

## Studio del trattamento termico di lamine in lega a memoria di forma NiTi per la realizzazione di strutture funzionali

M. Merlin, C. Soffritti, A. Fortini

*Il presente lavoro descrive una attività di ricerca riguardante lo studio e la determinazione dei parametri ottimali di trattamento termico (temperatura e tempo) di lamine in lega NiTi quasi equiatomica allo scopo di massimizzarne l'effetto memoria di forma. La sperimentazione è stata condotta studiando la memorizzazione di una forma circolare con dato raggio di curvatura, utilizzando uno specifico stampo metallico. Identificati i migliori parametri di trattamento termico sulla base della percentuale di forma recuperata al primo ciclo di attivazione termica, su due ulteriori lamine sono state memorizzate forme a curvatura crescente. Tali lamine sono state poi sottoposte ad un numero elevato di cicli di attivazione termica, mediante flusso di aria calda o mediante immersione in glicole monoetilenico, per valutare la stabilità e il grado di recupero della forma. Per monitorare l'evoluzione della curvatura con la temperatura per effetto memoria di forma, sono state utilizzate tecniche di analisi di immagine. Tutte le prove effettuate hanno consentito di verificare la bontà del trattamento termico eseguito, ovvero della forma memorizzata dal materiale in fase austenitica, così come la comparsa di un effetto a memoria di forma a due vie.*

### Parole chiave:

Leghe a memoria di forma, Tratt. Termici, Proc. Termomeccanici

### INTRODUZIONE

Le leghe a memoria di forma (SMAs), a differenza dei materiali metallici tradizionali, presentano particolari proprietà che le fanno annoverare tra i cosiddetti "materiali intelligenti". Tali leghe sono, infatti, in grado di reagire a stimoli esterni di varia natura (temperatura, campo magnetico, carico applicato) consentendo la realizzazione di sistemi compatti con funzione sia di attuatore sia di sensore. I fenomeni principali, responsabili delle loro peculiari proprietà, sono l'effetto a memoria di forma e la superelasticità, entrambi legati alla presenza di una trasformazione di fase che avviene allo stato solido tra due fasi cristalline ben distinte, la martensite e l'austenite. In assenza di carico applicato, la martensite costituisce la fase stabile a più bassa temperatura, mentre l'austenite è stabile a temperature più elevate. La trasformazione dell'austenite in martensite è denominata trasformazione martensitica, mentre quella da martensite in austenite trasformazione martensitica inversa. Entrambe le trasformazioni possono avvenire sia per effetto di variazioni di temperatura, sia per effetto di un carico che viene applicato e successivamente rimosso. A tali trasformazioni di fase è associata una isteresi termica, pertanto è possibile definire quattro temperature, una di inizio e una di fine trasformazione per entrambe le transizioni diretta e inversa. Le temperature di inizio e fine trasformazione martensitica, indicate rispettivamente con  $M_s$  ed  $M_f$ , e quelle di inizio e fine trasformazione martensitica inversa, indicate rispettivamente con  $A_s$  ed  $A_f$ , sono determinabili mediante diversi tipi di prove sperimentali: la prova più utilizzata è la calorimetria differenziale a scansione [1-6].

In seguito alla loro scoperta, avvenuta negli anni '60, le leghe a memoria di forma sono state inizialmente introdotte con successo in differenti ambiti, soprattutto in quelli aerospaziale e medico. In tali settori, le maggiori disponibilità economiche hanno consentito di affrontare gli elevati costi legati all'introduzione di questi nuovi materiali per lo sviluppo di dispositivi innovativi. Attualmente, la progressiva riduzione del costo della materia prima e del processo di fabbricazione, legati alla diffusione di tali leghe sul mercato, ha indotto un loro crescente utilizzo anche in ambito meccanico (es: industria automobilistica) e civile (es: sistemi di protezione antisismica). In particolare, le leghe SMA si prestano molto bene alla realizzazione di microdispositivi (micromanipolatori, microattuatori, ecc.), in quanto esse presentano un'elevata densità di energia che consente loro di fornire un lavoro significativo anche su scale ridotte. Tale tipologia di dispositivi sta interessando volumi di mercato in continua crescita. Infatti, l'impiego di leghe a memoria di forma permette di progettare meccanismi estremamente compatti che, molto spesso, permettono di integrare in un unico componente funzioni che normalmente sono affidate ad un insieme di più componenti; il tutto a vantaggio della semplicità costruttiva e dell'economicità degli stessi.

Tra le leghe a memoria di forma, le più diffuse a livello industriale sono quelle binarie o ternarie a base di Ni e Ti. Per quanto riguarda l'effetto memoria in tali leghe si sfrutta l'abilità di poter recuperare, per effetto di un riscaldamento sopra  $A_f$ , deformazioni anche dell'ordine del 6-8% indotte meccanicamente ad una temperatura inferiore ad  $M_f$  per geminazione e non per scorrimento. Industrialmente, le leghe NiTi a memoria di forma sono fornite sotto forma di fili o lamine ed hanno le potenzialità per poter essere utilizzate come elementi attivi anche nella progettazione di strutture funzionali a matrice polimerica, sia termoisolante sia termoplastica. In tali strutture, fili o lamine in

Mattia Merlin, Chiara Soffritti, Annalisa Fortini  
Dipartimento di Ingegneria - Università di Ferrara,  
via Saragat 1, 44122 Ferrara

lega NiTi vengono utilizzati come elementi attivi per generare deformazioni flessionali o torsionali di elementi tipo piastra. In letteratura si trovano diversi lavori in cui viene affrontato in maniera sistematica, dal punto di vista sia teorico sia sperimentale, lo studio di superfici attive deformabili. Baz et al. in [7] hanno proposto una struttura funzionale con lamine NiTi pre-deformate e inserite all'interno di maniche ricavate in una matrice polimerica; le lamine sono state preventivamente trattate termicamente in modo tale da far loro memorizzare una deformazione flessionale. Merlin in [8] ha proposto un possibile prototipo di pala a geometria variabile per ventole raffreddamento motore in cui fili NiTi, pre-deformati in fase martensitica, sono opportunamente disposti all'interno di una matrice termoplastica e in grado di generare una deformazione flessionale a seguito di una attivazione termica. Rizzoni et al. in [9] hanno sviluppato un modello teorico di previsione dello stato tensionale e dell'evoluzione della frazione di martensite in una lamina in lega NiTi durante la deformazione in fase martensitica e successivo recupero, nel corso del riscaldamento, della forma precedentemente memorizzata mediante trattamento termico.

Il gruppo di Metallurgia del Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Ferrara è già da diversi anni impegnato nella progettazione e nello sviluppo di superfici attive deformabili in cui lamine NiTi a memoria di forma sono inserite all'interno di matrici polimeriche termoindurenti e termoplastiche. Nel presente lavoro sono presentati alcuni risultati di una parte dell'attività di ricerca, attualmente in corso, che riguarda l'ottimizzazione dei parametri di trattamento termico (temperatura e tempo) di lamine in lega NiTi quasi equiatomica. Lo scopo finale è quello di massimizzarne l'effetto memoria e, di conseguenza, la deformazione flessionale e/o torsionale dei dispositivi in cui esse sono inserite. La sperimentazione è stata condotta studiando la memorizzazione di una forma circolare con dato raggio di curvatura utilizzando uno specifico stampo metallico. Individuati i parametri ottimali di trattamento termico per la lega in esame sono stati eseguiti ulteriori indagini su lamine, geometricamente e chimicamente identiche, imponendo loro la memorizzazione di forme a curvatura crescente. Il numero elevato di cicli di attivazione termica, condotti mediante riscaldamento sia in aria calda sia in glicole monoetilenico, hanno consentito in tutti i casi di valutare la stabilità e il grado di recupero della forma. Per monitorare l'evoluzione della curvatura per effetto memoria di forma durante i test, sono state utilizzate tecniche di analisi d'immagine. Inoltre, le prove effettuate hanno permesso di evidenziare la comparsa di un effetto memoria di forma a due vie. Quest'ultimo effetto può giocare un ruolo positivo per il buon funzionamento dei dispositivi funzionali in cui le lamine sono inserite; infatti, può essere molto utile in fase di raffreddamento per agevolare il ritorno della struttura nella sua configurazione iniziale indeformata e non demandando tale compito alla sola elasticità del polimero costituente la matrice.

## STUDIO DEL TRATTAMENTO TERMOMECCANICO

Il materiale oggetto di indagine è una lega commerciale Ni-50.8at.%Ti fornita sotto forma di lastra di spessore 0.8 mm. La maggior parte delle proprietà fisiche e meccaniche del materiale sono state determinate sperimentalmente. In particolare, le temperature e i calori latenti di trasformazione al riscaldamento e al

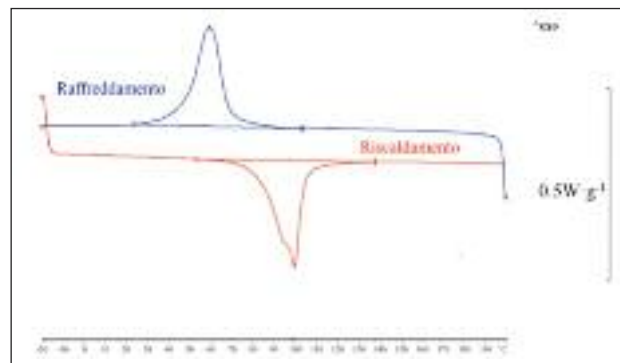


FIG. 1 Termogramma DSC della lega in esame [9].  
DSC thermogramm of the alloy [9].

raffreddamento sono stati misurati mediante la tecnica della calorimetria differenziale a scansione (DSC). Il termogramma DSC del materiale allo stato ricotto è riportato in Figura 1 e i risultati sono raccolti in Tabella 1.

Mediante elettroerosione sono state ritagliate n°30 lamine di dimensione 107x8x0.8 mm le quali, prima del trattamento termomeccanico di memorizzazione della forma, sono state preventivamente ricotte a  $T=750^{\circ}\text{C}$  in forno per 20 min [10]. Tale trattamento ha consentito di eliminare qualsiasi storia termomeccanica subita in precedenza dal materiale. In seguito, ciascuna lamina è stata deformata a temperatura ambiente ( $T=T_{\text{amb}}$ ) in modo tale da assumere un raggio di curvatura pari a 76 mm (curvatura  $\chi=0.013\text{ mm}^{-1}$ ) e vincolata con tale curvatura mediante un apposito stampo in grado di impedire il recupero della forma durante il successivo riscaldamento in forno. Tutte le diverse condizioni di trattamento termico (temperatura e tempo) sono riassunte in Tabella 2; il raffreddamento è stato eseguito in tutti i casi come tempra in un bagno di acqua a  $T=20^{\circ}\text{C}$ . In Figura 2 è riportata una foto di una lamina prima e dopo l'esecuzione del trattamento termomeccanico; la forma ad "L" è stata scelta solo per esigenze di posizionamento sul supporto visibile in Figura 5, quest'ultimo utilizzato per eseguire l'analisi d'immagine in modo corretto.

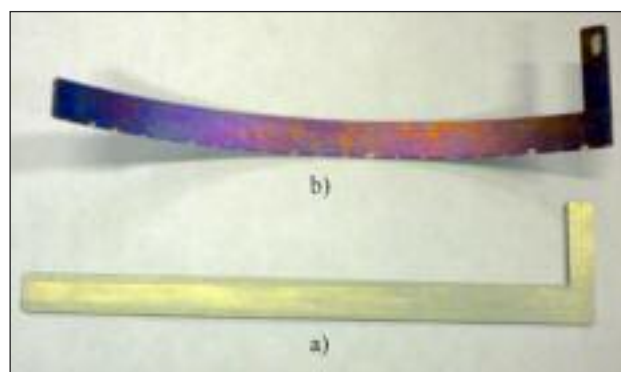


FIG. 2 Lamina a) prima del trattamento e b) dopo trattamento.  
Strip a) before treatment and b) after treatment.

Velocità di riscaldamento e raffreddamento ( $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ )	$A_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$A_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_A$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )	$M_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$M_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_M$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )
10	82	104	24.7	69	46	25.3

TAB. I  
Temperature e calori latenti della trasformazione martensitica diretta e inversa.

Transformation temperatures and latent heats for both direct and inverse martensitic transformations.

Temperatura (°C)					
400	450	500	525	550	575
Tempo (min)					
20	25	30	35	40	

TAB. II *Parametri indagati di trattamento termomeccanico. Heat treatment parameters.*

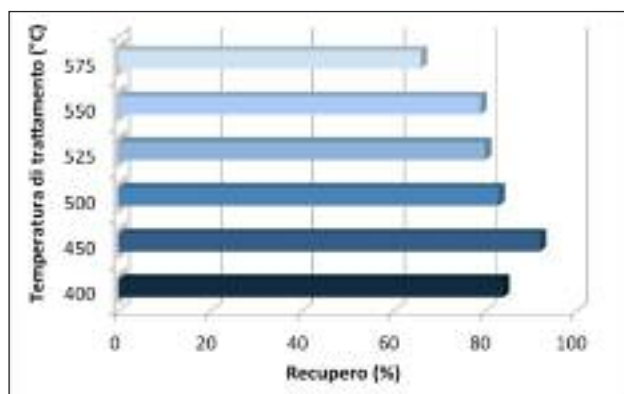


FIG. 3 *Percentuale di forma recuperata dopo i trattamenti termici eseguiti per t=25 min alle diverse temperature [9].*

*Percentage of recovered shape after heat treatments performed for 25 minutes at different temperatures [9].*

Al termine del trattamento termomeccanico ciascuna lamina è stata sottoposta ad un ciclo di attivazione, ovvero è stata deformata a  $T=T_{amb}$  in modo da ottenere una configurazione piana e successivamente riscaldata a  $T>A_f$ . La percentuale di forma recuperata, valutata mediante analisi d'immagine, è stata messa in correlazione con i parametri di trattamento termico. Come si evince dalla Figura 3, il trattamento termomeccanico eseguito a  $T=450^{\circ}C$  per un tempo pari a  $t=25$  min consente una percentuale di forma recuperata pari al 92% [10].

## ATTIVAZIONI CICLICHE DOPO MEMORIZZAZIONE DELLA FORMA

### Prove di attivazione termica su lamina L1

Individuati i parametri ottimali di trattamento termico, una nuova lamina (L1) è stata trattata termomeccanicamente in modo da memorizzare la massima curvatura uniforme, compatibile con le dimensioni della lamina in esame. In particolare, è stata imposta la memorizzazione di una curvatura pari a  $\chi=0.057\text{ mm}^{-1}$ , ovvero quella ottenibile chiudendo la lamina a

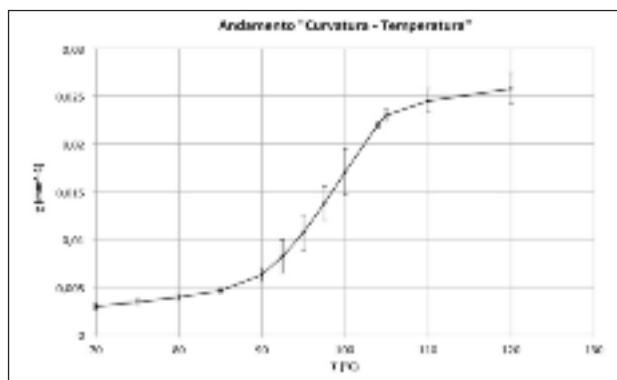


FIG. 4 *Andamento "Curvatura-Temperatura" per la lamina L1. "Curvature-Temperature" diagram for strip L1.*

cerchio e al netto dello springback.

Per valutare la stabilità della forma memorizzata, la lamina è stata successivamente sottoposta ad un numero crescente di cicli termomeccanici, ovvero a prove di recupero secondo la seguente modalità:

- deformazione a  $T=T_{amb}$  in modo da raggiungere la configurazione piana;
- riscaldamento per immersione della lamina in glicole monoetilenico, la cui temperatura viene incrementata a velocità costante da  $T=T_{amb}$  fino a  $T>A_f$ .

Durante il riscaldamento, in corrispondenza ad intervalli regolari di temperatura, è stata misurata la curvatura attuale della lamina mediante analisi di immagine. Tale procedura ha consentito di monitorare l'evoluzione della curvatura della lamina con la temperatura. I risultati ottenuti dopo l'esecuzione di n°10 cicli di attivazione termica sono diagrammati nel grafico di Figura 4; in particolare, è riportata la curva media "curvatura-temperatura" con indicazione della deviazione standard, sotto forma di barra di errore, delle misure effettuate.

### Prove di attivazione termica su lamina L2

Rispetto alla lamina L1, si è deciso successivamente di trattare termomeccanicamente un'altra lamina (L2): è stata aumentata ulteriormente la curvatura, imponendo la memorizzazione di una forma a chiocciola. Ovviamente, la curvatura in questo caso non può essere ritenuta uniforme, ma si è pensato di considerare n°3 zone a curvatura approssimativamente uniforme. In particolare, le curvature memorizzate nelle tre zone al termine del trattamento termico, al netto dello springback, sono risultate pari a  $\chi_1=0.164\text{ mm}^{-1}$ ,  $\chi_2=0.145\text{ mm}^{-1}$  e  $\chi_3=0.130\text{ mm}^{-1}$ . Tali zone sono riconoscibili, mediante colori diversi, nelle immagini di Figura 5.

In questo caso, per l'esecuzione dei cicli di attivazione, si è de-



FIG. 5 *Effetto memoria di forma a due vie sulla lamina L2: a) forma recuperata "a caldo" e b) forma recuperata "a freddo".*

*Two way shape memory effect in strip L2: a) "hot" recovered shape and b) "cold" recovered shape.*

ciso di seguire la seguente procedura:

- deformazione a  $T=T_{amb}$  in modo da ottenere la configurazione piana;
- riscaldamento in aria calda a  $T>A_f$  in modo da indurre l'effetto memoria di forma;
- misurazione, mediante analisi d'immagine, delle curvature  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\chi_3$  immediatamente al termine del riscaldamento (misurazione "a caldo");
- raffreddamento in aria fino a  $T_{amb}$ ;
- misurazione, mediante analisi d'immagine, delle curvature  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\chi_3$  (misurazione "a freddo").

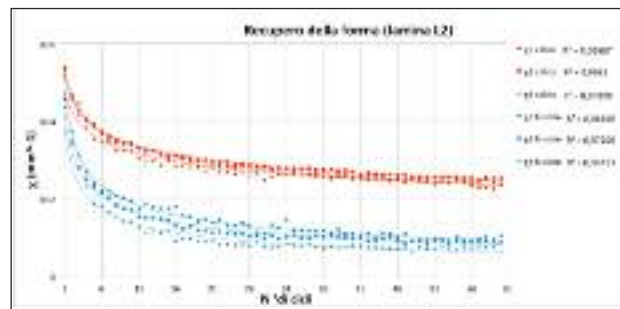
Tale procedura, a differenza di quella seguita per la lamina L1, ha consentito di valutare l'eventuale presenza dell'effetto memoria di forma a due vie indotto sulla lamina sia dal trattamento termomeccanico di memorizzazione della forma sia dall'esecuzione di più cicli consecutivi di attivazione termica. In Figura 5 (a e b) è evidente la forma a chiocciola recuperata dalla lamina rispettivamente "a caldo" e "a freddo" durante un ciclo di attivazione, facendo apprezzare chiaramente la presenza di un effetto memoria a due vie. Durante il raffreddamento, nell'intervallo di temperatura  $M_f$ - $M_s$  e in assenza di alcun carico applicato, la lamina riduce progressivamente la propria curvatura. Complessivamente sono stati eseguiti n°60 cicli e i risultati sono riportati nei due grafici di Figura 6 e Figura 7. Dal grafico di Figura 6 si può innanzitutto osservare come all'aumentare del numero di cicli i valori di curvatura decrescano sia "a caldo" sia "a freddo", indice di una perdita progressiva della forma memorizzata. Tuttavia, dall'analisi delle curve di tendenza, caratterizzate da un buon indice di correlazione, si evince che sia le curvature "a caldo" sia le curvature "a freddo" tendono progressivamente a stabilizzarsi. Quest'ultimo aspetto è ulteriormente esemplificato nel diagramma di Figura 7, dove si nota che il rapporto tende inizialmente a crescere, ma gradualmente si stabilizza approssimativamente già a partire dal 30° ciclo di attivazione. Tale andamento conferma che, all'aumentare del numero dei cicli di attivazione termica, il divario tra la forma "a freddo" e la forma "a caldo" tende inizialmente a crescere, ma poi l'effetto di stabilizzazione termomeccanica del materiale ha il sopravvento.

## CONCLUSIONI

Nella progettazione e nella realizzazione di strutture funzionali a matrice polimerica, in cui lamine NiTi a memoria di forma svolgono funzione di materiale attivo per l'ottenimento di deformazioni flessionali e/o torsionali, lo studio del trattamento termomeccanico per il conferimento della forma è di estrema importanza.

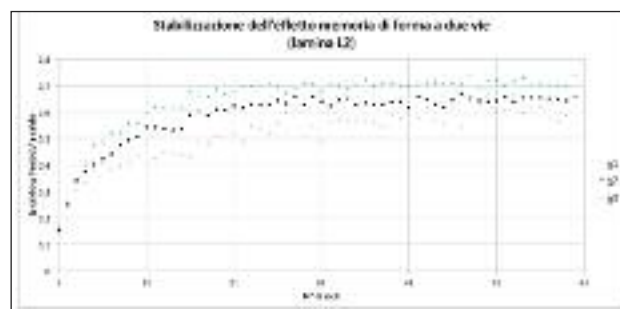
La presente attività di ricerca, attualmente in corso presso il Dipartimento di Ingegneria di Ferrara, ha consentito di determinare sperimentalmente i migliori parametri di trattamento termico per la memorizzazione della forma per lamine in lega Ni-50.8at.%Ti. In particolare, il trattamento eseguito a  $T=450^\circ\text{C}$  per un tempo di permanenza in forno pari a  $t=25$  min seguito da tempra in acqua a  $T=20^\circ\text{C}$  è quello che ha fornito il miglior risultato in termini di percentuale di forma recuperata alla prima attivazione termica.

Nel lavoro sono stati presentati alcuni importanti risultati ottenuti da prove di attivazione termica eseguite su due lamine, in cui sono state memorizzate rispettivamente una forma a cerchio e una forma a chiocciola secondo i migliori parametri di trattamento termomeccanico determinati da prove precedenti. Tali prove di attivazione termica hanno messo in evidenza l'influenza del numero di cicli di attivazione termica sulla progressiva diminuzione della curvatura memorizzata, ma anche sulla sua tendenza alla stabilizzazione. Inoltre, la sequenza e il nu-



**FIG. 6**  *Evoluzione delle curvature "a caldo" e "a freddo" per la lamina L2.*

*"Hot" and "cold" curvature evolution for strip L2.*



**FIG. 7**  *Stabilizzazione del comportamento a memoria di forma a due vie per la lamina L2.*

*Stabilisation of the two way shape memory effect for strip L2.*

mero dei cicli termomeccanici effettuati hanno messo chiaramente in evidenza la comparsa di un effetto memoria di forma a due vie, che tende progressivamente a stabilizzarsi con il crescere del numero di attivazioni. Il fenomeno necessiterà di essere ulteriormente monitorato, proseguendo oltre le 60 attivazioni attualmente eseguite. Questo tipo di comportamento può essere considerato positivo in tutte quelle strutture funzionali, a matrice polimerica, in cui generalmente si sfrutta la memoria di forma ad una via. Infatti, l'effetto a memoria di forma a due vie, indotto nel materiale da cicli termomeccanici di stabilizzazione, consente di migliorare e di accelerare il ritorno alla configurazione iniziale della struttura, dopo attivazione termica nel corso raffreddamento e non demandando tale fase alla sola elasticità del polimero.

## RINGRAZIAMENTI

L'attività sperimentale è stata svolta nell'ambito di una collaborazione per attività di ricerca con la ditta FRATELLI ROSATI s.r.l. di Leinì (Torino). Si ringraziano l'Ing. Alessandro Melchiori e Irene Blo per il contributo sperimentale, e i due tecnici Sig. Roberto Mazza e Ing. Franco Bosi del Laboratorio di Ingegneria Industriale dell'Università di Ferrara.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) OTSUKA and C.M. WAYMAN, Shape Memory Alloys, Cambridge University Press., (1998)
- 2) J. KHALIL ALLAFI, X. REN, G. EGGELER, The mechanism of multi-stage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys, Acta Materialia, (2002), p. 793-803
- 3) C.W. GONG, Y.N. WANG, D.Z. YANG, Phase transformation and second phases in ternary Ni-Ti-Ta shape memory alloys, Materials Chemistry and Physics 96, (2006), p. 183-187
- 4) T. KURITA, H. MATSUMOTO, H. ABE, Phase transformation beha-

- viour of Ti-rich NiTi alloy by a calorimetric method, *Journal of Materials Science* 39, (2004), p. 4391-4392
- 5) N. LIU, W.M. HUANG, DSC study on temperature memory effect of NiTi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16, (2006), p. s37-s41
  - 6) Z.G. WANG et al., Calorimetric study of multiple-step transformation in TiNi shape memory alloy with partial transformation cycle, *Materials Letters* 58, (2004), p. 3141-3144
  - 7) A. BAZ, T. CHEN, J. RO, Shape control of NITINOL-reinforced composite beams, *Composites: Part B* 31, (2000), p. 631-642
  - 8) M. MERLIN, Using NiTi shape memory alloy wires for the geometry active control in a cooling fan, *Proceedings of Second Euromediterranean Symposium on Advances in Geomaterials and Structures, AGS'08 1*, (2008), p. 51-61
  - 9) R. RIZZONI, M. MERLIN, D. CASARI, Shape recovery behaviour of shape memory thin strips in cylindrical bending: experiments and modelling, preprint, (2011)
  - 10) M. MERLIN, R. RIZZONI, Design of a polymeric prototype with variable geometry controlled by shape-memory strips, *Proceedings of Third Euromediterranean Symposium on Advances in Geomaterials and Structures, AGS'10 1*, (2010), p. 95-101

## Abstract

### Study of the heat treatment of NiTi shape memory alloy strips for the realisation of adaptive deformable structures

**Keywords:** Shape memory alloys, Heat treatments, Thermomechanical Treatments

Shape memory alloys are generally binary or ternary alloys characterised by peculiar thermomechanical properties. Due to both shape memory effect and superelasticity, these alloys have the potential to be used in the design of actuators, sensors and especially in the design of functional structures. This behaviour is due to the presence of two material phases: the martensite stable at low temperatures, the austenite stable at high temperatures and the presence of a thermoelastic phase transformation. The knowledge of the four transformation temperatures is fundamental:  $A_s$  and  $A_f$  the initial and the final temperatures of the austenitic transformation, and  $M_s$  and  $M_f$  the initial and the final temperatures of the martensitic transformation, respectively. The shape memory effect is the ability of the material to recover large mechanically-induced strains (up to 8%), when deformed in the martensitic state ( $T < M_s$ ) and subsequently heated above the temperature at which the austenitic transformation ends ( $T > A_f$ ). The superelasticity is the unique property of being able to undergo large amounts of deformation at  $T > A_f$  while remaining elastic and dissipating energy. This paper describes a research activity regarding the study of the best heat treatment parameters (temperature and time) to maximise the shape memory effect in quasi-equiatomic NiTi alloy thin strips. For the experimental tests a specific metallic holder has been used and a defined bent shape has been memorised. The best heat treatment parameters have been used to memorise more bent shapes with increasing curvature on other chemically and geometrically identical thin strips. After the heat treatment, the strips were subjected to several thermal cycles and image analysis techniques were used in order to evaluate the curvature evolution during the temperature increase. The percentage of the recovered deformation with the increasing number of thermal cycles has been monitored and the goodness of the heat treatment, i.e. the stability of the memorised shape in the austenitic phase, has been studied. Moreover, during tests a two way shape memory effect (TWSME) was observed in the samples and the stabilisation of this effect was also examined. In particular, the difference between the hot curvature and the cold curvature of the NiTi strips with the increasing number of thermal cycles has been calculated. In active deformable structure with embedded NiTi shape memory strips, TWSME can play a positive role in the mechanical behaviour of the structure because it helps the structure to return to its original shape during cooling.