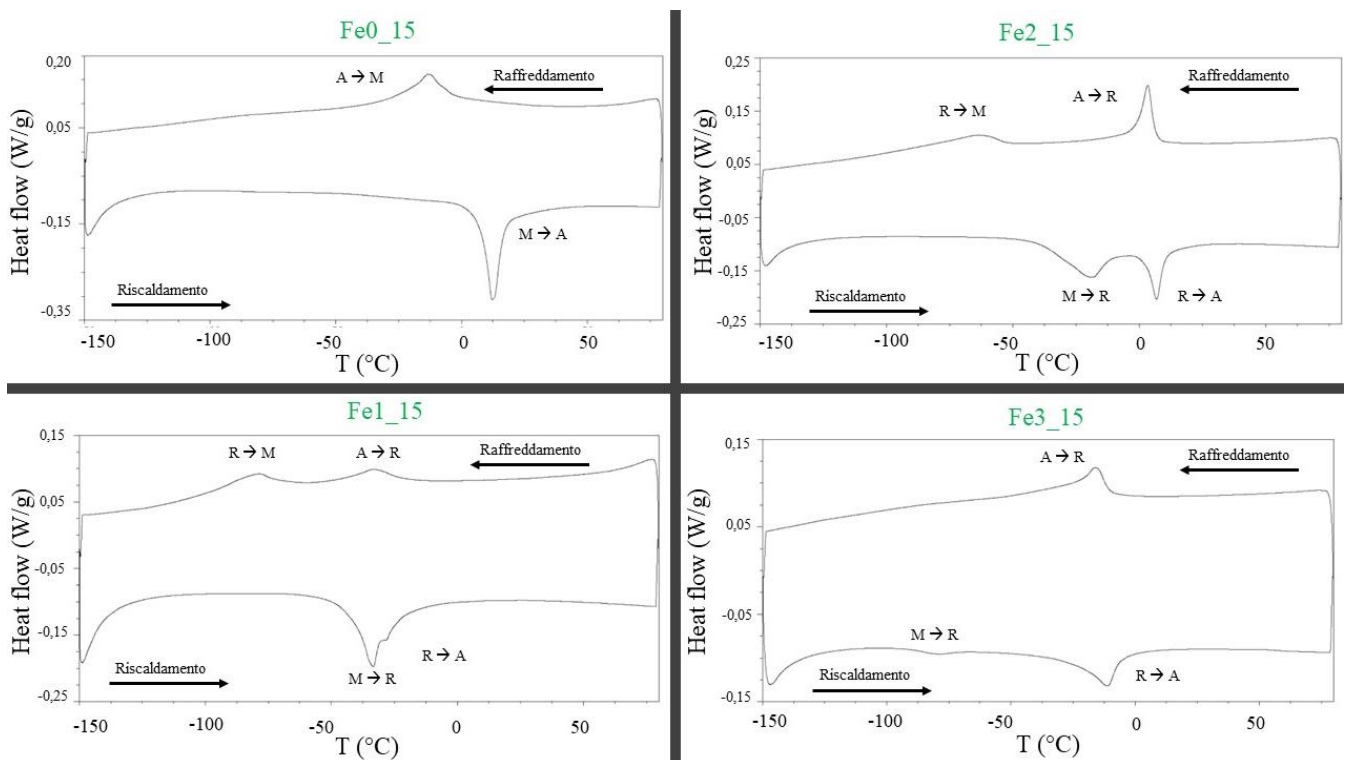


Figura 38: visione di insieme di alcuni risultati ottenuti tramite calorimetria differenziale per le quattro composizioni sintetizzate. Vengono indicate le trasformazioni corrispondenti ai picchi sperimentali. I picchi verso l'alto sono per trasformazioni esotermiche, quelli verso il basso per trasformazioni endotermiche.

Per convenzione dello strumento utilizzato, in raffreddamento si osservano dei picchi esotermici in corrispondenza della trasformazione da austenite a martensite ($A \rightarrow M$) o da austenite alla fase R ($A \rightarrow R$) e poi dalla fase R alla martensite ($R \rightarrow M$).

Di conseguenza, in riscaldamento si osservano dei picchi verso endotermici in corrispondenza della trasformazione da martensite ad austenite ($M \rightarrow A$) o dalla martensite alla fase R ($M \rightarrow R$) e poi dalla fase R alla austenite ($R \rightarrow A$).

Quello che si può notare subito è che la presenza del Fe induce una trasformazione intermedia prima della trasformazione martensitica, in accordo con quello riportato in letteratura. Infatti, nei campioni contenenti questo terzo elemento, sono presenti due picchi sia in raffreddamento sia in riscaldamento, non osservabili per la composizione $Ni_{50}Ti_{50}$.

Quindi, la presenza di Fe anche in minime percentuali (1-3 at%), fa cambiare notevolmente la situazione dal punto di vista della via di trasformazione.

È da notare che il tempo di ricottura a $400^{\circ}C$ (15, 30, 45 o 60 minuti) non influenza in modo sostanziale le temperature di trasformazione, che rimangono molto simili nei campioni di una stessa serie; d'altra parte, sono sufficienti solo 15 minuti per cambiare andamento rispetto ai campioni solubilizzati (trattati a 950 gradi per due ore e poi temprati in acqua).

Sarebbe interessante, in uno studio futuro, provare a vedere se tempi di ricottura a $400^{\circ}C$ molto diversi e più lunghi, per esempio da un giorno a una settimana, possano influenzare ulteriormente l'andamento: come noto, se la matrice subisce la trasformazione da austenite a martensite, ciò non accade per i precipitati, che rimangono inalterati; può però verificarsi che i precipitati presenti ingrossino con l'aumentare del tempo del trattamento termico, fino a raggiungere una dimensione critica dopo la quale le dislocazioni possono aggirarli e perciò non vengano più bloccate dai precipitati stessi, analogamente a quello che accade per la durezza con l'invecchiamento³². Questo aspetto sarebbe da indagare, perché potrebbe essere opportuno conoscere l'andamento delle temperature di trasformazione in funzione del tempo, per verificare che le condizioni di esercizio non varino le caratteristiche di un possibile dispositivo nel tempo.

Nella tabella seguente (**Tabella 5**) vengono riportate le temperature di trasformazione, ottenute come descritto nel paragrafo dedicato alla tecnica di caratterizzazione (4.6 DSC – Calorimetria a Scansione Differenziale).

Tabella 5: temperature di inizio e fine trasformazione; A_s e A_f : austenite; M_f e M_s : martensite; R_s e R_f : fase R.

Campione	A_s [°C]	A_f [°C]	M_s [°C]	M_f [°C]	R_s [°C]		R_f [°C]	
	Riscaldamento		Raffreddamento		Raffredd.	Riscald.	Raffredd.	Riscald.
Fe0_AC	Non sono presenti picchi intensi				-	-	-	-
Fe0_S	-64.3	-41.8	-79.9	-94.2	-	-	-	-
Fe0_15	7.9	17.4	-4.1	-24.8	-	-	-	-
Fe0_30	51.7	70.3	43.8	24.1	-	-	-	-
Fe0_45	56.8	78.2	50.0	31.6	-	-	-	-
Fe0_60	54.1	72.9	45.3	30.4	-	-	-	-
Fe1_AC	-31.3	3.1	-37.0	-79.0	0.3	-	-21.4	-
Fe1_S	Non sono presenti picchi intensi				-	-	-	-
Fe1_15	-42.0	-28.1	-71.7	-97.5	-20.4	-	-44.6	-21.2
Fe1_30	17.6	42.0	2.6	-16.8	31.7	-	18.9	-
Fe1_45	27.2	48.2	7.3	-25.0	37.6	-	25.4	-
Fe1_60	14.5	38.1	-0.6	-18.9	28.0	-	16.1	-
Fe2_AC	-17.3	-1.9	-97.4	-116.1	-5.0	64.7	-21.8	-39.4
Fe2_S	Non sono presenti picchi intensi				-	-	-	-
Fe2_15	2.8	10.6	-52.0	-67.4	6.5	-39.6	-1.3	-11.8
Fe2_30	4.4	14.5	-45.8	-63.8	8.7	-37.2	-0.2	-6.7
Fe2_45	3.3	12.2	-53.1	-67.7	8.1	-40.4	-1.0	-11.6
Fe2_60	0.1	18.4	-36.8	-50.2	13.9	-28.1	6.3	0.1
Fe3_AC	Non sono presenti picchi intensi				-	-	-	-
Fe3_S	15.3	22.0	-53.3	-65.6	10.5	-35.3	15.7	-11.4
Fe3_15	-21.9	-5.1	-	-	-10.0	-91.2	-22.5	-69.2
Fe3_30	-10.3	-16.2	-137.2	-	-13.2	-92.9	-19.5	-73.0
Fe3_45	-15.4	7.1	-136.7	-	-10.0	-91.7	-18.2	-68.2
Fe3_60	-13.4	8.4	-132.9	-	-11.6	-89.6	-17.2	-70.7

Analizzando i dati ottenuti riportati in **Tabella 5** si possono trovare degli andamenti delle temperature di trasformazione in funzione del trattamento termico eseguito.

Per la serie Fe0 non sono ovviamente presenti picchi relativi alla fase R, che non si forma; in Fe0_AC i picchi non sono particolarmente intensi, però si può notare che la trasformazione avviene intorno a temperatura ambiente. Per Fe0_S si trovano le temperature più basse per questa serie (**Figura 39**).

Fe0_X - raffreddamento

Fe0_X - riscaldamento

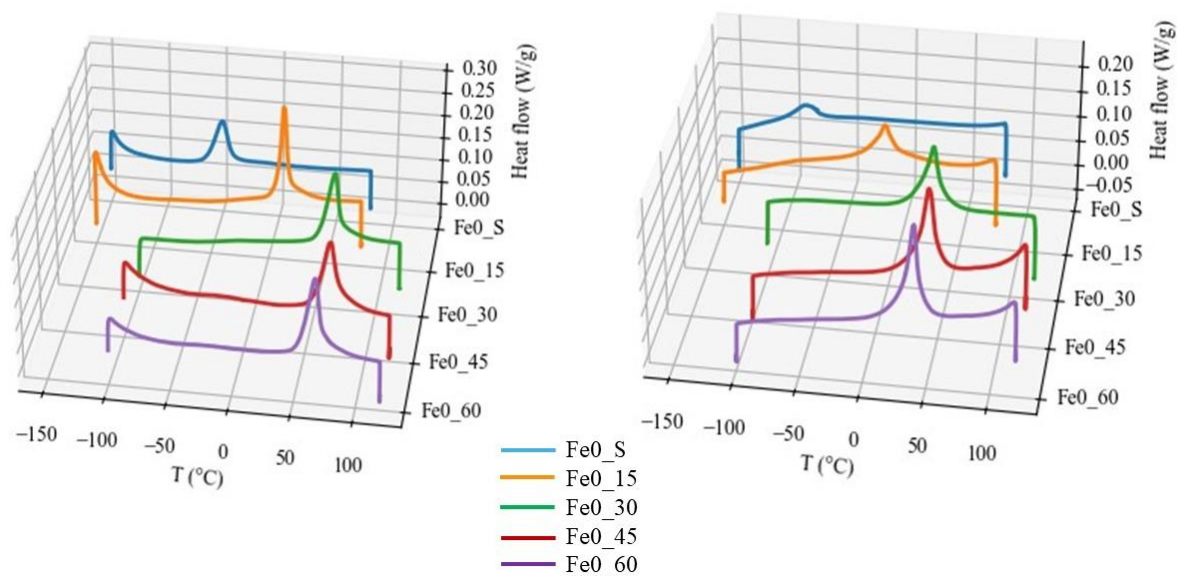


Figura 39: curve DSC per i campioni della serie Fe0. La scansione è stata effettuata tra -150°C e 120°C con una velocità di scansione di 10°C/min. A sinistra curva in raffreddamento; a destra curve in riscaldamento con l'asse del flusso di calore cambiato di segno per una migliore visualizzazione.

L'andamento delle T di trasformazione in funzione del tempo di ricottura è riportato la **Figura 40**. Come si può notare le temperature di trasformazione si stabilizzano dopo 30 minuti di trattamento termico a 400°C.

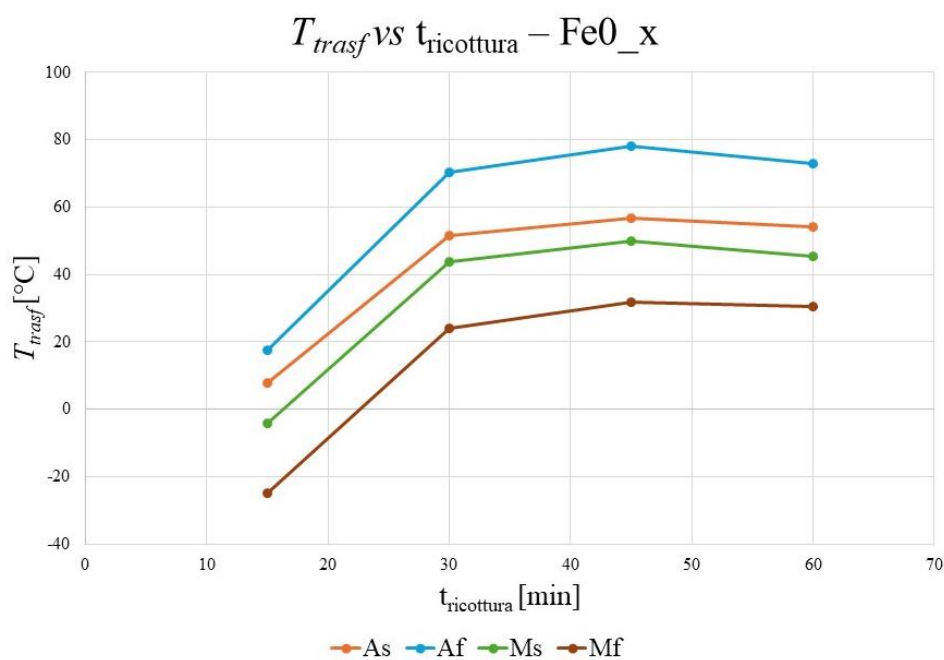


Figura 40: andamento T_{trasf} in funzione del tempo di ricottura per la serie Fe0.

Per la serie Fe1 (**Figura 41**) la trasformazione è completamente bloccata per Fe1_S nell'intervallo tra -150°C e 80°C . Per i campioni trattati a 400°C compaiono i picchi in raffreddamento relativi alla fase *R*, mentre in riscaldamento tendono a sovrapporsi con quelli della trasformazione da martensite ad austenite: si nota la parziale sovrapposizione per Fe1_15, mentre per gli altri si nota un solo picco abbastanza slargato in riscaldamento.

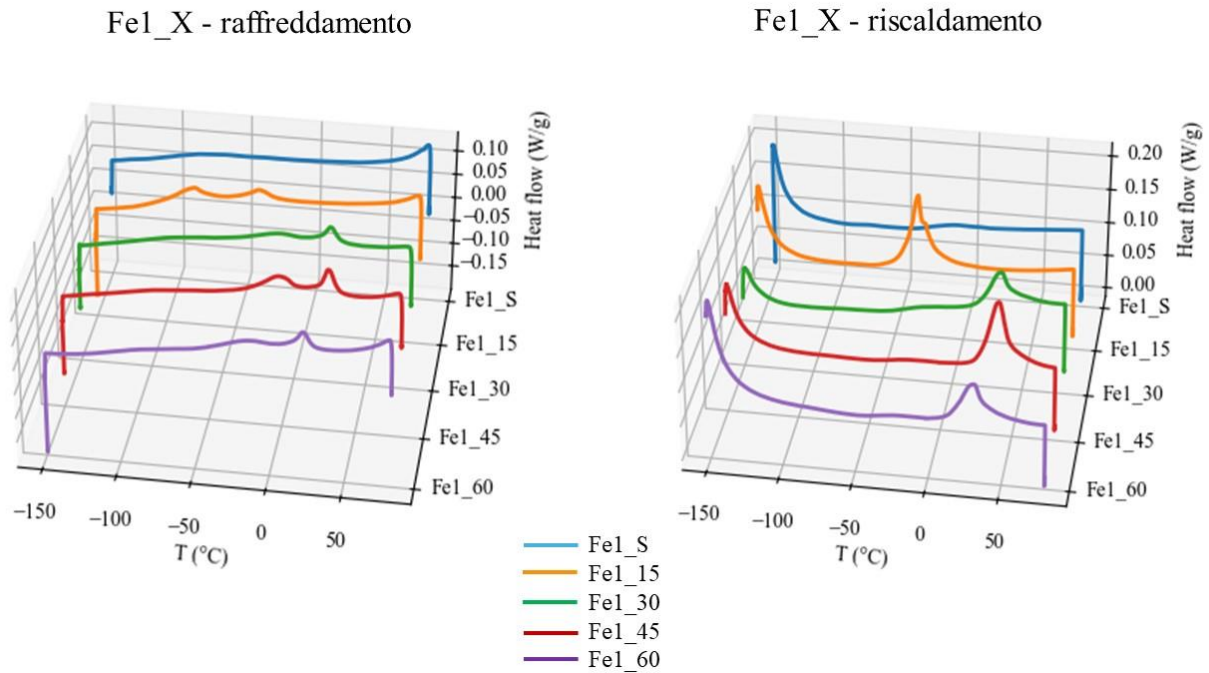


Figura 41: curve DSC per i campioni della serie Fe1. La scansione è stata effettuata tra -150°C e 80°C con una velocità di scansione di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A sinistra curva in raffreddamento; a destra curve in riscaldamento con l'asse del flusso di calore cambiato di segno per una migliore visualizzazione.

Come per la serie Fe0_x, il trattamento termico cambia notevolmente le temperature dal campione solubilizzato (che in questo caso non presenta picchi) a Fe1_15, che mostra per questa serie di dati le temperature di trasformazione più basse, le quali si stabilizzano dopo 30 minuti di trattamento termico (**Figura 42**).

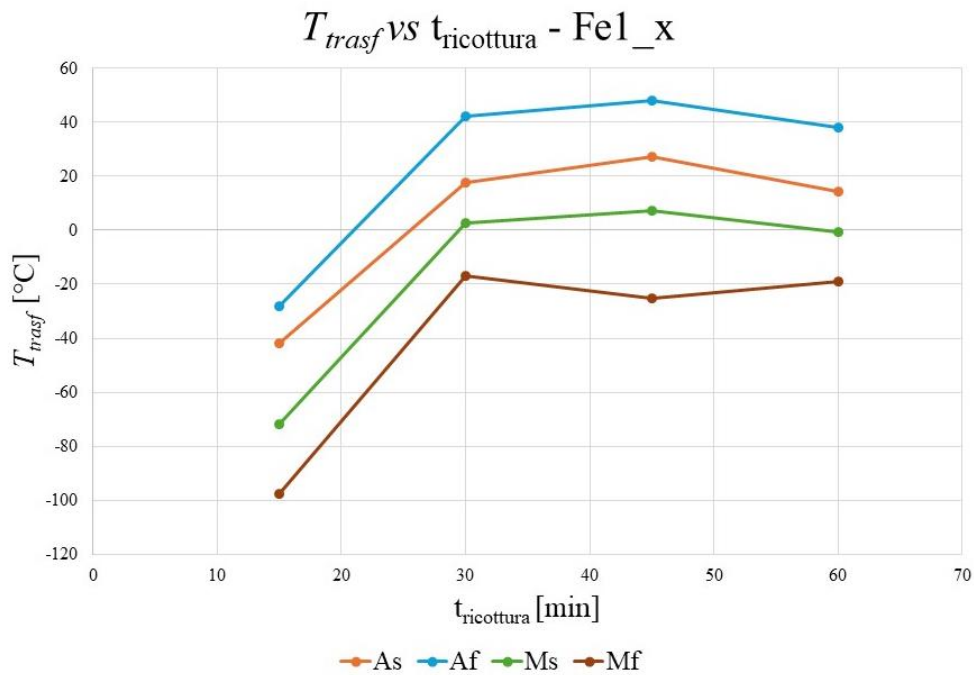


Figura 42: andamento T_{trasf} in funzione del tempo di ricottura per la serie Fe1.

Per la serie Fe2 (Figura 43), nuovamente non si hanno picchi per il campione solubilizzato, mentre quelli trattati a 400°C mostrano un andamento costante delle temperature di trasformazione in funzione del tempo di ricottura.

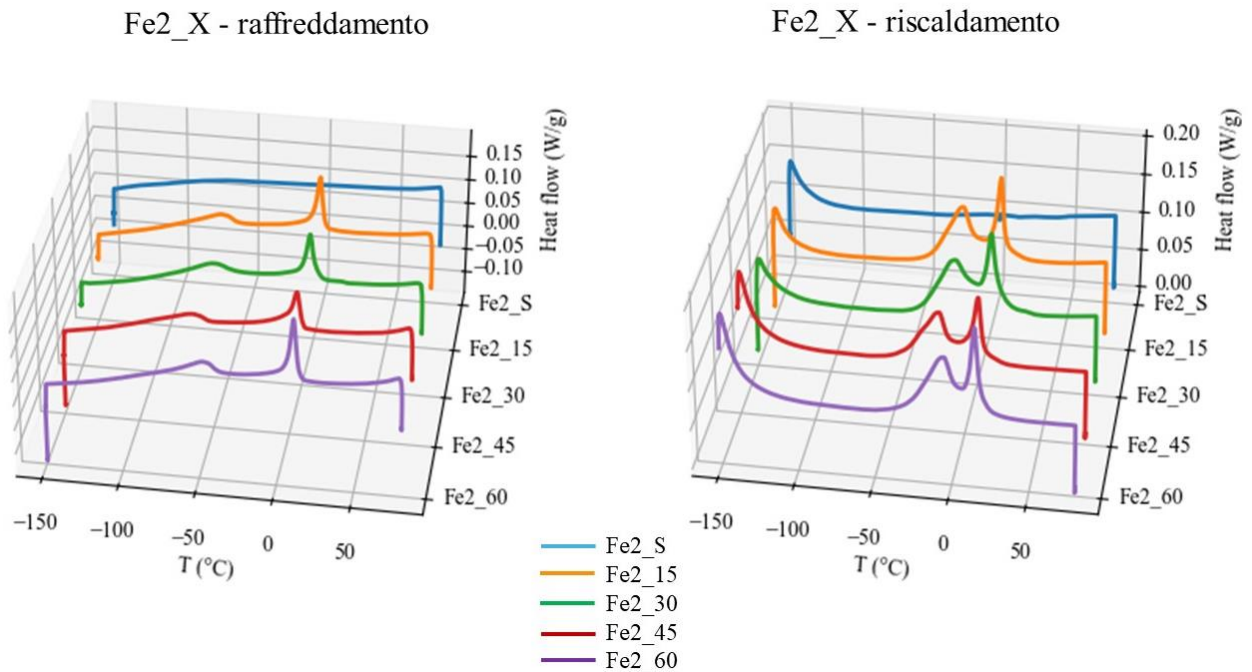


Figura 43: curve DSC per i campioni della serie Fe2. La scansione è stata effettuata tra -150°C e 80°C con una velocità di scansione di 10°C/min. A sinistra curva in raffreddamento; a destra curve in riscaldamento con l'asse del flusso di calore cambiato di segno per una migliore visualizzazione.

Inoltre, si nota un distacco tra le temperature riferite alla trasformazione $M \rightarrow A$ e quelle riferite alla trasformazione martensitica ($A \rightarrow M$): in mezzo avviene la trasformazione nella fase R , sia in riscaldamento sia in raffreddamento (**Figura 44**).

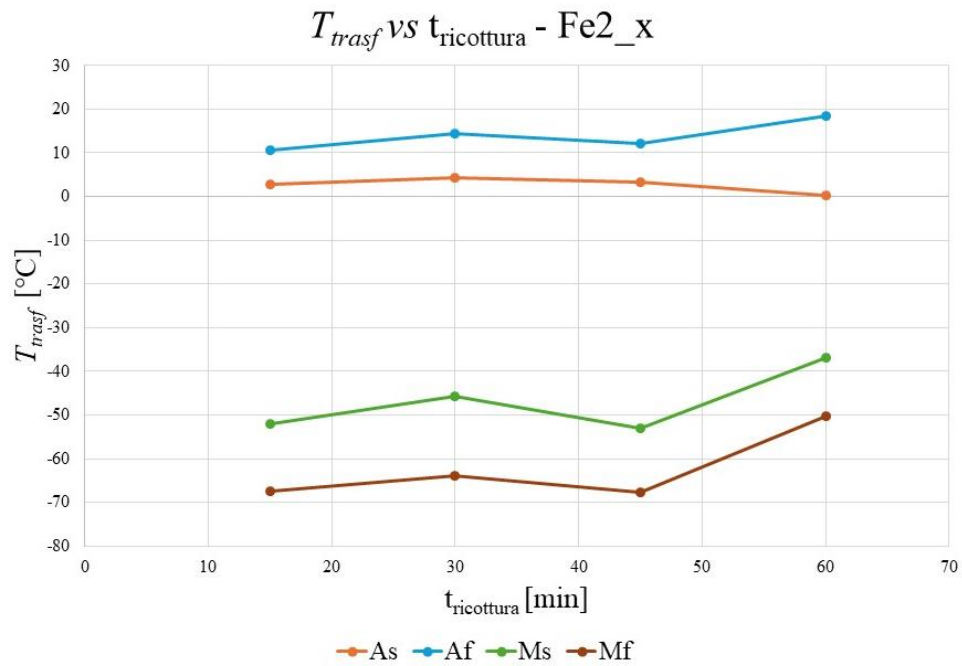


Figura 44: andamento T_{trasf} in funzione del tempo di ricottura per la serie Fe2.

Per la serie Fe3 (**Figura 45**) i campioni trattati a 400°C non presentano un picco intenso in raffreddamento per la trasformazione martensitica, per cui non sono facilmente individuabili le temperature di inizio e di fine di questa trasformazione. Per questo motivo non viene riportato l'andamento delle temperature di trasformazione in funzione del tempo di ricottura poiché sarebbe incompleto. Tuttavia, per il campione Fe3_60 si osserva l'inizio del picco di trasformazione martensitica a circa -133°C, mentre la fine del picco si trova a $T < -150^{\circ}\text{C}$.

Inoltre, per questa serie si osservano i picchi relativi alla trasformazione nella fase R che presenta una isteresi molto piccola.

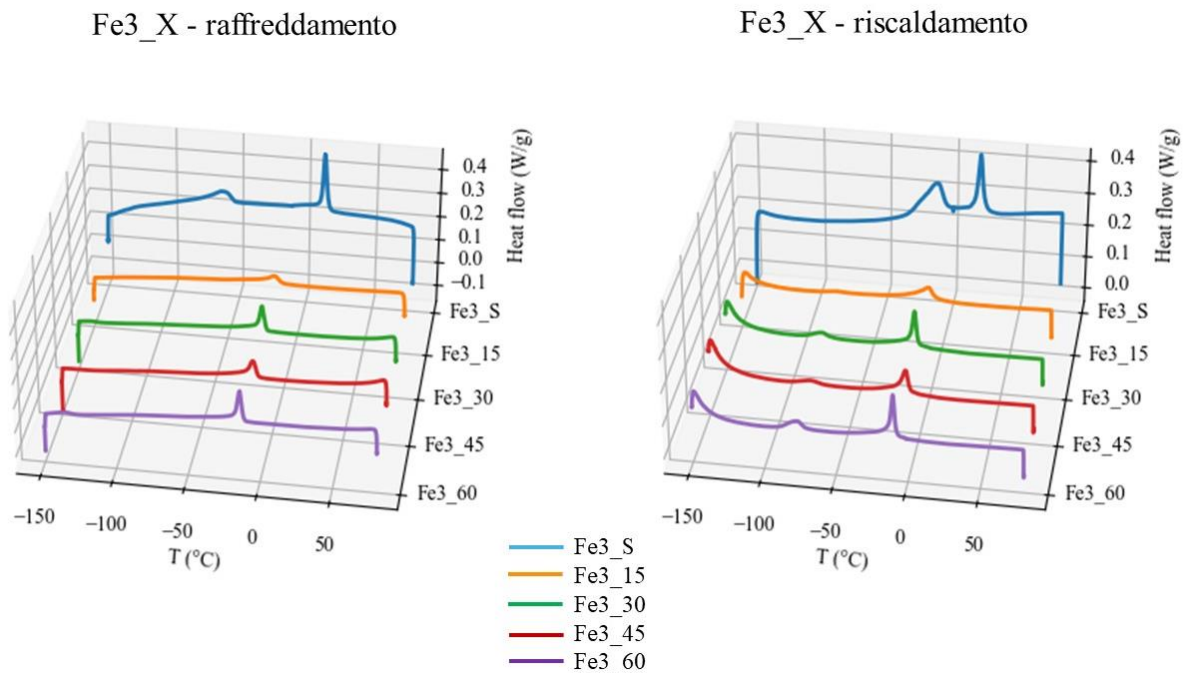


Figura 45: curve DSC per i campioni della serie Fe3. La scansione è stata effettuata tra -150°C e 80°C con una velocità di scansione di 10°C/min. A sinistra curva in raffreddamento; a destra curve in riscaldamento con l'asse del flusso di calore cambiato di segno per una migliore visualizzazione.

Nella **Figura 46** si osserva immediatamente una correlazione tra il contenuto di ferro nella lega e la temperatura di trasformazione: all'aumentare della percentuale di ferro, a parità di trattamento termico, i picchi di trasformazione si trovano a temperature sempre inferiori. Questa correlazione si osserva per tutte le composizioni come mostrato in **Figura 47**, in cui viene riportato l'andamento delle temperature di inizio trasformazione martensitica in funzione della quantità di Fe presente, espressa in percentuale atomica. Si può notare come, all'aumentare del contenuto di Fe, M_s si abbassi da circa 50°C per composti senza il terzo elemento di lega, fino a quasi -150 °C per i composti con stechiometria $Ni_{47}Ti_{50}Fe_3$.

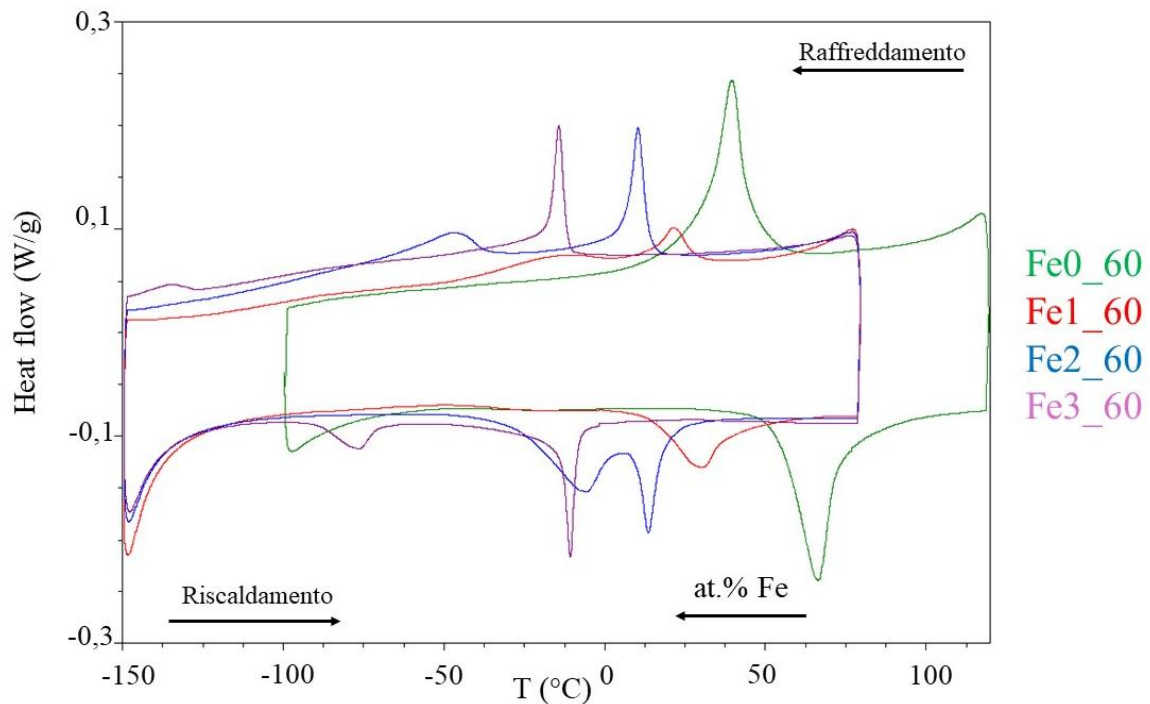


Figura 46: curve DSC per tutti e quattro i campioni trattati a 400°C per 60 minuti. Da notare l'andamento delle temperature di trasformazione al variare della percentuale di Fe presente.

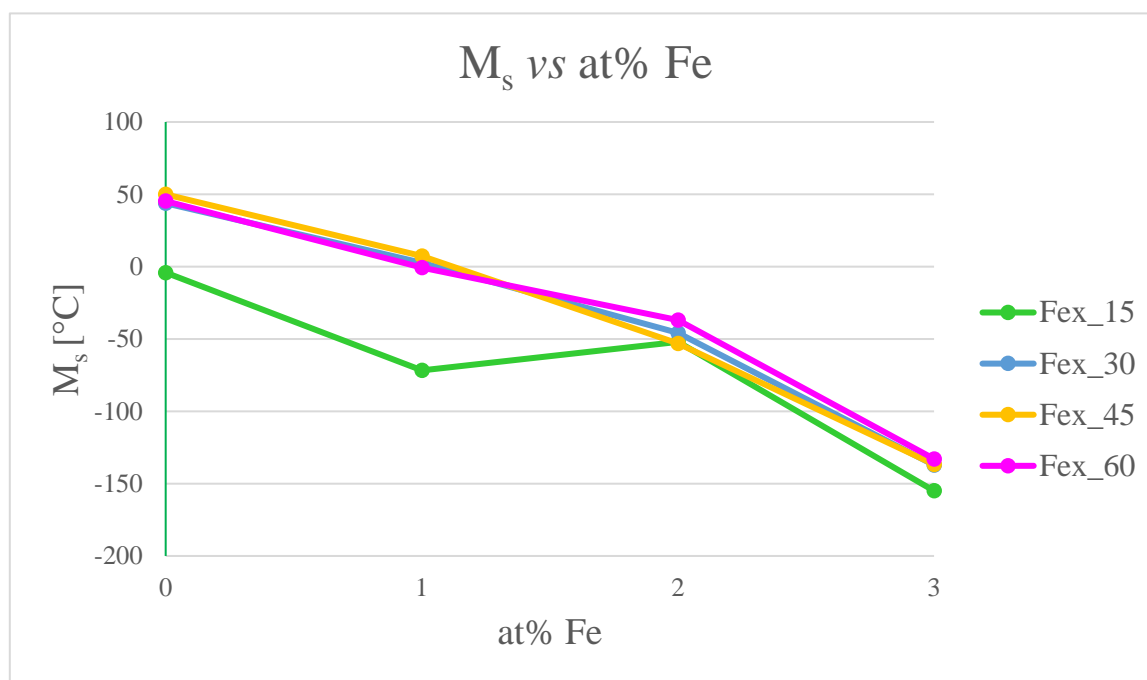


Figura 47: andamento di T inizio trasformazione martensitica in funzione della percentuale atomica di Fe.

La curva relativa a Fex_15 si discosta dall'andamento generale, forse a causa della maggiore densità di precipitati che possono bloccare maggiormente la trasformazione martensitica, ma anche a causa della difficoltà di ricavare le temperature di trasformazione dalle curve DSC: in generale, i trattamenti per breve tempo generano curve DSC con picchi bassi e larghi, per cui è difficoltoso individuare le temperature di trasformazione, specialmente in raffreddamento.

Avendo posto l'obiettivo di trovare leghe a memoria di forma per applicazioni criogeniche bisogna valutare sia le temperature di trasformazione sia l'isteresi: sicuramente la presenza del Fe aiuta ad abbassare la T di trasformazione, perché come si può immediatamente notare la composizione $Ti_{50}Ni_{50}$ è quella con le temperature di trasformazione maggiori.

Per quanto riguarda i campioni contenenti ferro, Fe1_15 mostra una $M_f = -97.5^\circ\text{C}$, un risultato molto buono, accompagnato da una $A_f = -28.1^\circ\text{C}$, cioè per avere una trasformazione martensitica completa è necessario un intervallo di temperatura di circa 70°C . Questo composto, invece, non potrebbe andare bene per applicazioni che richiedono la pseudoelasticità a T criogeniche perché A_f è troppo alta.

Anche il Fe2_AC mostra una $M_f = -116.1$ °C, ma è da scartare essenzialmente per due motivi: il primo riguarda A_f che è pari a -1.9 °C, quindi l'intervallo di isteresi è eccessivo, il secondo riguarda il fatto che un campione *as cast* non può essere preso in considerazione per questo tipo di analisi perché, per sua natura, non è possibile avere un controllo della sua composizione, in termini di precipitati e del suo aspetto microscopico; inoltre, tutti i materiali *as cast* non presentano buone proprietà meccaniche.

Come atteso, i risultati che mostrano temperature più basse sono quelli ottenuti per i campioni della serie Fe3 trattati a 400°C: nonostante in raffreddamento non ci siano picchi molto intensi relativi all'inizio e alla fine della trasformazione martensitica vera e propria, in riscaldamento si ha l'inizio della trasformazione nella fase R a -91.2 °C, -92.9 °C, -91.7 °C e -89.6 °C rispettivamente per Fe3_15, Fe3_30, Fe3_45 e Fe3_60 (per quest'ultimo si trova anche M_s pari a -133 °C). Ciò vuol dire che al di sotto di queste temperature si trova la martensite. Le temperature di fine trasformazione R \rightarrow A (A_f) per Fe3_15, Fe3_30, Fe3_45 e Fe3_60 sono in ordine: -21.9 °C, -10.9 °C, -15.4 °C e -13.4 °C. Quindi in un ipotetico utilizzo sarà necessario fornire abbastanza energia per superare il ΔT e osservare l'effetto a memoria di forma.

In conclusione:

- all'aumentare della percentuale di Fe in sostituzione al Ni si riescono ad ottenere via via T di trasformazione sempre più basse;
- i campioni AC e S o mostrano M_f molto basse oppure non mostrano picchi di trasformazione, il che può essere spiegato con la presenza di precipitati molto fini di Ti_2Ni . Questi ultimi sono stati osservati al SEM e, come è noto, possono bloccare o rallentare la trasformazione. Un'ipotesi alternativa è che il picco corrispondente si trova a temperature inferiori a -150 °C, temperatura limite dello strumento utilizzato;
- il tempo di ricottura a 400°C tende a “stabilizzare” le temperature di trasformazione A_f : questo è un vantaggio perché permette il controllo delle temperature di trasformazione in base al trattamento termico scelto.

Dalle curve DSC è possibile misurare le entalpie di trasformazione, che vengono riportate in **Tabella 6**.

Tabella 6: calore assorbito o rilasciato durante il riscaldamento o il raffreddamento dei campioni misurato tramite DSC; HM: martensite; HA: austenite; HR↓: raffreddamento; HR↑: riscaldamento.

Campione	H_M (J/g)	H_{R↓} (J/g)	H_{R↑} (J/g)	H_A (J/g)
Fe0_AC				
Fe0_S	5.09	-	-	-9.3
Fe0_15	12.9	-	-	-13.7
Fe0_30	13.6	-	-	-14.3
Fe0_45	14.1	-	-	-15.0
Fe0_60	14.9	-	-	-14.9
Fe1_AC	5.5	1.9	-	-15.1 (+H _{Rh})
Fe1_S	-	-	-	-
Fe1_15	3.6	2.0	-	-10.8 (+H _{Rh})
Fe1_30	1.2	1.3	-	-6.9 (+H _{Rh})
Fe1_45	2.9	2.4	-	-9.0 (+H _{Rh})
Fe1_60	1.7	1.8	-	-6.1 (+H _{Rh})
Fe2_AC	2.0	4.7	-4.7	-3.2
Fe2_S	-	-	-	-
Fe2_15	2.1	4.5	-4.9	-3.0
Fe2_30	2.5	4.3	-4.8	-2.9
Fe2_45	1.9	4.1	-4.2	-2.6
Fe2_60	2.0	4.4	-4.5	-2.8
Fe3_AC	-	-	-	-
Fe3_S	3.9	6.1	-8.2	-4.9
Fe3_15	-	2.2	-0.3	-3.4
Fe3_30	-	4.4	-1.1	-4.1
Fe3_45	-	3.8	-0.3	-3.5
Fe3_60	-	4.4	-1.6	-4.0

5.3 Caratterizzazione mediante analisi con RX

L'analisi dei campioni mediante RX permette di vedere quali pattern di diffrazione si ottengono sperimentalmente e quindi, mediante confronto con quelli calcolati e riportati su apposite banche dati, come per esempio la banca dati *Pearson's Crystal Data*²⁴, quali sono le fasi presenti nel campione.

In questo caso l'analisi è utile perché permette di individuare se sono presenti dei picchi di diffrazione dovuti all'austenite oppure dei picchi dovuti alla martensite o eventualmente anche altri picchi non appartenenti a queste due fasi ma a precipitati ottenuti durante i trattamenti termici.

Tutti i diffrattogrammi sono stati registrati a temperatura ambiente e le condizioni sperimentali adottate sono:

- lunghezza d'onda quella del Cu (1.5418 Å);
- scansione tra 10 e 100 gradi (2θ);
- velocità di scansione pari a due secondi per step (0.02°);
- rotazione campione con velocità pari a 15 rpm.

Inoltre, poiché sia il Fe sia il Ni danno problemi di fluorescenza con il Cu come sorgente di RX, per evitare di dover cambiare l'anodo nello strumento, sono stati variati altri due parametri: il *lower level* (LL) è stato alzato, cioè il rumore di fondo che lo strumento riconosce si trova a un valore maggiore rispetto a quello delle impostazioni standard, e il *windows width* (WW) è stato diminuito rispetto alle condizioni di partenza, cioè il detector rileva il fascio di raggi diffratti in una finestra di larghezza minore.

Poiché non è possibile ottenere le polveri di queste leghe, l'analisi con i RX deve essere fatta sul campione *bulk*, cioè sul campione massiccio. Da qui nasce subito un problema legato alla orientazione preferenziale dei piani cristallini che si ottiene in seguito al taglio. In **(Figura 48)Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportati i diffrattogrammi sperimentali sovrapposti per ciascuna serie insieme a quelli calcolati, presi dalla banca dati *Pearson's Crystal Data*²⁴. Dal confronto con i pattern teorici si nota che le intensità sperimentali dei picchi non corrispondono a quelle del diffrattogramma calcolato per le polveri, dove l'orientazione dei cristalliti è completamente casuale. Questo crea un problema di interpretazione dei dati ed inoltre non è possibile effettuare un affinamento Rietveld perché bisognerebbe conoscere ogni volta l'esatta orientazione preferenziale dei piani per poter

effettuare una correzione sul modello teorico, senza tenere conto che i picchi sono slargati e a volte sovrapposti, a causa della presenza di grani di diverse dimensioni, ottenuti in seguito ai trattamenti termici.

Un altro problema di natura pratica riguarda la difficoltà di posizionare sempre alla stessa altezza il campione rispetto al fascio RX incidente. Per questo motivo è stato costruito un porta-campione *ad hoc* con una base regolabile in altezza.

Nonostante l'analisi di questi dati sia difficoltosa, insieme agli altri risultati ottenuti con analisi termica (temperature di trasformazione) e micrografica (microstruttura e presenza di fasi secondarie), è possibile riconoscere le fasi presenti nei campioni. In tutti i diffrattogrammi sono visibili sia i picchi della austenite sia i picchi della martensite, tranne in Fe2_60 in cui sperimentalmente sono stati osservati solo i picchi della austenite.

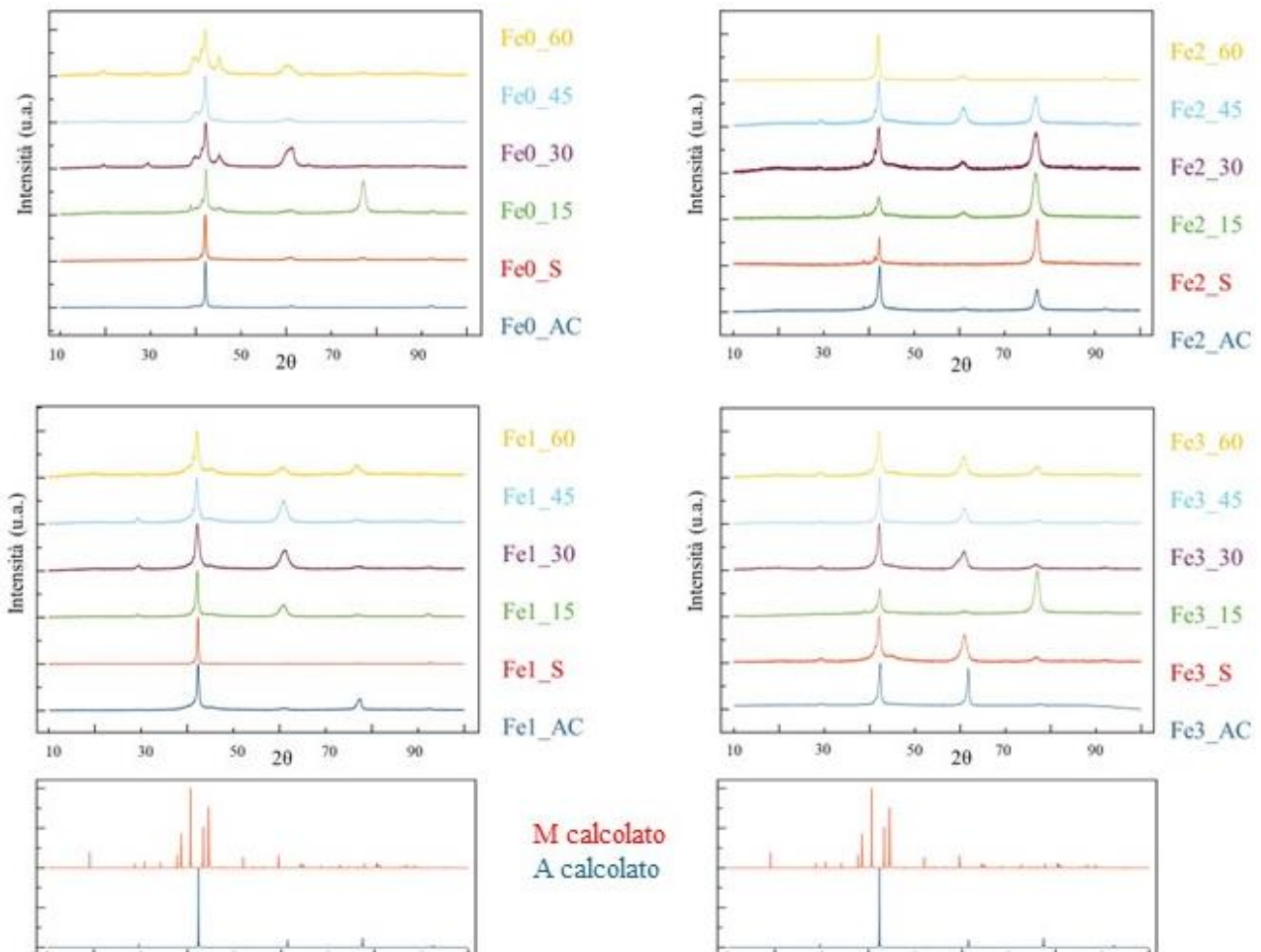


Figura 48: insieme di tutti i diffrattogrammi ottenuti e normalizzati rispetto all'intensità massima, suddivisi per composizione, confrontati con quelli calcolati (Pearson's Crystal Data²⁴)

Come si può notare nella **Figura 49** i picchi riconosciuti per confronto tra i dati sperimentali e quelli calcolati appartengono alla fase dell'austenite e a quella della martensite. Non sono quindi visibili ai RX i picchi dovuti alla fase *R*, probabilmente troppo piccoli o in percentuale troppo bassa per dare un picco di diffrazione abbastanza intenso da essere rilevato.

Inoltre, per la serie di campioni Fe0, si nota un aumento dell'intensità dei picchi di diffrazione della martensite da Fe0_AC a Fe0_60; ciò è in accordo con i risultati ottenuti con il DSC, che indicano un aumento delle temperature di transizione al variare del trattamento termico.

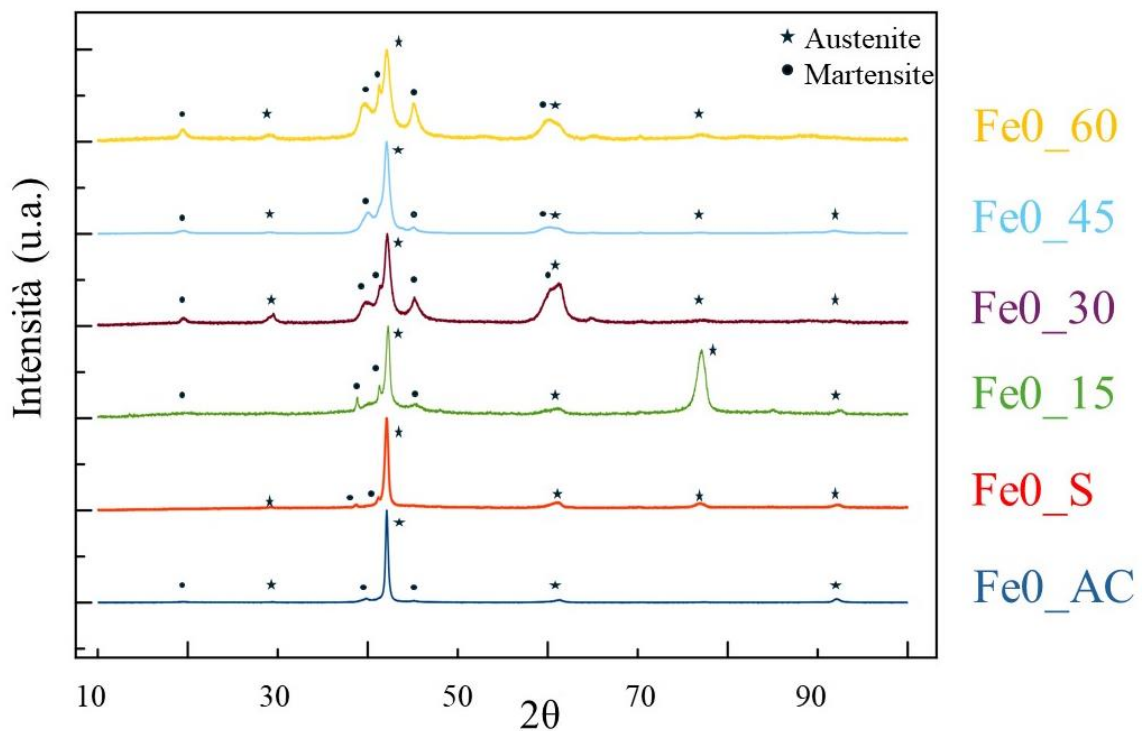


Figura 49: diffrattogrammi sperimentali per la serie Fe0; individuati i picchi di diffrazione appartenenti alla fase austenitica e a quella martensitica.

Di seguito vengono riportati i diffrattogrammi sperimentali relativi al Fe1 (**Figura 50**), in cui sono stati individuati i riflessi appartenenti all'austenite e quelli appartenenti alla martensite.

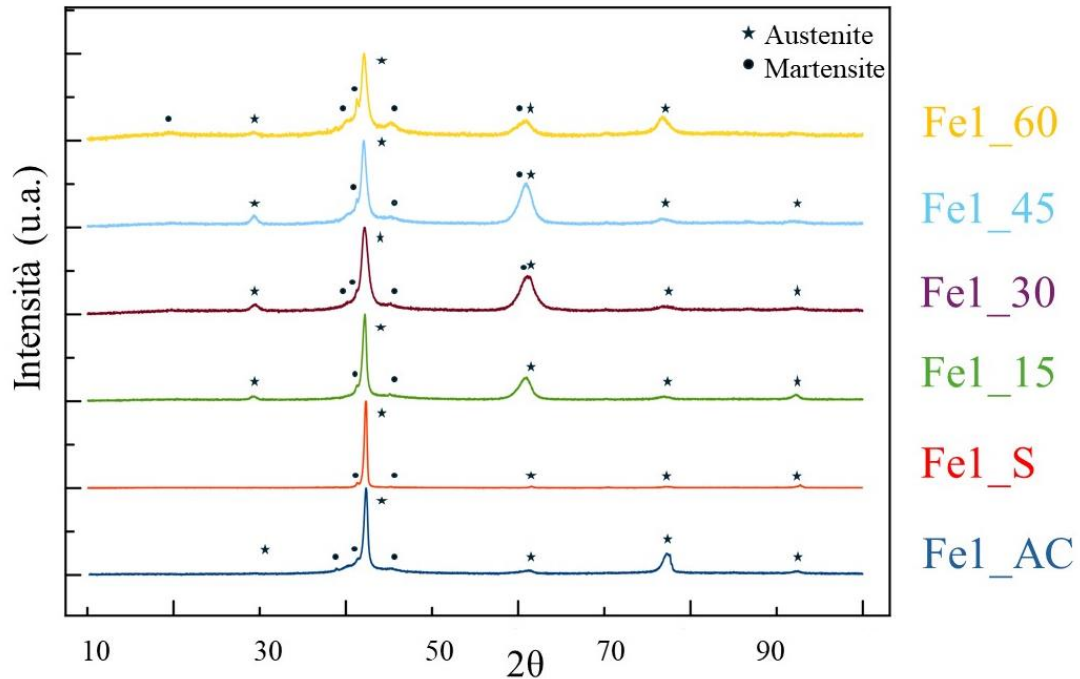


Figura 50: diffrattogrammi sperimentali ottenuti per la serie Fe1; individuati i picchi di diffrazione appartenenti alla fase austenitica e a quella martensitica.

Confrontando i risultati RX relativi alla serie Fe1 con quelli ottenuti tramite calorimetria differenziale, si riescono facilmente a giustificare i picchi di diffrazione della martensite, che è presente, insieme all'austenite, poiché la A_f si trova sopra la temperatura ambiente.

Negli altri campioni contenenti il Fe, sono presenti dei picchi attribuibili alla martensite, anche se, considerando le analisi DSC, questa fase dovrebbe iniziare a trasformarsi a temperature inferiori a quella ambiente. Un'ipotesi per la sua presenza è la possibile trasformazione $A \rightarrow M$ indotta da stress in seguito all'operazione del taglio, sostenuta dal fatto che per i campioni delle serie Fe2 e Fe3 non esiste una correlazione tra il trattamento termico eseguito e l'intensità di questi picchi.

Di seguito, nella **Figura 51**, sono riportati i diffrattogrammi sovrapposti della serie Fe2 e della serie Fe3.

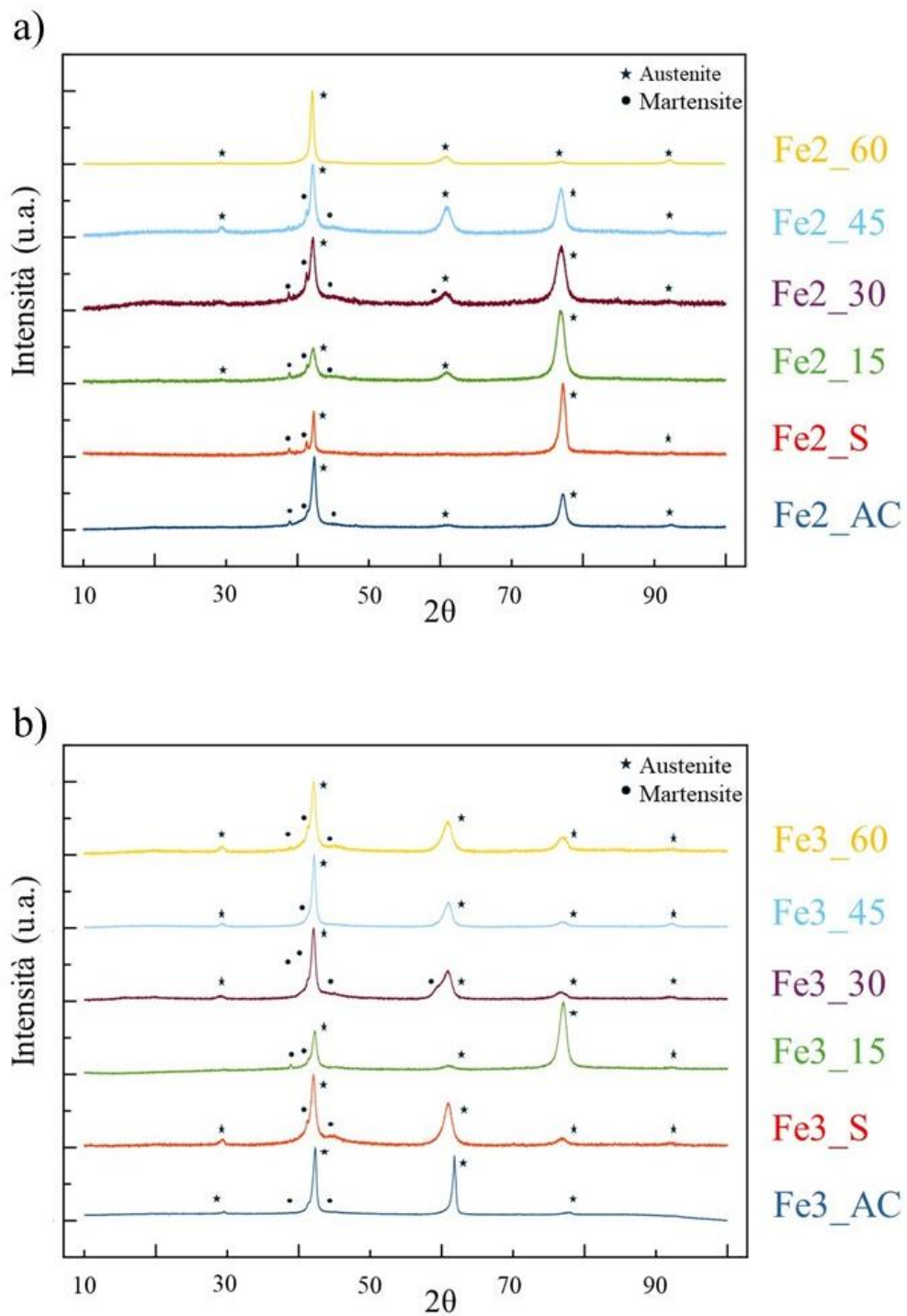


Figura 51: diffrattogrammi sperimentali ottenuti per la serie Fe2 (a) e per la serie Fe (b); individuati i picchi di diffrazione appartenenti alla fase austenitica e a quella martensitica.

Nonostante tutti i campioni siano stati tagliati nella stessa direzione e sottoposti alle medesime condizioni per tutte le analisi, ci sono alcune differenze. Una possibile spiegazione tiene in considerazione la distanza dal centro rispetto alla quale sono stati effettuati i tagli per ottenere un campione adeguato all'analisi con i RX. Infatti, nonostante il procedimento fosse lo stesso per tutti i campioni, questi non avevano esattamente lo stesso peso e la stessa grandezza, perciò si potrebbe vedere una differente orientazione dei grani secondo il gradiente di temperatura che si verifica durante la fusione all'arco.

A parte questo, si possono notare alcune somiglianze presenti all'interno delle serie:

- Nella serie Fe0 il picco principale corrisponde ai piani 110 della ($2\theta \approx 42^\circ$) e il picco a 77 gradi è quasi sempre poco visibile, tranne in Fe0_15;
- Nella serie Fe1 è sempre presente un picco intenso a 40 gradi, ma per quattro campioni su sei è presente anche un picco slargato (perché dato dalla sovrapposizione di due riflessi delle due forme cristalline presenti) a circa 61 gradi, molto più intenso del pattern calcolato;
- Nella serie Fe2 avviene un fenomeno analogo a quello della serie precedente, ma osservato per i picchi intorno a 77 gradi, che sono molto più intensi e slargati del calcolato;
- Nella serie Fe3, infine, si nota una certa somiglianza tra i pattern, che presentano il picco a 61 gradi sempre con intensità maggiore del diffrattogramma teorico e rispetto alla serie Fe0 mostrano correttamente dei picchi della martensite intorno al picco principale della austenite (a circa 40 gradi) molto meno intensi.

Di seguito viene riportata una tabella (**Tabella 7**) per l'indicizzazione dei riflessi, a titolo di esempio vengono riportati i dati relativi ai campioni solubilizzati e poi trattati a 400°C per 60 minuti.

Tabella 7: picchi di diffrazione sperimentali e indicizzazione.

Campione	Angolo 2θ	Fase	hkl
Fe0_60	19.42	M	001
	29.05	A	100
	39.60	M	002
	41.27	M	11 $\bar{1}$
	42.11	A	110
	45.12	M	111
	59.77	M	022
	60.52	A	200
	77.10	A	211
Fe1_60	19.51	M	001
	29.05	A	100
	40.10	M	101
	41.19	M	11 $\bar{1}$
	42.02	A	110
	45.20	M	111
	60.36	M	121
	60.86	A	200
	76.68	A	211
Fe2_60	29.11	A	100
	42.09	A	110
	60.77	A	200
	76.85	A	211
	92.13	A	220
Fe3_60	29.22	A	100
	38.77	M	101
	41.21	M	11 $\bar{1}$
	42.10	A	110
	45.03	M	111
	60.71	A	200
	76.96	A	211
	91.72	A	220

5.4 Caratterizzazione mediante analisi con SEM

Per valutare la composizione dei campioni sintetizzati e sottoposti ad eventuali trattamenti termici è stato usato il microscopio elettronico. Con gli elettroni *backscattered* si possono osservare precipitati o fasi secondarie che hanno una composizione chimica diversa dalla matrice, ma non è possibile valutare la presenza di austenite e martensite, che hanno la stessa composizione chimica, ma diversa struttura cristallina. In tutti i campioni sono presenti dei precipitati molto fini di Ti_2Ni o $Ti_2Ni_{1-x}Fe_x$; nonostante la valutazione della composizione di queste fasi non sia del tutto attendibile, a causa di un errore dovuto al fatto che il volume di interazione è più grande dei precipitati stessi, osservando il digramma di fase binario è ragionevole associare ai precipitati questa stechiometria. In **Tabella 8** sono riportati i valori ottenuti dalla media di diverse aree o punti sperimentali (una decina); in tutti i casi la deviazione standard è intorno a 0.2.

Tabella 8: risultati analisi composizionale effettuata con SEM – EDS.

Campione	Composizione at% ($\sigma \approx 0.2$)					
	Matrice			Precipitati		
	Ti	Ni	Fe	Ti	Ni	Fe
Fe0_AC	50.5	49.5	-	-	-	-
Fe0_S	50.2	49.8	-	65.2	34.8	-
Fe0_15	50.2	49.8	-	62.6	37.4	-
Fe0_30	51.2	48.8	-	58.0	42.0	-
Fe0_45	51.4	48.6	-	60.9	39.1	-
Fe0_60	51.2	48.8	-	59.1	40.9	-
Fe1_AC	50.7	48.3	1.0	60.2	39.0	0.8
Fe1_S	49.8	49.2	1.0	66.0	33.6	0.4
Fe1_15	50.6	48.4	1.0	59.2	40.1	0.7
Fe1_30	50.9	48.1	1.0	57.2	42.1	0.7
Fe1_45	51.2	47.9	0.9	62.8	36.7	0.5
Fe1_60	51.0	48.0	1.0	60.0	0.6	39.4
Fe2_AC	50.9	47.1	2.0	61.2	37.7	1.1
Fe2_S	50.2	47.8	2.0	63.3	35.4	1.3
Fe2_15	50.9	47.1	2.0	63.2	35.5	1.3
Fe2_30	50.3	47.7	2.0	61.8	37.0	1.2
Fe2_45	51.1	46.9	2.0	62.1	36.6	1.3
Fe2_60	50.9	47.1	2.0	62.3	36.5	1.2
Fe3_AC	50.2	46.6	3.2	65.3	32.9	1.8
Fe3_S	51.3	46.3	2.4	63.8	34.7	1.5
Fe3_15	51.1	46.0	2.9	60.6	37.4	2.0
Fe3_30	50.7	46.3	3.0	59.9	37.9	2.2
Fe3_45	51.4	45.8	2.8	60.1	37.9	2.0
Fe3_60	51.1	45.9	3.0	58.7	39.0	2.3

I campioni sono tutti abbastanza simili dal punto di vista composizionale e rispecchiamo la stechiometria voluta. Molto probabilmente non si è riusciti a ottenere una matrice priva di precipitati perché, guardando il diagramma di stato, Ti_2Ni è stabile fino a $984^\circ C$, mentre la solubilizzazione è stata effettuata a $950^\circ C$, poiché il forno a disposizione poteva raggiungere al massimo questa temperatura. In un futuro, si potrebbe verificare se facendo una tempra di solubilizzazione, per esempio a $1100^\circ C$, ed eventualmente per tempi più lunghi, si riuscirebbero a ottenere campioni con la matrice priva di precipitati. Infatti, è noto che la presenza di precipitati può influenzare la trasformazione martensitica, andando a rallentare o bloccare lo slittamento dei piani e lo spostamento delle dislocazioni.

Da notare che nel campione Fe1_S sono presenti delle dendriti di titanio, che non sono entrate nella soluzione solida, visibili al microscopio elettronico (**Figura 52**).

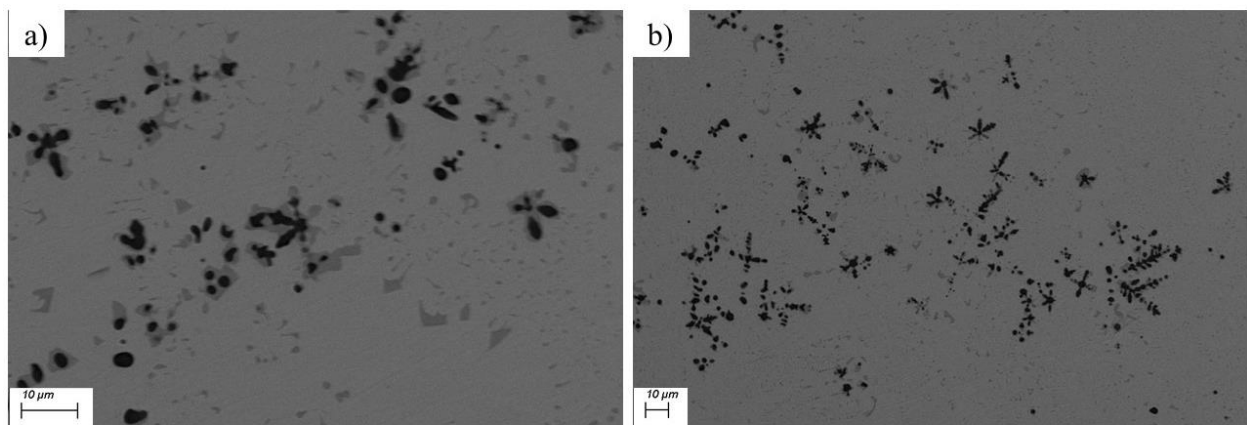


Figura 52: Fe1_S foto al SEM con microsonda x-act EDS (20kV), la fase più scura è data dal Ti (elemento più leggero); a) ingrandimento 2500x, b) ingrandimento 1000x.

Le analisi composizionali sono state effettuate sia al centro dei campioni sia vicino al bordo: la composizione effettiva non cambia, quindi sono omogenei da un punto di vista composizionale, anche se tra le due zone è stata osservata una diversa microstruttura (**Figura 53**). Questa differenza può derivare dal gradiente termico che si verifica in seguito al raffreddamento dopo la fusione con il forno ad arco. I grani al centro si raffreddano più lentamente e sono di dimensioni maggiori, mentre quelli al bordo del campione si raffreddano più velocemente e sono di dimensioni minori. Ciò vuol dire che il trattamento di solubilizzazione a 950°C non ha una durata sufficiente per omogeneizzare la microstruttura del campione.

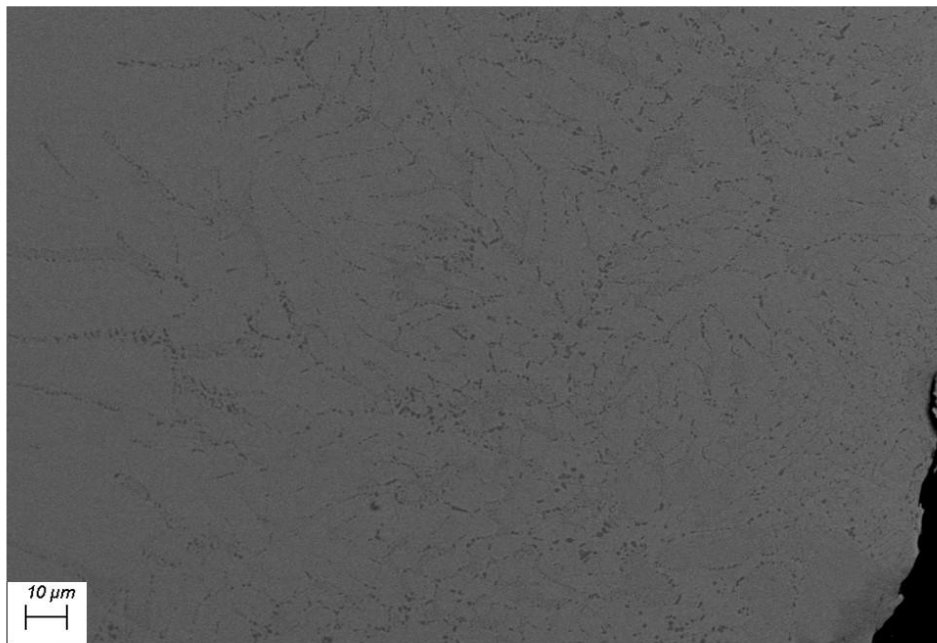


Figura 53: Fe₃_45 osservato con il SEM (EDS), ingrandimento 1200x; si osserva una diversa microstruttura tra il bordo e il centro del campione.

In tutti i campioni si osservano le stesse fasi, come mostrato in **Figura 54**: una matrice omogenea formata da grani allungati, in cui si osservano dei precipitati di piccole dimensioni (1-2 μm) al bordo grano e una microstruttura a lamelle (fase α e fase β alternate; strutture allotropiche del Ti^{32}) data dalla trasformazione eutettoidica.

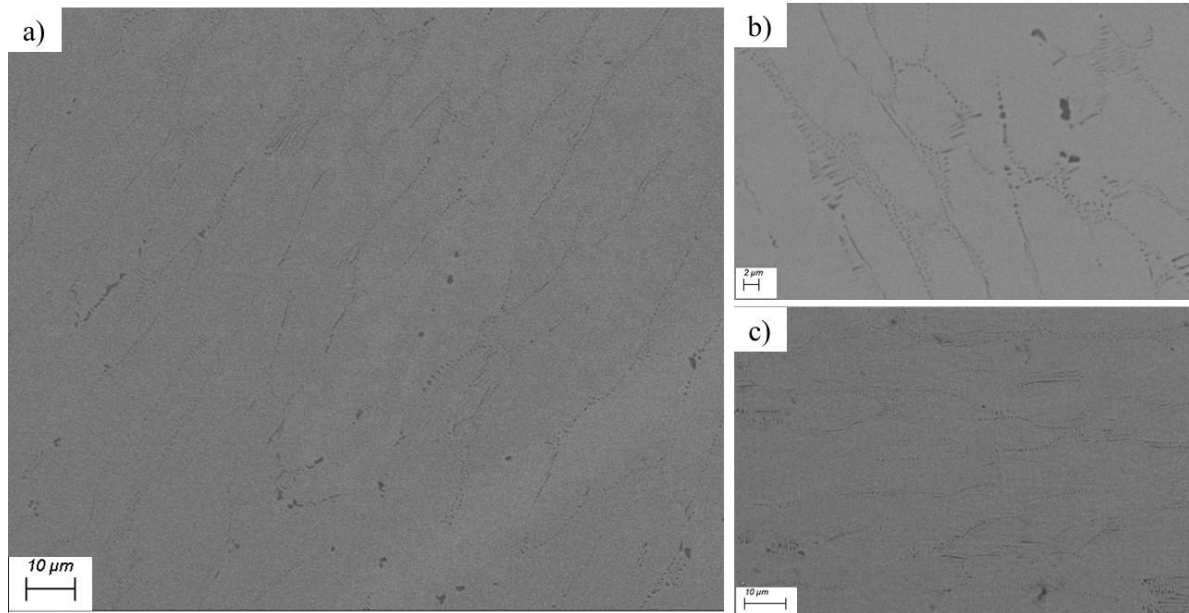


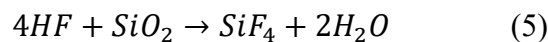
Figura 54: a) Fe2_S 1500x, b) Fe0_45 4500x e c) Fe1_S 2500x. Da notare che nonostante i campioni siano diversi e abbiano subito trattamenti termici differenti la microstruttura e la distribuzione delle fasi non cambia in modo significativo.

5.5 Caratterizzazione mediante analisi con LOM

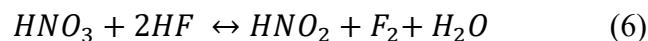
Dopo l'analisi al SEM, è utile andare ad effettuare un attacco acido della superficie precedentemente lucidata a specchio, in modo tale da mettere in evidenza i bordi grano e diverse fasi del campione, facilmente osservabili con il LOM.

In base a quelle che sono le procedure standard riportate da *ASTM International* (*American Society for Testing and Materials International*) è stata usata una soluzione acida formata da acido fluoridrico, acido nitrico e acqua deionizzata, in rapporto volumetrico 3:6:100 (attacco Kroll's³³).

Da sottolineare che, poiché l'acido fluoridrico è l'unico acido che corrode anche il vetro, è importante utilizzare pipette e contenitori in plastica e risciacquare molto accuratamente il campione prima di osservarlo al microscopio onde evitare che i fumi di HF rovinino le lenti dello strumento. Infatti, questo acido reagisce con i silicati producendo tetrafluoruro di silicio secondo la reazione:



Inoltre, l'acido fluoridrico reagisce con l'acido nitrico secondo la reazione sotto riportata, perciò, la soluzione deve essere "fresca", cioè, deve essere preparata sul momento; in tal modo si riescono ad attaccare sia i bordi grano, grazie all'azione di HF, sia le fasi presenti (in questo caso fase α e fase β), grazie all'azione di HNO₃.



Grazie a questa analisi è possibile quindi osservare la microstruttura dei campioni sintetizzati e, insieme agli altri dati raccolti, valutare la presenza di austenite e/o martensite.

Il Ti puro può esistere in due forme:

- Fase α : esagonale, nel Ti puro stabile sotto 883°C;
- Fase β : cubica, nel Ti puro stabile sopra 883°C, detta appunto temperatura di β -transus.

In base agli elementi di lega aggiunti al Ti è possibile stabilizzare una o l'altra forma e in base alla concentrazione di questi è possibile ottenere diverse microstrutture: esistono leghe α , leghe α più β e leghe β , a loro volta suddivise in diverse categorie.

Sia il Ni sia il Fe sono elementi beta stabilizzanti che permettono la formazione di composti eutettoidici. Infatti, sia al SEM, in cui si intravede un leggero contrasto all'interno dei grani, sia al LOM dopo attacco acido, sono osservabili le lamelle alternate di α e di β .

In base alla temperatura di trasformazione martensitica trovata tramite analisi DSC e in base ai diffrattogrammi ottenuti è possibile andare a giustificare la microstruttura.

Per esempio, il campione Fe0_60, nel suo diffrattogramma presenta picchi di martensite molto intensi, oltre a quelli dovuti alla austenite, in accordo con i dati ottenuti tramite DSC che indicano che la martensite inizia a trasformarsi intorno a temperatura ambiente (per poi finire la trasformazione in austenite sopra i 70°C). Quello che si ottiene dopo attacco acido è mostrato in **Figura 55** dove sono ben evidenti la struttura della martensite (a sinistra a)), la microstruttura eutettoidica tra i grani (b)) e la diversa dimensione e orientazione tra i grani al bordo e all'interno del campione.

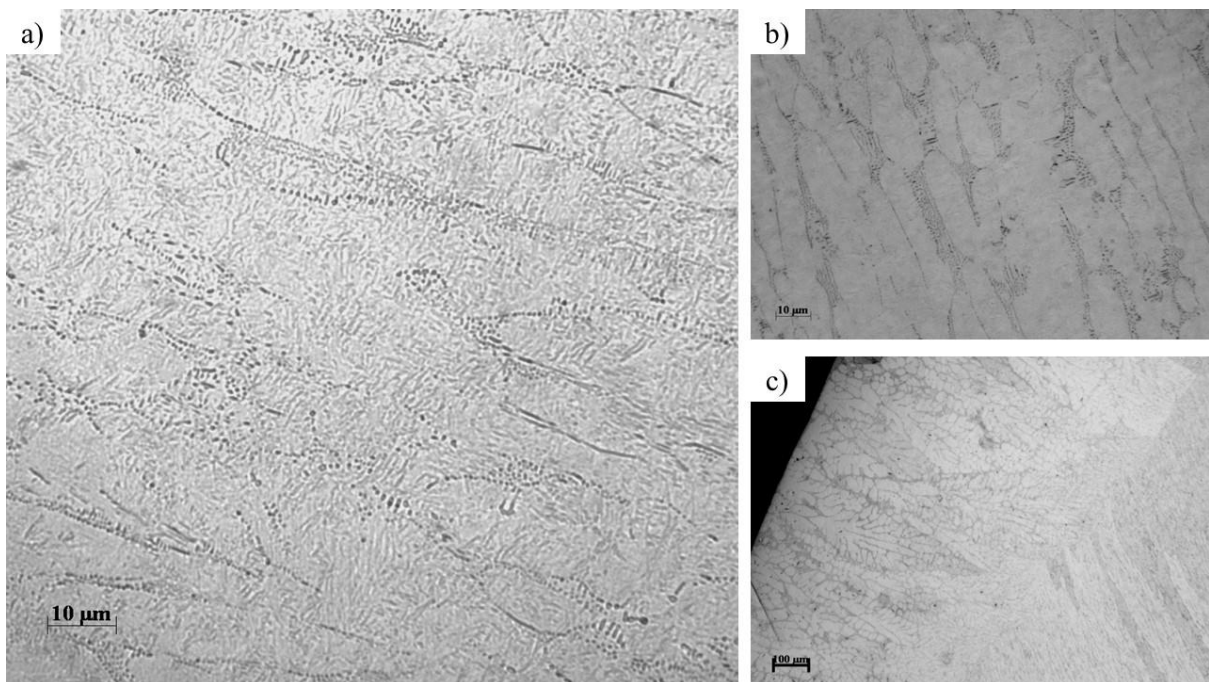


Figura 55: osservazione al LOM di Fe0_60 dopo attacco Kroll's. a) ingrandimento 1000x, b) 1000x e c) 100x.

Per i campioni contenenti il Fe la trasformazione martensitica avviene a temperature inferiori, e come atteso, la martensite è presente in quantità inferiori rispetto al campione Fe0_60. A titolo di esempio sono riportate due foto del campione Fe1_60 attaccato e osservato al LOM (**Figura 57**). Come si può osservare le lamelle della martensite sono presenti, ma in quantità minore rispetto al campione precedente (**Figura 55**). Una microstruttura simile è osservata per il campione Fe2_60 (**Figura 56**).

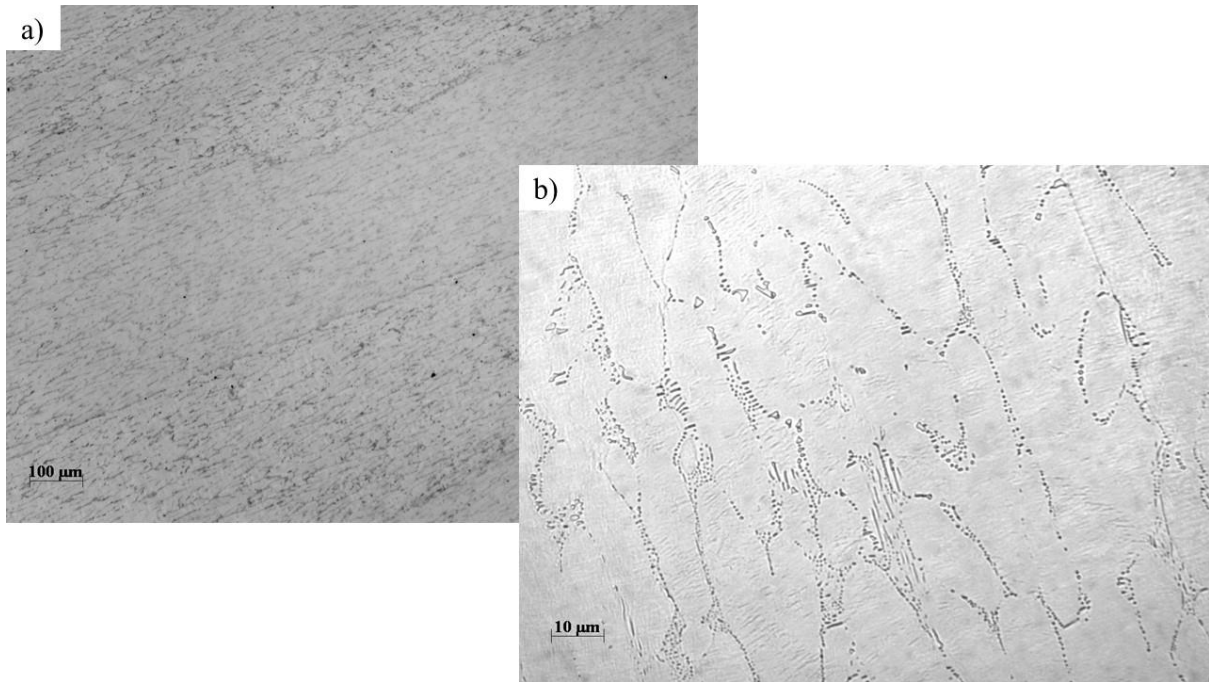


Figura 57: osservazione al LOM di Fe1_60 dopo attacco Kroll's. a) ingrandimento 100x, b) 1000x.

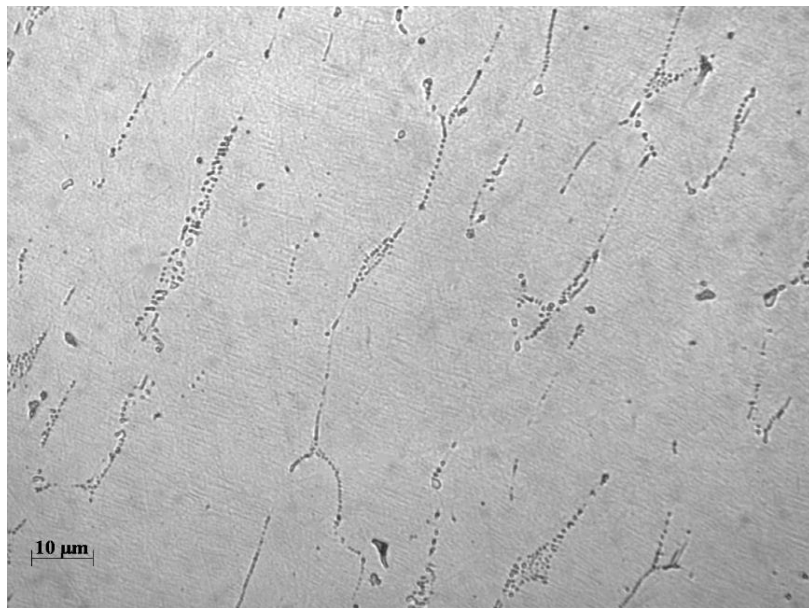


Figura 56: osservazione al LOM di Fe2_60 dopo attacco Kroll's. Ingrandimento 1000x.

Nei campioni Fe2_30 e Fe3_30 la microstruttura è analoga, ma sono presenti lamelle di una fase diversa: sono orientate in un'altra direzione rispetto alle altre lamelle della martensite e hanno una morfologia differente (**Figura 58**).

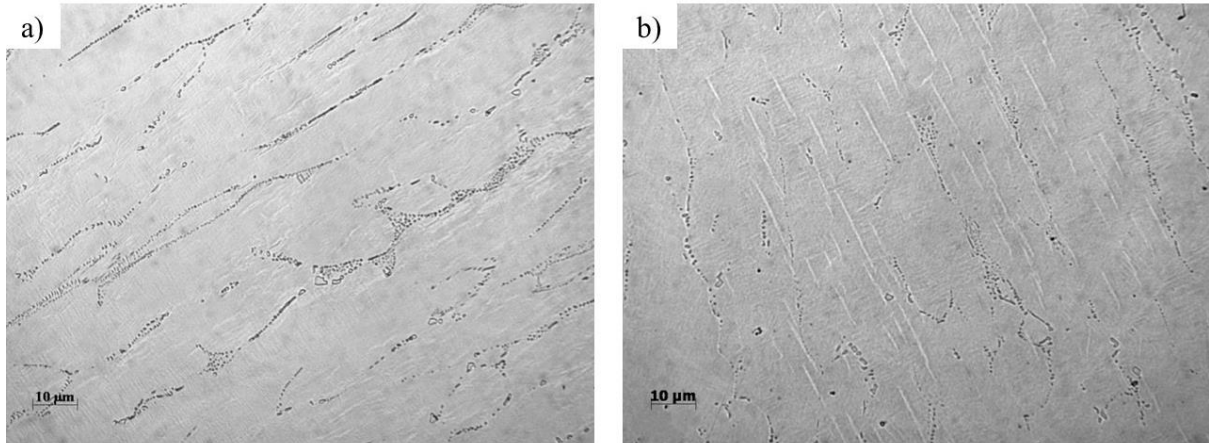


Figura 58: osservazione al LOM di a) Fe2_30 e b) Fe3_30, entrambi ingrandimento 1000x.

Gli stessi campioni attaccati sono stati osservati al microscopio elettronico, che permette un ingrandimento maggiore, come si osserva dalla **Figura 59**.

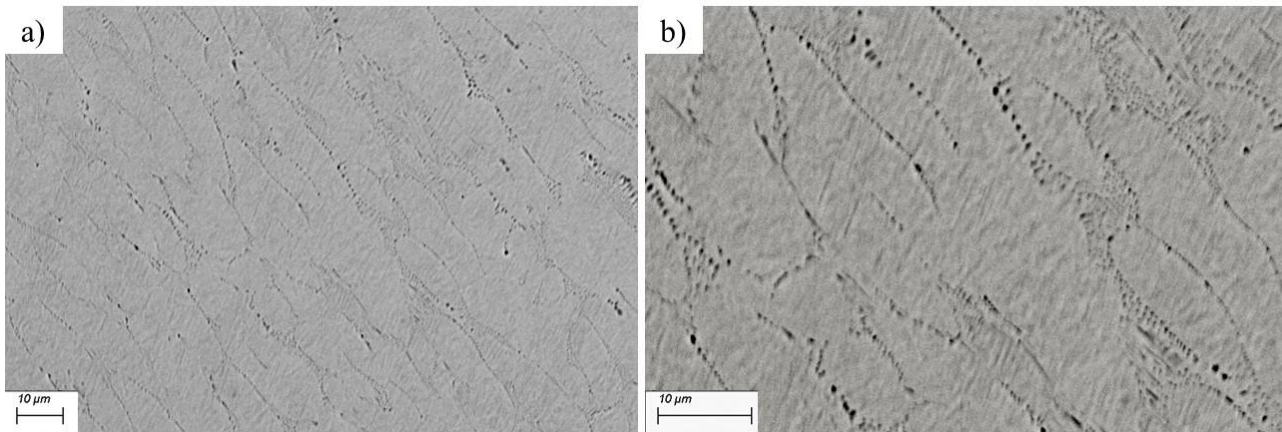


Figura 59: foto al SEM - EDS del campione Fe0_60 dopo attacco Kroll's. a) ingrandimento 2000x, b) 4000x.

La messa a fuoco non è banale in questo caso poiché bordi grano e grano sono su due piani diversi; inoltre, per avere una visione migliore la sonda utilizzata è sempre quella EDS, poiché, nonostante l'attacco acido, in SE (elettroni secondari) non si riusciva ad apprezzare la microstruttura. Sono riportate le foto relative al campione Fe0_60 (**Figura 59**) e Fe1_60 (**Figura 60**).

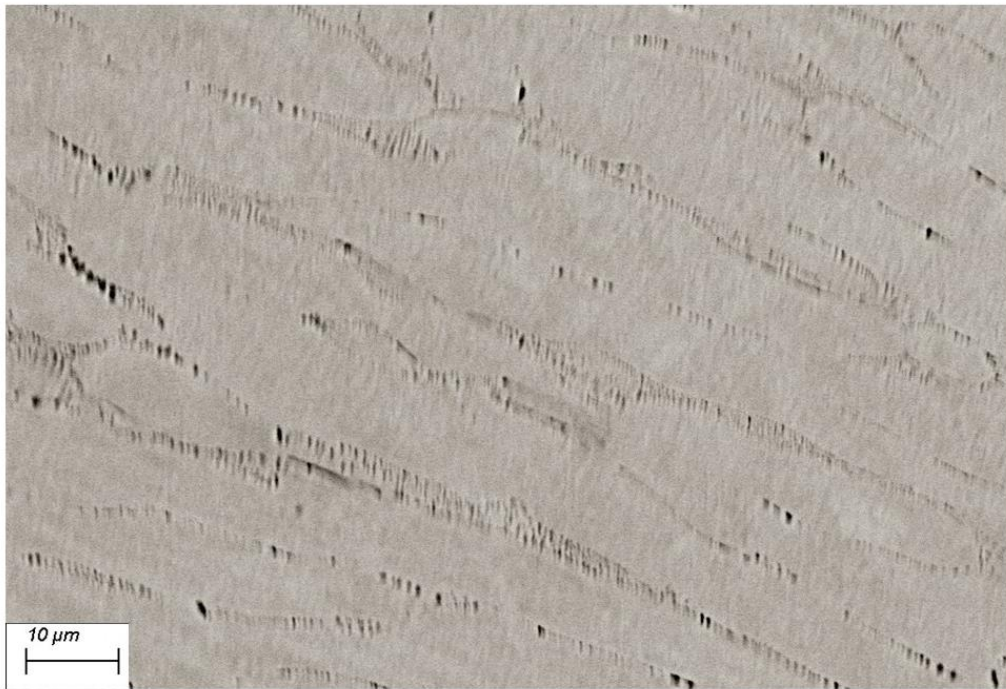


Figura 60: foto al SEM - EDS di Fe1_60, ingrandimento 2500x.

5.6 Caratterizzazione mediante analisi microdurezza Vickers (HV)

Quando si parla di materiali è importante conoscere anche la loro attitudine a subire lavorazioni a macchina. Oltre ad accertare prove come, ad esempio, la lavorazione al tornio o la temprabilità di un materiale, importanti sono anche le prove meccaniche, il cui scopo è quello di conoscere le proprietà meccaniche del materiale stesso. Tra queste prove abbiamo la durezza, definita come la resistenza alla penetrazione. In questo caso è stata misurata la durezza Vickers (HV) applicando 100 g/forza per 25 secondi; quindi, in base alla normativa UNI EN ISO 6507³⁰, i risultati ottenuti sono riportati nella **Tabella 9**:

Tabella 9: risultati prove di durezza Vickers (HV 10/25) per tutti i campioni sintetizzati.

Campione	HV 10/25
Fe0_AC	469 ± 25
Fe0_S	386 ± 17
Fe0_15	400 ± 34
Fe0_30	417 ± 22
Fe0_45	383 ± 16
Fe0_60	429 ± 11
Fe1_AC	407 ± 19
Fe1_S	561 ± 41
Fe1_15	490 ± 28
Fe1_30	447 ± 21
Fe1_45	358 ± 21
Fe1_60	416 ± 31
Fe2_AC	368 ± 29
Fe2_S	420 ± 37
Fe2_15	374 ± 12
Fe2_30	389 ± 23
Fe2_45	395 ± 37
Fe2_60	443 ± 45
Fe3_AC	411 ± 10
Fe3_S	353 ± 22
Fe3_15	421 ± 11
Fe3_30	382 ± 10
Fe3_45	447 ± 20
Fe3_60	376 ± 13

Nel grafico seguente (**Figura 61**) viene riportato l'andamento della durezza Vickers in funzione del trattamento termico eseguito sul campione. Ogni curva fa riferimento a una determinata composizione, secondo la convenzione adottata in questo elaborato.

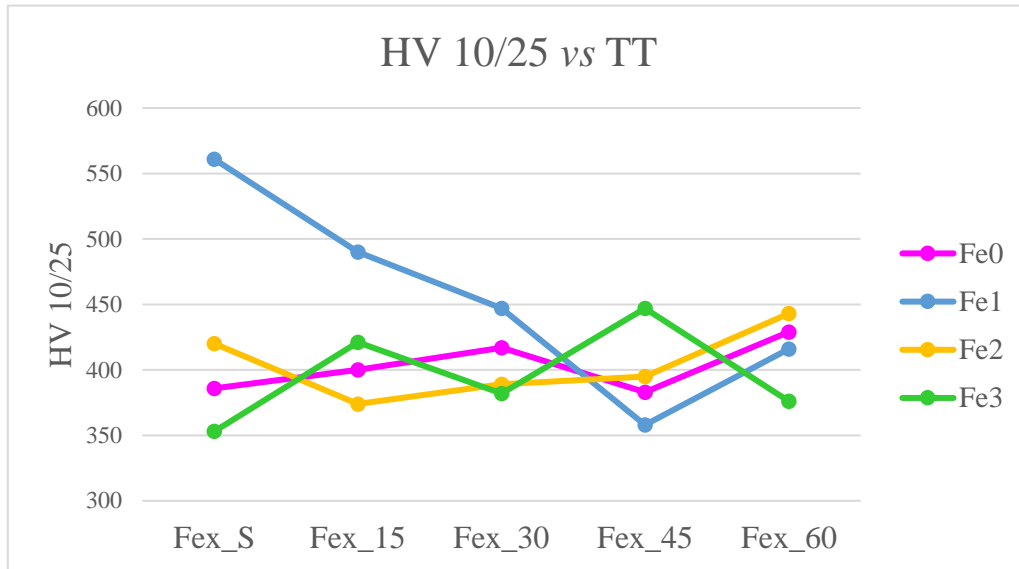


Figura 61: andamento HV 10/25 in funzione del trattamento termico eseguito per ogni composizione.

Si osserva che i valori di durezza per le serie Fe0, Fe2 e Fe3 sono abbastanza simili tra di loro; in generale la durezza è una grandezza molto variabile, quindi i valori riportati per questi campioni e per trattamento termico uguale sono comparabili tra di loro. L'unica eccezione è la serie Fe1, i cui dati si discostano maggiormente, probabilmente a causa della maggiore densità di precipitati fini ai bordi grano (**Figura 62**).

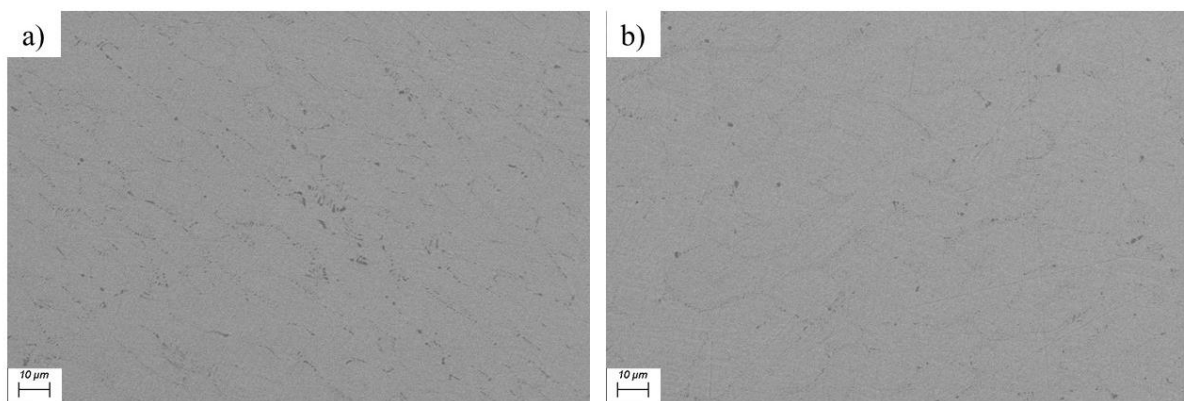


Figura 62: foto con SEM-EDS; a) Fe1_15 1500x, b) Fe2_15 1500x; si vede la diversa microstruttura dei grani e la maggiore densità di precipitati in Fe1_15.

Conclusioni e obiettivi futuri

In collaborazione con il CNR sede di Lecco, in cui da anni si studiano leghe a memoria di forma NiTi, si è scelto di indagare il sistema Ni-Ti-Fe per applicazioni a bassa temperatura. In base ai dati trovati in letteratura, come studio preliminare, si è partiti dalla lega equiatomica NiTi per poi sostituire il Ni con il Fe (1-2-3 at%).

In accordo con i dati di altri scienziati, il Fe abbassa le temperature di trasformazione martensitica, grazie al ritardo indotto dalla formazione della fase *R*, intermedia tra austenite e martensite; inoltre, esiste una dipendenza lineare tra la quantità di questo terzo elemento e l'andamento di M_s .

Da un punto di vista pratico è stato necessario trovare una metodica che permettesse di superare le difficoltà incontrate nel trattare questi campioni: per esempio, le condizioni di lavoro per effettuare il taglio dei campioni, oppure la costruzione di un porta-campione *ad hoc* che permettesse di regolare l'altezza dei campioni, per effettuare un'analisi da diffrazione di RX il più accurata possibile. Questa ricerca ha impegnato molto tempo, poiché mancava un *know how* nel gruppo di ricerca.

I campioni ottenuti sono stati analizzati come *as cast*, come solubilizzati a 950°C e come ricotti a 400°C per 15, 30, 45 e 60 minuti. I trattamenti termici hanno portato a significati cambiamenti nelle temperature di trasformazione, sebbene da un punto di vista microstrutturale non siano presenti grandi variazioni da un campione all'altro, come si evince dall'osservazione con il microscopio ottico ed elettronico.

Le differenze più significative possono essere apprezzate prendendo come riferimento i campioni della serie Fe0 e quelli della serie Fe3, estremi da un punto di vista della composizione delle leghe indagate.

I campioni che non contengono Fe hanno temperature di trasformazione sensibilmente maggiori rispetto a quelli della serie Fe3:

- Il composto Fe0_S, fa eccezione con quanto riportato sopra, perché mostra tutte e quattro le T di trasformazione in un intervallo tra -94°C e -41°C ;
- Nel composto Fe0_15 la trasformazione completa avviene tra -25°C e 17°C ;
- Nel composto Fe0_60 si hanno le più alte temperature di trasformazione, tra 30°C e 73°C ; in questo e negli altri campioni della serie Fe0 trattati a 400°C si apprezza maggiormente la microstruttura della martensite, caratterizzata da lamelle molto fini. Inoltre, anche dall'analisi ai RX si osserva un andamento crescente dell'intensità dei picchi della martensite in funzione del tempo di ricottura.
- Nel campione Fe3_S le temperature di trasformazione sono tra -66°C e 22°C ; molto probabilmente il tempo di solubilizzazione, in generale, non è stato sufficiente, poiché ci si aspetterebbe di avere un andamento lineare tra tutti i campioni solubilizzati, mentre queste temperature sembrano randomiche.
- In Fe3_15 non è osservabile il picco di formazione della martensite, mentre quello dell'austenite è tra -22°C e -5°C ; dall'altra parte sono presenti i picchi, in raffreddamento e in riscaldamento, dovuti alla trasformazione della fase R .
- In Fe3_60, analogamente non è completamente apprezzabile il picco dovuto alla trasformazione della fase R in martensite, ma M_s è pari a -133°C , risultato che centra l'obiettivo del lavoro di tesi. Per Fe3_30 e Fe3_45 le M_s sono entrambe -137°C .

Purtroppo, se da una parte si è riusciti a ottenere temperature M_s molto basse (scopo del lavoro di ricerca), dall'altra parte in questi composti è presente un'isteresi molto grande, che potrebbe compromettere la possibilità da un punto di vista applicativo: è importante verificare che per applicazioni a memoria di forma si abbia sufficiente calore per permettere di superare il ΔT , mentre per applicazioni pseudo-elastiche questi composti, non trattati meccanicamente, non mostrano A_f sufficientemente bassa.

In futuro sarebbe da indagare se la sostituzione di Ni con Fe su un composto di partenza più ricco in Ni o trattamenti termo-meccanici possano comportare una diminuzione dell'isteresi, senza innalzare eccessivamente M_s . In alternativa, per applicazioni pseudo-elastiche, valutare l'influenza della composizione e dei trattamenti termo-meccanici sulla temperatura A_f . Infatti, come spesso accade, quando si trattano questi composti sono molti i

fattori in gioco ed anche un minimo cambiamento microstrutturale potrebbe modificare sostanzialmente le proprietà del composto. Per questo motivo è utile uno studio sistematico che vada ad evidenziare l'andamento delle proprietà volute in funzione di diversi fattori, come, ad esempio, la composizione, la microstruttura e la durezza.

Un altro punto fondamentale riguarda l'interpretazione dei diffrattogrammi. Purtroppo, a causa dei picchi sovrapposti, slargati e comunque non numerosi, non si è riusciti a fare una analisi cristallografica completa, che avrebbe permesso, per esempio, di calcolare la percentuale delle due fasi presenti. Riuscendo a risolvere questo aspetto si potrebbe fare uno studio completo di questi composti, integrando anche l'aspetto cristallografico, oltre a quello microstrutturale, meccanico - fisico e applicativo.

Ultimo punto da migliorare è il trattamento termico di solubilizzazione: ottenendo una matrice priva di precipitati si riuscirebbero a studiare gli andamenti di T_{trasf} e HV in funzione della dimensione dei precipitati indotti dal trattamento termico a 400°C.

Questo studio preliminare è stato fonte di diverse idee per il futuro e ha posto le basi di partenza per uno studio più approfondito per leghe a memoria $Ni_{50-x}Ti_{50}Fe_x$ per applicazioni a bassa temperatura.

Bibliografia

- ¹ LExcellent, C. *Shape-memory Alloys Handbook*, Londra, ISTE Ltd, **2013**.
- ² <https://www.treccani.it/enciclopedia/sensore/>
- ³ <https://www.treccani.it/vocabolario/attuatore/>
- ⁴ Rovatti, L.; slides *Leghe a memoria di forma e principali applicazioni*, Università degli Studi di Roma Tor Vergata, **2000**.
- ⁵ Aktins, P.; de Paula, J. *Chimica fisica*, Bologna, Zanichelli, V edizione italiana, **2012**.
- ⁶ www.accademiaitalianaendodonzia.it
- ⁷ Barret, C.S.; Massalski, T.B.; *Structure of metals*, terza edizione, USA, McGraw-Hill, **1966**.
- ⁸ Callister Jr.; W.D., Rethwisch, D. G. *Scienza ed Ingegneria dei Materiali*, s.l., Edises, IV edizione, **2012**.
- ⁹ www.nanolab.unimore.it
- ¹⁰ Satoni, S. *Progettazione di sistemi di presa tramite attuatori in leghe a memoria di forma*, tesi di laurea in Ingegneria meccanica, **2020**.
- ¹¹ Wadood, A.; *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016**, ID 4173138.
- ¹² Li, B.; Shen, Y.; An, Q. *Acta Mater.* **2020**, 199, 240-252.
- ¹³ Lunt, D. *The effect of macrozones in Ti-6Al-4V on the strain localisation behaviour*, thesis for the degree of PhD in the Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester, **2014**.
- ¹⁴ Otsuka, K.; Ren, X. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, 50, 511-678.
- ¹⁵ ASM Handbook, *Alloys Phase Diagram*, **1992**, 3, 1240.
- ¹⁶ Zhang, Y.; Jiang, S.; Zhu, X.; Zhao, Y.; Liang, Y.; Sun, D. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2017**, 27, 1580-1587.
- ¹⁷ Kimura, Y.; Xu, X.; Niitsu, K.; Omori, T.; Kainuma, R. *Mater. Trans.* **2016**, 3, 269-277.
- ¹⁸ Nespoli, A.; Ninarello, D.; Fanciulli, C. *Metals* **2023**, 13, 1311.
- ¹⁹ Nicodemi, W. *Metallurgia*, seconda edizione, Bologna, Zanichelli, **2018**.
- ²⁰ Hahn, T. *International Tables for Crystallography, volume A*, quinta edizione, **2002**.
- ²¹ Cacciamani, G. *slides Corso Chimica inorganica dello stato solido*, Unige, **2021**.

- ²² Otsuka, K.; Ohba, T., Tokonami, M.; Wayman, C.M. *Scripta Metall. Mater.* **1993**, *29*, 1359-1364.
- ²³ Cacciamani, G.; De Keyzer, J.; Ferro, R.; Klotz, U.E.; Lacaze, J.; Wollants, P. *Intermetallics* **2006**, *14*, 1312-1325.
- ²⁴ Villars, P.; Cenzual, K.; *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (on DVD), Release **2022/23**, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- ²⁵ Kang, S. J.; Ozawa, T. C.; *Balls and Sticks*, **2011**, ver. 1.80beta.
- ²⁶ <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>
- ²⁷ <https://slideplayer.it/slide/9223154/>
- ²⁸ Delsante, S. *slides corso Inorganica 2*, Unige, **2021**.
- ²⁹ Stagnaro, P.; Luciano, G.; Utzeri, R.; dispense *La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici*, ISMAC-CNR sede di Genova.
- ³⁰ Norma italiana UNI EN ISO 6507-1, luglio **1999**.
- ³¹ Universal Analysis 2000 for Windows, 2000/XP/Vista, Version 4.5A.
- ³² Spotorno, R. *slides corso Metallurgia dei metalli non ferrosi*, Unige, **2022**.
- ³³ Norma ASTM E407 n°192, **2016**.