



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE
MATERIE PRIME (XXVI CICLO)

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI LEGHE A MEMORIA DI FORMA A BASE RAME

TUTOR

Prof. Stefano Natali

DOTTORANDO

Ing. Valerio Volpe

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

A Leandra e Eleonora

Indice

Introduzione	5
Le leghe a memoria di forma	8
1.1 Caratteristiche generali.....	8
1.2 Effetti Macroscopici	11
1.2.1 L'effetto memoria di forma semplice o ad una via	11
1.2.2 La memoria di forma a due vie.....	12
1.2.3 L'effetto pseudoelastico	14
1.2.4 L'effetto Gomma (rubber like behavior)	17
1.3 Leghe commerciali a memoria di forma.....	21
1.3.1 Leghe a memoria di forma Ni-Ti.....	21
1.3.2 Leghe a memoria di forma a base ferro.....	22
1.3.3 Leghe a memoria di forma a base rame.....	23
1.4 Applicazioni delle leghe SMA.....	26
1.4.1 Recupero libero (free recovery).....	26
1.4.2 Recupero impedito (constrained recovery).....	28
1.4.3 Attuatori (actuation recovery)	29
1.4.4 Applicazioni della pseudoelasticità (Superelastic recovery)	30
1.5 Smart Materials.....	32
La trasformazione martensitica	34
2.1 Caratteristiche generali	34
2.1.1 La trasformazione martensitica termoelastica	38
2.1.2 La fase martensitica delle leghe Cu-Zn-Al.....	42
2.1.3 Diagramma di fase delle leghe Cu-Zn-Al.....	46
2.1.4 La fase β ordinata	50
2.1.5 La transizione d'ordine.....	54
2.1.6 Temperatura della fase martensitica e influenza della composizione e dell'ordinamento	56
2.2 Varianti martensitiche e martensite auto-accomodante	58
2.3 Trasformazione martensite-martensite	61
2.4 Martensite indotta da stress	63
2.5 Aspetto energetico della trasformazione martensitica	68
2.6 Invecchiamento delle leghe a memoria di forma Cu-Zn-Al	71
2.6.1 Invecchiamento della fase β	73
2.6.2 Meccanismi di stabilizzazione della fase β	75
2.6.3 Invecchiamento della martensite	76

2.6.4 Meccanismo di stabilizzazione della martensite	77
Materiali e tecniche sperimentali	80
3.1 La lega utilizzata.....	80
3.2 Preparazione della lega	81
3.2.1 Caratterizzazione delle temperature di trasformazione (DSC).....	83
3.3 Realizzazione dei provini	84
3.3.1 Preparazione metallografica	84
3.3.2 Microscopia ottica	85
3.3.3 Trattamenti termici	85
3.4 Mini macchina di trazione	86
3.5 Diffrazione dei raggi X.....	86
Risultati e discussione.....	88
4.1 Introduzione.....	88
4.2 Campione trattato a 750°C e raffreddato in aria.....	90
4.3 Campione trattato a 850°C e raffreddato in aria.....	94
4.4 Campione trattato a 750°C e temprato in acqua	98
4.5 Campione trattato a 850°C e temprato in acqua	102
4.6 Campione trattato a 750°C e temprato in acqua e ghiaccio.....	106
4.7 Campione trattato a 850°C e temprato in acqua e ghiaccio.....	110
4.8 Campione trattato a 750°C e temprato in azoto liquido	114
4.9 Campione trattato a 850°C e temprato in azoto liquido.....	118
Conclusioni e sviluppi futuri.....	122
Bibliografia.....	131

Introduzione

Negli ultimi anni notevoli sforzi sono stati fatti nel campo della ricerca sullo studio dei materiali attivi a causa della loro rilevanza sia scientifica che tecnologica per le applicazioni ingegneristiche. Sono definiti materiali attivi quelli che rispondono meccanicamente all'applicazione di campi esterni (campi Elettrici, campi Magnetici, Calore etc). Nel campo dei materiali metallici le leghe a memoria di forma, SMA (*shape memory alloy*) fanno parte della famiglia dei materiali attivi.

Le leghe a memoria di forma rappresentano una classe di materiali dalle particolari proprietà meccaniche, la cui caratteristica principale è quella di essere in grado di recuperare una forma macroscopica preimpostata per effetto del semplice cambiamento della temperatura o dello stato di sollecitazione applicato. Si tratta di materiali metallici intelligenti (*smart materials*) che esibiscono grandi deformazioni recuperabili (fino al 8%) ed esercitano enormi forze con densità di energia notevole. Storicamente l'effetto memoria di forma fu osservato per la prima volta da Chang e Read nel 1932 mentre effettuavano i loro studi sulla reversibilità della trasformazione martensitica della lega Au-Cd, e nel 1938 da Greninger e Mooradian nei loro studi sulle leghe rame-zinco. Tuttavia fu solo nel 1962 quando Buehler ed i suoi collaborati, presso il Naval Ordnance Laboratory negli Stati Uniti, scoprirono l'effetto memoria di forma nella lega equiatomica Ni-Ti, che ebbe inizio lo studio sistematico e la produzione commerciale.

Da allora molte ricerche sono state effettuate, anche con leghe diverse dalla Ni-Ti come ad esempio quelle a base rame, per comprendere i meccanismi degli effetti a memoria di forma.

L'ampia attenzione ricevuta da queste leghe è dovuta ad alcune proprietà che esse posseggono come: l'effetto memoria di forma SME (*shape memory effect*), la pseudoelasticità PE (*Pseudo-elasticity effect*) [1] [2] [3], una eccellente resistenza alla corrosione ed un'ottima biocompatibilità [4] [5] [6].

I materiali a memoria di forma possono trovarsi in due stati cristallografici diversi chiamati Martensite (fase stabile a bassa temperatura) e Austenite (fase stabile ad alta temperatura).

Alla base dell'effetto memoria di forma vi è un cambiamento di fase (trasformazione martensitica), ottenuto con la temperatura (martensite indotta termicamente), mentre alla base della pseudo-elasticità il cambiamento di fase è ottenuto con lo stress (martensite indotta da stress).

Per lungo tempo le applicazioni delle SMA sono state solo di tipo militare ma di recente sono state utilizzate anche per realizzare dispositivi con applicazioni mediche/biomedicali [7]. Il loro uso attualmente è esteso a nuove applicazioni nell'industria automobilistica, aerospaziale e nelle centrali elettriche [8]. Inoltre, le SMA sono state gradualmente introdotte anche nel settore dell'ingegneria civile, dove sono stati utilizzate come attuatori/sensori, per costruire dissipatori e ammortizzatori per il controllo sismico di grandi strutture (come edifici e ponti che possono essere esposti a forti vibrazioni) [9] [10] [11], oppure per preservare il patrimonio architettonico in zona sismica [12].

La possibilità offerta dai materiali metallici a memoria di forma di immagazzinare grandi deformazioni che possono essere integralmente recuperate è impensabile nei materiali convenzionali: ciò spiega il successo di molte applicazioni commerciali delle stesse. Le leghe commercialmente più diffuse appartengono a due categorie: le leghe Ni-Ti e quelle a base rame.

Le prime sono fra le più studiate e le più utilizzate sia in ambiente aeronautico che biomedicale. Le seconde di recente hanno attirato l'attenzione di molti ricercatori per il basso costo, la facilità di lavorazione e l'elevata capacità di smorzamento delle vibrazioni. Infatti esiste una vasta letteratura sulle leghe SMA a base rame, soprattutto per quelle nelle quali la trasformazione martensitica avviene a temperatura ambiente, perché ciò ne facilita l'utilizzo in applicazioni pratiche di uso comune. Tuttavia alcuni aspetti, riguardanti ad esempio lo studio e la caratterizzazione delle variazioni strutturali *in situ* mediante XRD (X-Ray-Diffraction), sono ancora poco studiati.

Molto lavoro è stato fatto in termini di studi cristallografici degli effetti di memoria, mentre una minore attenzione si è avuta per la caratterizzazione meccanica in sistemi di leghe diverse dalla Ni-Ti.

Durante l'attività di ricerca svolta, descritta in questa tesi di dottorato, è stata realizzata, mediante l'utilizzo di un forno centrifugo ad induzione, una lega a memoria di forma, con una concentrazione di alluminio di circa il 5%. Lo scopo del lavoro è stato quello

di caratterizzare tale lega dal punto di vista chimico, e strutturale e di mettere a punto un sistema di sollecitazione meccanica che consenta di verificare *in situ* le variazioni strutturali della lega stessa.

La scelta di una lega a base rame (Cu-Zn-Al) è stata motivata dal fatto che questo tipo di leghe presenta una serie di vantaggi:

- ✓ sono fra le più economiche,
- ✓ possono essere fuse ed estruse in aria,
- ✓ posseggono un ampio range di potenziali temperature di trasformazione.

Inoltre sono state poco studiate, come alternative alle Ni-Ti, a causa delle loro minori performance in termini di deformazione recuperabile, di forza esercitabile durante il recupero di forma e di numero di cicli eseguibili, per cui i vantaggi da esse possedute devono essere valutati attentamente in caso di un eventuale utilizzo all'interno di un progetto (ad esempio per la realizzazione di smorzatori in fase martensitica).

Nell'ambito della ricerca, sono stati realizzati mini provini piatti ad osso di cane utilizzati allo scopo di studiare, mediante microscopia ottica, e tecniche di diffrazioni di raggi X, la correlazione tra lo stato strutturale assunto dalla lega e lo stato di deformazione indotto dalla sollecitazione.

Lo studio ha permesso di eseguire sulla lega realizzata una prima indagine volta ad individuare le principali caratteristiche microstrutturali, mentre le eventuali possibilità di impiego andranno valutate ed approfondite in studi successivi.

Capitolo I

Le leghe a memoria di forma

1.1 Caratteristiche generali

Le leghe a memoria di forma sono materiali che attualmente trovano impiego in vasti settori industriali; la grande varietà di applicazioni e dispositivi nei quali vengono utilizzate è basata sulle notevoli proprietà termomeccaniche che queste leghe possiedono, come:

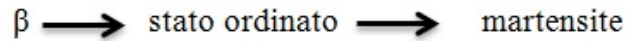
- l'effetto memoria di forma semplice, o ad una via, OWSME (*one way shape memory effect*);
- l'effetto memoria di forma a due vie TWSME (*Two way shape memory effect*);
- la pseudoelasticità;
- l'effetto gomma (*rubber like behavior*).

In generale, l'origine di queste proprietà è una trasformazione di fase allo stato solido che è caratterizzata da un cambiamento di struttura cristallina.

Il principio di funzionamento delle SMA è basato sulla presenza di due diverse fasi:

- L'Austenite, o fase genitrice, "parent phase"

della lega da uno stato di ordine a lungo raggio ad uno stato di ordine a corto raggio, per cui la trasformazione si può così schematizzare :



Dal punto di vista metallografico, la martensite si presenta sotto forma di placchette separate che costituiscono una struttura a spina di pesce. Questo tipo di trasformazione presenta sempre un carattere termoelastico, per cui ogni nuova placchetta martensitica che si forma, instaura un campo di tensioni che favorisce la nascita di una nuova placchetta.

La presenza delle due fasi descritte dipende essenzialmente dalla temperatura di esercizio e/o dagli sforzi a cui il materiale è sottoposto. La trasformazione di fase avviene in modo displasivo – ossia senza diffusione di atomi – ed è determinata da uno scorrimento di piani cristallografici che causano una distorsione del reticolo cristallino. Questo tipo di trasformazione è del primo ordine e ciò significa che si libera calore quando si forma la martensite, inoltre si osserva un’isteresi associata alla trasformazione per cui esiste un range di temperature nel quale austenite e martensite coesistono.

La trasformazione martensitica può essere paragonata alla “geminazione”, nella quale un certo numero di piani cristallografici subisce una variazione dell’orientazione a seguito di uno sforzo applicato. Non si tratta dello scorrimento plastico (slip) di un piano cristallino, ma di un’intera microporzione del materiale che cambia la sua orientazione spaziale senza per altro cambiare la struttura cristallina. E’ proprio questa la differenza sostanziale tra la geminazione e la trasformazione martensitica, infatti in quest’ultima si ha anche la variazione della struttura cristallina, inoltre, i cristalli di martensite che si formano possono avere differenti orientazioni che sono chiamate “varianti”.

Le temperature alle quali ha luogo la trasformazione dalla fase beta alla fase martensitica, descritta sopra, dipendono dalla composizione chimica del materiale e, al variare di questa, possono variare in modo significativo.

La trasformazione avviene in un intervallo di temperatura relativamente stretto, ma presenta un’isteresi che è caratteristica di ciascuna lega.

Nella figura 1 si può osservare una curva di isteresi che caratterizza la trasformazione nelle due direzioni: trasformazione diretta Austenite-Martensite e trasformazione inversa,

Martensite-Austenite. Tale curva riporta in ordinate la percentuale in volume di austenite ed in ascisse la temperatura. Si possono osservare le temperature caratteristiche che indicano l'inizio e la fine della trasformazione martensitica (M_s, M_f) e della trasformazione austenitica (A_s, A_f):

- A_s (Austenite start) è la temperatura alla quale ha inizio in riscaldamento la trasformazione Martensite-Austenite
- A_f (Austenite finish) è la temperatura alla quale ha termine in riscaldamento la trasformazione Martensite -Austenite
- M_s (Martensite start) è la temperatura alla quale ha inizio in raffreddamento la trasformazione Austenite-Martensite
- M_f (Martensite finish) è la temperatura alla quale ha termine in raffreddamento la trasformazione Austenite-Martensite

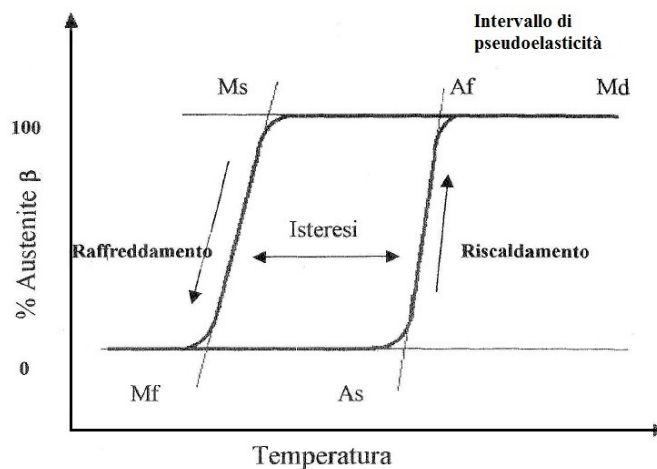


Fig.1: Curva di trasformazione in funzione della temperatura

I valori delle temperature caratteristiche, poiché indicano la transizione da una struttura cristallina ad un'altra, possono essere determinate dalla misura di qualunque proprietà chimico-fisica del materiale dipendente dalla struttura, come ad esempio il calore specifico, la riflessività ottica o la resistività elettrica.

1.2 Effetti Macroscopici

A livello microstrutturale, la trasformazione del reticolo cristallino è il principale meccanismo associato alle leghe a memoria di forma e verrà approfondito nel secondo capitolo. Tuttavia può essere interessante descrivere brevemente gli effetti macroscopici che sono associati a tale trasformazione [13].

L'effetto memoria di forma ad una via OWSME (*one way shape memory effect*) si esplica quando una lega SMA, se deformata ad una temperatura ($T < M_f$) in campo martensitico, mediante l'applicazione di un carico meccanico, mantiene tale deformazione anche allo scarico. Quando la lega viene riscaldata in campo austenitico ad una temperatura ($T > A_f$), avviene la trasformazione martensite-austenite e recupera la forma che aveva in origine.

Raffreddando il materiale ulteriormente in campo martensitico ($T < M_f$) questo non modifica spontaneamente la forma assunta ma deve essere deformato meccanicamente una seconda volta.

Al fine di meglio comprendere la memoria di forma ad una via, viene di seguito riportata, a titolo di esempio, la sequenza delle operazioni da effettuare per osservare il fenomeno descritto sopra in una molla cilindrica, figura 2, realizzata in SMA.

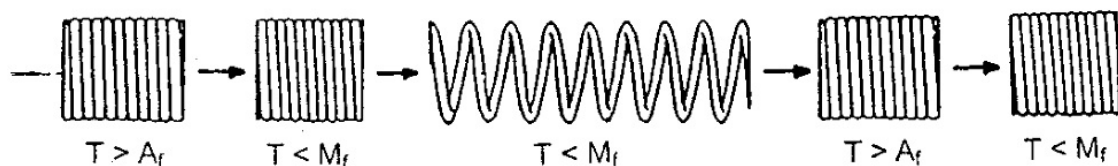


Fig.2: Effetto memoria di forma ad una via

La molla viene:

- sagomata in una certa forma in campo austenitico ad una $T > A_f$;
- raffreddata in campo martensitico a $T < M_f$;

- deformata in campo martensitico mantenendo $T < M_f$;
- riscaldata in campo austenitico a $T > A_f$ ove avviene la trasformazione martensite-austenite e la lega recupera la forma iniziale.

Si pone la molla in forno ad una temperatura ($T > A_f$) ossia in una situazione
• • • • • M_f), in modo da ottenere lo stato martensitico. Allungando la molla si osserva che la deformazione permane anche dopo la rimozione dello sforzo, fino a quando la temperatura viene mantenuta nel campo di stabilità della martensite.

Da osservare che, in maniera del tutto analoga, se la molla è deformata (allungata o compressa) ad alta temperatura, ossia in campo austenitico, e subito dopo temprata ad una temperatura ($T < M_f$) in campo martensitico, mantiene la forma imposta anche dopo aver rimosso la sollecitazione, fino a quando la temperatura viene tenuta inferiore a ($T < A_s$),

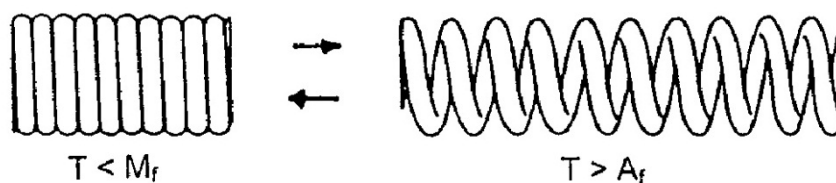


Fig.3: Effetto memoria di forma a due vie

La “TWSME” non è una caratteristica intrinseca delle SMA, ma è un effetto che può essere indotto per mezzo di opportuni trattamenti termomeccanici.

Mediante tali trattamenti è possibile introdurre, nel materiale, concentrazioni di sforzi, a livello microstrutturale, che fanno in modo che le lamelle di martensite deformate dopo il raffreddamento, si orientino in maniera preferenziale e, a seguito di ulteriori riscaldamenti e raffreddamenti, determinino variazioni di forma programmabili.

Operando in questo modo, la lega sarà in grado di assumere sia la forma caratteristica assunta ad alta temperatura in fase austenitica, sia la forma imposta a bassa temperatura in fase martensitica.

L’effetto memoria di forma a due vie si spiega tenendo conto del fatto che l’eccessiva deformazione nello stato martensitico introduce delle dislocazioni disposte in un modo tale da stabilizzare la martensite [15]. Riscaldando ad una temperatura $T > A_f$, la martensite scompare ma le dislocazioni rimangono e con esse rimangono i campi di tensioni che le accompagnano; raffreddando ad una temperatura $T < M_s$, verranno a formarsi solamente quelle varianti martensitiche in grado di accomodarsi con le dislocazioni e favorire il rilascio delle tensioni.

Ovviamente la configurazione della martensite che accomoda i campi di tensione delle dislocazioni precedentemente formate sarà sempre la stessa, qualunque sia il numero di cicli di trasformazione, dando così origine all’effetto di memoria di forma a due vie.

Per ottenere la “TWSME” esistono diversi metodi:

- realizzare deformazioni molto severe in stato martensitico [16];
- mettere al materiale dei vincoli quando si trova nello stato martensitico e riscaldarlo, mantenendolo sempre vincolato, ad una temperatura $T > A_f$ [17];
- creare inizialmente dei precipitati all’interno del materiale e, in seguito, deformarlo nello stato martensitico [18].

Qualunque sia il metodo utilizzato, i ciclaggi termici ai quali viene sottoposto il materiale generano deformazioni cicliche, per cui nascono nuove dislocazioni che interagiscono con quelle che controllano l'effetto di memoria di forma a due vie, causando in questo modo la degenerazione dello stesso.

Guilemany e Fernández [19], hanno proposto un metodo per ottenere la "TWSME" basato sull'addestramento delle varianti martensitiche indotte per deformazione plastica. Con tale metodo una certa percentuale di martensite viene termicamente stabilizzata all'interno della lega. Operando in questa maniera, quando il materiale verrà riscaldato ad una temperatura $T > A_s$, non ritorner

istantaneamente, favorendo un immediato recupero di forma senza che sia necessario effettuare un riscaldamento del materiale.

In figura 4 sono riportate delle curve sforzo-deformazione, tipiche di una lega a memoria di forma, in funzione delle temperature di trasformazione che interessano il fenomeno sopra descritto, in particolare le curve sono state ricavate:

- ad alta temperatura ($T > M_d$);
- a bassa temperatura ($T < M_f$);
- a temperatura intermedia ($A_f < T < M_d$).

Ad alta temperatura ($T > M_d$), sotto l'effetto di una sollecitazione meccanica, il comportamento della struttura austenitica è quello di un normale materiale metallico, per cui l'eventuale deformazione plastica non viene recuperata. Infatti, la trasformazione martensitica avviene al di sotto di una temperatura ben precisa che prende il nome di *martensite start per deformazione* (M_d) che viene definita come la temperatura, sopra la quale, un carico applicato induce una deformazione plastica. Alcuni autori [20] hanno infatti osservato che al di sopra della temperatura (M_d), indicata anche come ('martensite death'), la plasticità precede la trasformazione di fase, interrompendo la trasformazione martensitica. Ciò può essere desiderabile per applicazioni in cui la trasformazione di fase è associata alla plasticità, per modellare il materiale in modo permanente, riducendo le irreversibilità indotte dalla deformazione plastica.

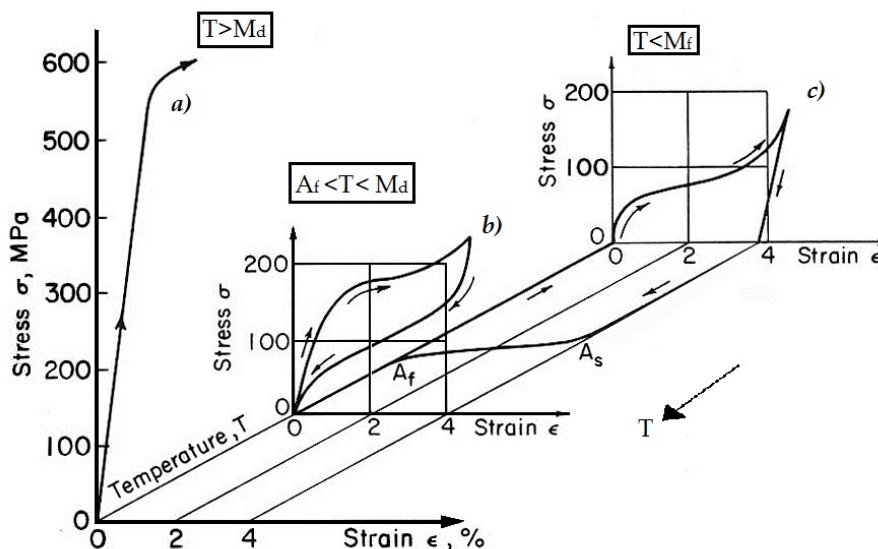


Fig.4: Curve sforzo- deformazione-temperatura

A bassa temperatura ($T < M_f$), si ha la formazione di martensite, ma l'eventuale deformazione plastica subita viene recuperata solo se si effettua un successivo riscaldamento che la ritrasforma in austenite.

A temperatura intermedia ($A_f < T < M_d$), la sollecitazione induce la formazione di martensite determinando una deformazione crescente, con uno sforzo all'incirca costante. Le martensiti che si vengono a formare sono instabili in quando tendono a tornare alla fase beta non appena la sollecitazione viene rimossa. Allo scarico, infatti, il materiale si ritrasforma in austenite causandone la contrazione ed esercitando uno sforzo più o meno costante ad un livello inferiore. La deformazione viene in questo modo recuperata solo togliendo lo stato di sollecitazione, senza necessità di riscaldamento.

Nel caso di trasformazione indotta mediante sollecitazione meccanica, in condizione isoterma, per il ciclo di isteresi si possono anche definire le sollecitazioni meccaniche della trasformazione austenite-martensite durante la fase di carico, e quelle della trasformazione martensite-austenite allo scarico. In figura 5 si può osservare che queste sollecitazioni dipendono fortemente dalla temperatura alla quale viene eseguita la prova [21].

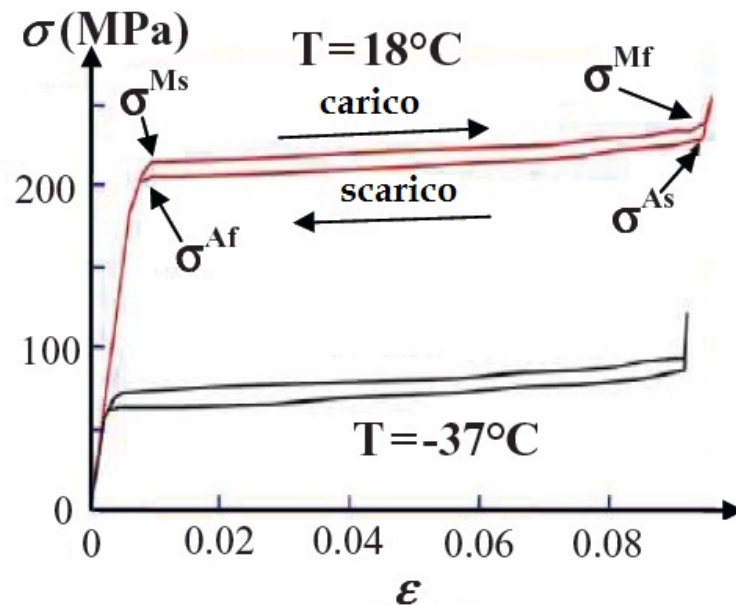


Fig.5: Isteresi meccanica ed influenza della temperatura in una lega CuZnAl

rubber like behavior

L'effetto di gomma o *rubber like behavior* “RLB” è una forma di pseudoelasticità, che è associata esclusivamente con la fase martensitica.

Tale effetto, insieme a quello della stabilizzazione, è legato all'invecchiamento della martensite e dipende dal tempo. Esso si manifesta solo quando il materiale, in stato martensitico, è invecchiato in modo appropriato. Quindi, mentre la stabilizzazione della martensite si verifica con lo spostamento della temperatura della trasformazione inversa (martensite-austenite), l'effetto gomma si manifesta con un aumento della deformazione recuperabile insieme ad un aumento della tensione critica.

Il fenomeno si può osservare in figura 6, dove sono rappresentate le curve tensione-deformazione di una lega Au-Cd, invecchiata in stato martensitico, per tempi diversi [22].

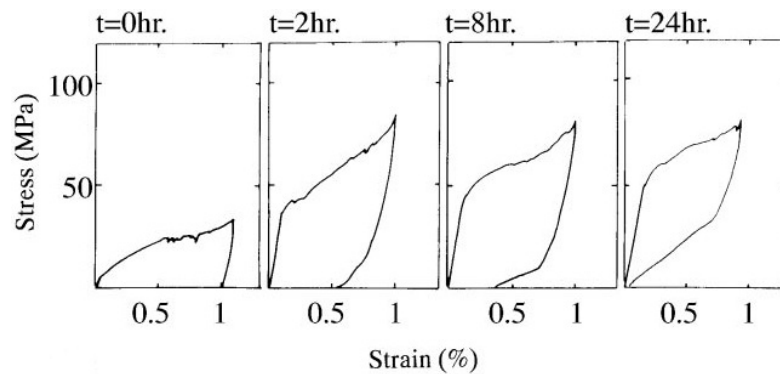


Fig.6: Dimostrazione dell'effetto gomma

L'effetto gomma è ormai noto da oltre sessanta anni, è stato riscontrato in diverse leghe (Au-Cd, Au-Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e In-Tl) ed inoltre presenta una stretta correlazione cinetica con la stabilizzazione, nelle leghe Cu-Zn-Al [23], [24]. Tuttavia l'origine dell'effetto gomma non è ancora stato chiarito.

È noto che esso è causato dal movimento reversibile dei bordi di geminati (twin boundary). Ciò che non è ancora chiaro è quale sia la ragione per cui tale movimento diventa reversibile per effetto dell'invecchiamento; è ancora oggetto di studio, infatti, il motivo della presenza di una forza di richiamo, dato che la deformazione della martensite coinvolge solo i geminati (twinning) ma non vi è una trasformazione di fase come, ad esempio, avviene nel caso della pseudoelasticità, dove la trasformazione martensitica viene indotta • • • • •

Secondo alcuni autori [23], la deformazione della martensite determina la nascita di numerose varianti identiche alla struttura originaria, ma separate da interfacce multiple, che dovrebbero avere una maggiore energia libera. In altre parole, le nuove varianti farebbero nascere una forza in grado di muovere le interfacce in modo inverso permettendo così il rilascio della tensione.

Nel corso dei decenni, molti sforzi [23],[24],[25], sono stati intrapresi per rivelare i meccanismi che sono all'origine del "RLB" e della stabilizzazione della martensite.

Tra i lavori presentati negli anni precedenti un approccio promettente è stato quello proposto da Marukawa e Tsuchiya [24], che hanno preso in considerazione modelli di studio secondo i quali, a promuovere l'effetto gomma, è l'ordinamento a corto raggio, *short-range ordering (SRO)*, della martensite termoelastica.

In seguito Ren e Otsuka [25], hanno proposto il principio di simmetria conforme con l'ordine a corto raggio dei difetti puntuali, *symmetry-conforming short-range order principle*, (*SC-SRO*) che è applicabile a qualsiasi cristallo contenente difetti puntuali.

Il principio (*SC-SRO*) fornisce una spiegazione generale e semplice per i fenomeni di invecchiamento e riesce a chiarire sia l'origine dell'effetto gomma, sia la stabilizzazione della martensite, basandosi sulla predisposizione generale che ha la (*SC-SRO*) di tendere a conformarsi o a seguire la simmetria del cristallo.

Secondo questo modello, poiché le varianti della martensite indotta da stress hanno la stessa struttura e la stessa stabilità delle varianti che si hanno in origine (ossia prima della deformazione), queste non possono essere recuperate quando la sollecitazione viene rimossa. Al rilascio della tensione applicata, si otterrà, perciò, una deformazione irreversibile, per cui il comportamento dell'effetto gomma sarà visibile solo quando la martensite, dopo essere stata deformata, sarà lasciata ad "invecchiare" per un certo periodo.

Dopo questo intervallo di tempo, le varianti martensitiche indotte dallo stress, essendo meno stabili delle varianti originali, tenderanno a ripristinarsi, quando la tensione non sarà più applicata e ciò porterà ad una deformazione recuperabile che è quella che determina l'effetto gomma.

Il problema che si pone è quindi quello di riuscire a spiegare cosa succede durante l'invecchiamento della martensite e che cosa causa la differenza di stabilità tra le varianti indotte dallo stress e le varianti originali.

Alcune modifiche sul modello dell'ordine a corto raggio sono state suggerite in seguito da Marukawa e Tsuchiya [26], secondo questi autori la modifica dell'ordine a corto raggio è la causa principale per la stabilizzazione, mentre non ha alcuna relazione con l'effetto gomma. In particolare per la stabilizzazione di leghe Cu-Zn-Al si possono presentare due casi:

- in uno, la fase genitrice ha un ordinamento di tipo B2 e questo ordinamento si distrugge ritornando allo stato disordinato durante l'invecchiamento della martensite;
- nell'altro, la fase genitrice ha un ordinamento L_{21} che si trasforma, dopo l'invecchiamento, in una struttura ordinata differente del tipo DO_{22} .

Analizzando quantitativamente, mediante simulazioni con il metodo Monte Carlo, la relazione tra questi effetti e la variazione dell'ordinamento da lungo raggio a corto raggio, gli autori, dimostrano che la temperatura di trasformazione è molto sensibile al cambiamento d'ordine, tanto che una piccola variazione percentuale è in grado di dare luogo ad un cambiamento della temperatura di trasformazione di decine di gradi.

Secondo altri autori [27], l'origine intrinseca del "RLB" e della stabilizzazione della martensite non dipende solo dal principio (*SC-SRO*).

Per tale motivo hanno sviluppato, per lo studio della trasformazione martensitica e l'evoluzione della microstruttura, un modello a 3 dimensioni dei campi di fase, con il quale simulare l'evoluzione di tre varianti martensitiche, sottoposte ad uno stress applicato. In altre parole, utilizzando l'equazione di Allen- Cahn, sono state fatte delle simulazioni considerando una lega termoelastica con microstruttura iniziale auto-accomodante, composta da tre varianti.

Nella simulazione, i diversi livelli di stress (0-2.87GPa) sono stati applicati alla microstruttura iniziale e mantenuti per differenti intervalli di tempo, corrispondenti a diversi livelli di carico, per fare in modo che la microstruttura si stabilizzasse ad ogni livello di stress considerato. In questo modo, si è ottenuto un "invecchiamento sotto stress" a vari livelli di carico e per tempi diversi. I risultati della simulazione hanno dimostrato che l'effetto gomma è dato dalla scomparsa di una delle varianti durante la fase di carico e della sua ricomparsa durante la fase di scarico.

La variante che scompare e riappare è vista come una condizione necessaria per ottenere un ciclo pseudoelastico perfetto, senza deformazione residua.

Inoltre, è stata osservata una maggiore stabilizzazione nella martensite "invecchiata sotto stress" per tempi lunghi e ciò è stato attribuito alle differenze di configurazione tra le varianti martensitiche.

Attualmente si può perciò affermare che l'origine dei due fenomeni non è stata del tutto chiarita, per cui il principio (*SC-SRO*) può essere usato per spiegare l'origine del "RLB" e della stabilizzazione della martensite, ma la variazione nella configurazione delle varianti martensitiche non può essere totalmente esclusa come causa intrinseca.

1.3 Leghe commerciali a memoria di forma

Nonostante vi sia un crescente aumento di leghe che presentano l'effetto memoria di forma, attualmente quelle di uso pratico che hanno raggiunto un certo successo commerciale sono limitate solo a tre sistemi:

1. le leghe Ni-Ti;
2. le leghe a base rame;
3. le leghe a base ferro.

Ognuno di questi sistemi presenta proprietà più o meno simili e alcuni problemi di fabbricazione che sono essenzialmente legati:

- al controllo di composizione;
- alla lavorabilità a freddo;
- ai trattamenti da eseguire per indurre la memoria di forma.

Nei prossimi paragrafi verranno descritte le principali proprietà di ognuno di questi tre sistemi, ponendo una particolare attenzione alla leghe Cu-Zn-Al che sono state oggetto di studio di questo lavoro.

La lega Ni-Ti è un composto intermetallico equiatomico. La particolarità di questo composto, consiste nel presentare un elevato intervallo di solubilità sia per eccesso di uno dei due elementi che lo compongono, sia per la maggior parte degli altri elementi metallici. Tuttavia, uno spostamento dalla composizione stechiometrica influisce notevolmente sulle caratteristiche della lega, in particolare, le temperature di trasformazione sono estremamente sensibili ed un cambiamento anche solo dello 0,1% at, può spostarle di decine di gradi centigradi [28].

Il range di temperature entro il quale queste leghe presentano l'effetto memoria di forma può essere regolato da -200°C a $+100^{\circ}\text{C}$, variando le proporzioni di nichel e titanio attorno alla composizione equiatomica. In alcuni casi si modifica la composizione aggiungendo fino all'1% di nichel per diminuire fortemente la temperatura di trasformazione M_s ed aumentare il limite di snervamento dell'austenite. Altri elementi, come ad esempio (Cr, Fe, Cu), possono essere aggiunti per diminuire l'isteresi ed abbassare il carico di snervamento della martensite.

Le leghe Ni-Ti presentano delle buone proprietà meccaniche, sopportano deformazioni fino all'8%, sono duttili, sono stabili termicamente (le temperature di trasformazione possono essere controllate con un'approssimazione di 5°C), sono biocompatibili e presentano un'eccellente resistenza alla corrosione. Tuttavia, per ottenere tutte le caratteristiche elencate sopra, la produzione e la lavorazione richiedono estrema attenzione e questo ne rende la fabbricazione particolarmente costosa. Gli elevati costi di produzione, che hanno fatto sì che tali leghe fossero inizialmente utilizzate solo in campi con elevato valore aggiunto – quali il biomedicale e l'aerospaziale – sono essenzialmente dovuti a due fattori: il primo è l'alto costo del nichel, monopolio quasi esclusivo degli Stati Uniti, il secondo è insito nella difficoltà della lavorazione del titanio. Infatti, oltre ad un rigido controllo composizionale, durante la preparazione è necessario operare sotto vuoto o in atmosfera inerte, proprio a causa della affinità del titanio verso l'ossigeno.

La messa a punto dei trattamenti necessari per ottenere le proprietà desiderate è dunque un aspetto fondamentale. Il trattamento termico per impartire l'effetto memoria, conferendo alla lega una data forma, è spesso eseguito tra i 500°C e gli 800°C per pochi minuti (oppure a 300-350°C ma in tempi più lunghi) e viene condotto mantenendo i campioni nella configurazione che si desidera, per tutta la durata del trattamento. Le lavorazioni alle macchine utensili, come la fresatura o la tornitura, sono molto difficili da eseguire e richiedono utensili speciali e molta esperienza.

Nonostante le difficoltà tecniche, che innalzano notevolmente il prezzo del prodotto, le leghe Ni-Ti sono state, e continuano ad essere, le SMA più studiate e soprattutto le più utilizzate.

Le leghe SMA a base di ferro possono rappresentare una valida alternativa alle leghe Ni-Ti. Tuttavia, l'intervallo di temperatura per l'attivazione delle SMA convenzionali a base ferro è significativamente superiore ai 200°C, inoltre le proprietà di memoria di forma sono piuttosto povere in confronto alle leghe Ni-Ti.

Lo SME nelle leghe a base ferro si manifesta al riscaldamento a causa del movimento inverso delle dislocazioni parziali di Shockley [29],[30] e il ritorno alla fase genitrice

(austenite) non è completo perché una quantità residua di martensite non viene recuperata durante il trattamento termico.

In altre parole, il recupero della forma originaria avviene attraverso la variazione di temperatura dopo che il materiale è stato deformato oltre il suo limite elastico. La prima SMA a base ferro studiata che ha mostrato un buon effetto memoria di forma è stata la Fe-Pt [31]. Un'altra lega avente l'effetto memoria di forma è la lega monocristallina Fe-Mn-Si che è stata studiata negli anni '80 da Sato et al.[32]. Successivamente sono stati utilizzati elementi di lega, come Cr, Ni e Co, per migliorare le proprietà di recupero della forma e sono state sviluppate leghe Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co con diverse proprietà interessanti tali a renderle adatte a varie applicazioni tecnologiche, [33]. Le leghe Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co sono inoltre largamente diffuse per le buone proprietà di resistenza alla corrosione e perché sono in grado di recuperare deformazioni fino al 4%, contro il 2% della lega Fe-Mn-Si [34]. Recentemente sono state sviluppate leghe SMA a base ferro con temperature di attivazione significativamente inferiori rispetto a leghe convenzionali simili (nell'intervallo +120°C, -200°C); queste leghe combinano un basso costo, basse temperature di attivazione ed eccellente recupero della deformazione [35],[36]. Le basse temperature di attivazione rendono queste leghe adatte ad applicazioni in diversi settori industriali, come l'ingegneria civile e meccanica, o nel campo automobilistico.

Esistono due sistemi di leghe a base rame che sono commercialmente molto diffuse: le leghe Cu-Al-Ni e quelle Cu-Zn-Al.

Entrambe hanno il vantaggio di essere costituite da materiali relativamente economici e di avere costi di produzione abbastanza contenuti, in quanto il ciclo produttivo non è molto "impegnativo" dal punto di vista tecnico; inoltre, per produrle si possono utilizzare processi metallurgici convenzionali. Di solito vengono fuse in forni ad induzione proteggendo il bagno con un flusso di gas inerti (azoto, argon), allo scopo di evitare l'evaporazione dello zinco e l'ossidazione dell'alluminio. Le leghe Cu-Zn-Al possono facilmente essere lavorate a caldo in aria e, se presentano un basso contenuto di alluminio, inferiore al 6 % in peso, la lavorazione può essere eseguita a freddo; per percentuali maggiori sono invece necessarie molte ricotture intermedie. Le leghe Cu-Al-Ni, invece, sono piuttosto fragili alle basse temperature e possono solo essere lavorate a

caldo, tanti che a volte si sostituisce l'alluminio con il manganese per avere una migliore duttilità.

Le leghe base rame offrono prestazioni compatibili con molti campi applicativi, pur essendo inferiori per caratteristiche meccaniche alle leghe Ni-Ti. In effetti, mentre queste ultime riescono a recuperare deformazioni – mediante riscaldamento – fino all'8%, le base rame arrivano ad una deformazione massima recuperabile del 4-5% [37].

La dimensione dei grani di queste leghe può essere molto grande (dell'ordine di mm) per cui, per evitare problemi di eccessiva fragilità, in alcune di esse si attua un controllo della granulometria aggiungendo piccole quantità (meno dell'1%) di altri elementi, come boro, cerio, cobalto, ferro, titanio, vanadio e zirconio [38],39].

Un chiaro vantaggio tecnico è però dato dalle temperature di trasformazione che si possono ottenere, che sono sostanzialmente più elevate rispetto alle leghe Ni-Ti, ($M_s > 200^\circ\text{C}$ nelle leghe Cu-Al-Ni, mentre 90°C sembra essere il limite pratico nelle Ni-Ti). La stabilità termica delle leghe a base di rame è limitata dalla cinetica di decomposizione. Per questa ragione, l'esposizione prolungata a temperature superiori a 150°C nel caso delle Cu-Zn-Al e di 200°C nel caso delle Cu-Al-Ni, deve essere evitata.

Per la stabilità ad alta temperatura, il sistema Cu-Al-Ni è generalmente migliore di quello Cu-Zn-Al. Tuttavia, anche un invecchiamento a temperature inferiori, può spostare le temperature di trasformazione. Infatti, lo svantaggio maggiore di queste leghe è dato dalla stabilizzazione della fase martensitica che è soggetta ad un invecchiamento a temperatura ambiente da cui consegue un aumento delle temperature di trasformazione nel tempo [40].

In Tabella 1 sono riportate alcune delle principali proprietà delle leghe a base rame.

Tab. 1 – Proprietà delle leghe a memoria di forma a base rame

	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Proprietà termiche		
Temperatura di fusione (°C)	950-1020	1000-1050
Densità (g/cm ³)	7.64	7.12

1.4 Applicazioni delle leghe SMA

Negli ultimi decenni, scienziati, ingegneri ed esperti dei più svariati campi della scienza hanno sviluppato sistemi per convertire l'energia termica in meccanica attraverso l'utilizzo di SMA e hanno cercato il modo per applicare queste soluzioni a problemi reali. Attualmente esistono molte applicazioni delle SMA che spaziano in campi diversissimi: dalle applicazioni biomediche, per la realizzazione di strumenti ed impianti chirurgici, alle applicazioni aerospaziali, oppure all'utilizzo come attuatori (per esempio in campo automobilistico), o come smorzatori (per esempio nella protezione di strutture civili dai terremoti).

Le applicazioni delle leghe SMA possono essere suddivise in quattro categorie, a seconda del tipo di utilizzo che viene richiesto:

- recupero libero;
- recupero impedito;
- attuatori;
- applicazioni della pseudoelasticità.

Di seguito verranno esaminate queste categorie ed alcune delle principali applicazioni.

Il recupero libero si ottiene quando un elemento in SMA è deformato mentre si trova nella fase martensitica. L'unica funzione richiesta al materiale è quella di compiere un lavoro ritornando, in seguito ad un riscaldamento, alla sua forma iniziale. Una delle prime applicazioni realizzate è stato il filtro di Simon [41], ossia un dispositivo cardiovascolare utilizzato per intrappolare i coaguli di sangue. Il filtro è costruito con filo in lega Ni-Ti e introdotto in una forma cilindrica compatta di circa 2,0-2,5 mm di diametro; esso è formato in modo tale da ancorarsi autonomamente in una vena e catturare i coaguli passanti [42]. Poiché la vena si trova ad una temperatura superiore alla A_s (*austenite start*) del materiale, il filtro, una volta impiantato, si espande riassumendo la forma originale, come mostrato in figura 7.

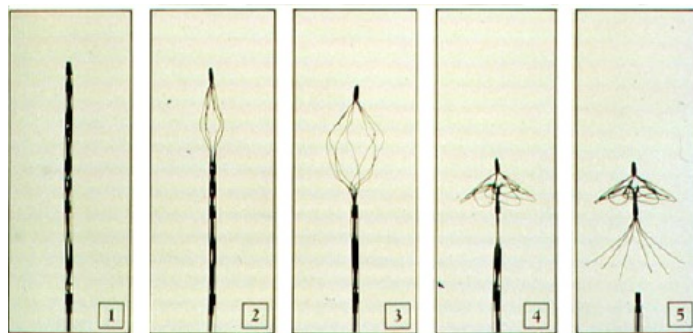


Fig.7:Filtrocardiovascolare di Simon

Un'altra applicazione molto comune sono gli *stent* autoespandibili, cioè dei dispositivi usati per la cura dell'occlusione di condotti venosi o arteriosi a causa di placche.

Gli *stent* sono costituiti da una maglia di forma tubolare, generalmente in acciaio, e hanno lo scopo di mantenere allargato il vaso occluso, per permettere il normale flusso sanguigno. Negli ultimi anni, sempre maggior interesse ha suscitato lo sfruttamento delle proprietà delle SMA per la realizzazione di *stent* in Ni-Ti, figura 8, come valida alternativa a quelli tradizionali.

Il dispositivo presenta generalmente una forma tubolare con un opportuno diametro.

Lo *stent* viene contratto (in modo da avere un diametro minore di quello originale) e successivamente introdotto nell'arteria dove, poiché la temperatura supera la (A_s) del materiale, si espande al suo diametro originale e spinge delicatamente verso l'esterno sulle pareti dell'arteria stessa.

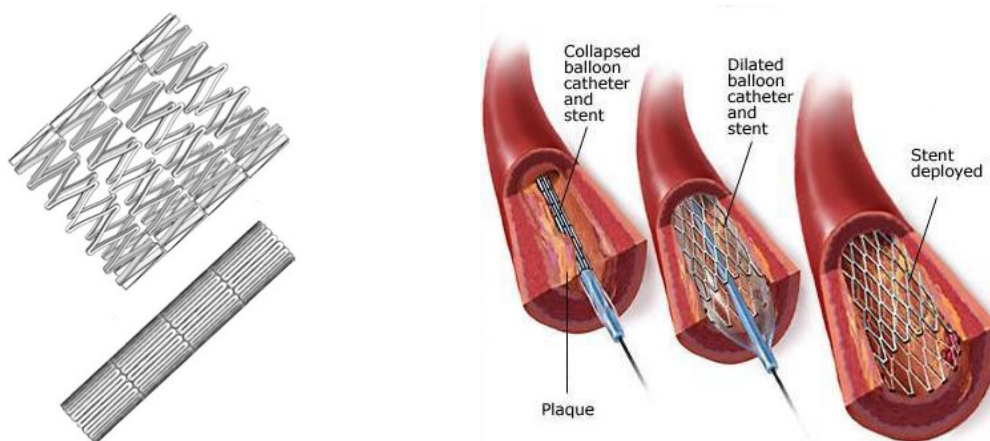


Fig.8: Stent autoespandibile per applicazioni biomediche in lega NiTi,

In molte applicazioni, il recupero libero della deformazione di un elemento in SMA facente parte di un dispositivo, viene ostacolato; questo genera una notevole forza di recupero che viene esercitata su un altro elemento al quale il primo è vincolato.

L'esempio di maggior successo dell'applicazione del recupero impedito è rappresentato dalle giunzioni dell'impianto idraulico dei caccia F-14. [43]. Un anello di lega a memoria di forma viene lavorato in modo da avere un diametro interno inferiore del 4% rispetto al diametro esterno del tubo al quale va accoppiato; successivamente, l'anello viene raffreddato ad una temperatura $T < M_f$ ed espanso in stato martensitico in modo da avere un diametro maggiore di quello dei tubi. Dopo l'accoppiamento, il giunto viene riscaldato ad una temperatura $T > A_f$ per cui, quando ad alta temperatura si ha il cambiamento di fase, l'anello si restringe sui tubi, i quali impediscono il recupero completo della forma imposta inizialmente. Le sollecitazioni che così si stabiliscono rendono questi giunti, sotto alcuni punti di vista, più affidabili dei giunti saldati. Il vantaggio di questo tipo di giunzione, rispetto alla saldatura, è la capacità di unire ogni tipo di materiale, inclusi quelli che non sono facilmente saldabili (ad esempio è possibile l'unione di Cu e Al). Un esempio di questo gruppo di dispositivi è riportato in figura 9. Inizialmente questo tipo di giunzioni veniva fatto in lega Ni-Ti, oggi è facile trovarlo anche in lega Cu-Zn-Al.

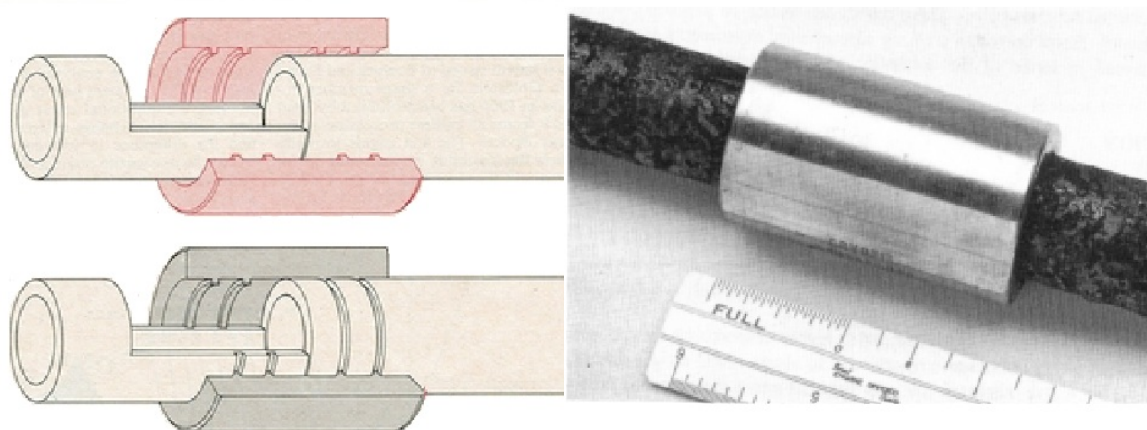


Fig.9: Giunzione di tubi idraulici mediante manicotto in SMA

I principali vantaggi di questi dispositivi sono:

- leggerezza;
- facilità di installazione anche in zone di difficile accesso;
- affidabilità comprovata;
- buona resistenza a prove cicliche.

Gli svantaggi invece consistono in:

- costo elevato rispetto alle alternative classiche;
- possibilità di operare solo in un campo limitato di temperature

Negli attuatori in SMA la lega è in grado di recuperare la sua forma in seguito al riscaldamento, ma opera contro uno sforzo applicato, con la conseguenza di produrre/compiere un lavoro.

Gli attuatori sono generalmente di due tipi: elettrici oppure termici.

I primi sono avviati facendo passare una corrente elettrica direttamente nella SMA che, modificando le temperature, per effetto joule, ne causa il movimento. Quelli termici invece sono riscaldati – e quindi mossi – da cambiamenti della temperatura dell'ambiente in cui vengono applicati.

Quello degli attuatori in leghe a memoria di forma è sempre stato uno dei mercati più interessante. Gli attuatori elettrici hanno un grande potenziale nelle applicazioni in robotica, come ad esempio nella mano artificiale, oppure vengono usati per compiere lavoro, al posto di solenoidi, servomotori, dispositivi pneumatici o idraulici.

Quelli termici hanno generalmente una doppia funzione sensore/attuatore, in quanto consentono sia di individuare un cambiamento di temperatura sia di compiere lavoro.

I vantaggi dell'utilizzo delle SMA per la realizzazione di attuatori consistono in:

- semplicità di meccanismo: possono lavorare in tensione, compressione, flessione, rotazione in condizioni di lavoro pulite, silenziose, senza scintille e in assenza di forze di gravità;
- elevato rapporto potenza/peso: che li rende molto consigliabili per la realizzazione di microattuatori [44].

Nonostante i vantaggi siano significativi vi sono alcuni svantaggi che vanno presi in considerazione, come:

- bassa efficienza energetica: che è piuttosto limitata;
- lentezza nella risposta a causa dei tempi di raffreddamento;
- degrado e fatica.

In figura 10 è mostrato un esempio di sistema di protezione termica per rubinetti dotati di filtro. Un tale sistema viene usato per proteggere gli elementi filtranti che altrimenti risulterebbero notevolmente danneggiati, se esposti ad acqua ad alta temperatura.

Il passaggio dell'acqua calda viene impedito dalla molla in SMA che, riscaldandosi, chiude l'entrata del filtro.

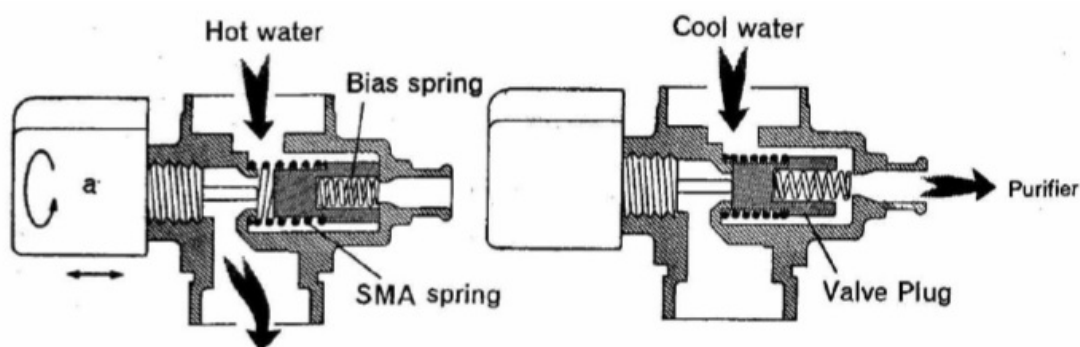


Fig.10: Valvola di sicurezza per acqua troppo calda

Le uniche applicazioni isotermitiche delle SMA sono quelle che coinvolgono la pseudoelasticità che implica l'accumulo di energia potenziale attraverso grandi deformazioni reversibili.

Le applicazioni di maggiore successo sono quelle dei fili ortodontici in lega Ni-Ti, con diametro da 0,4 mm a 0,6 millimetri, usati per correggere denti disallineati [45].

Questi fili provocano ampi spostamenti dei denti fornendo una forza costante per tempi lunghi. Ciò si traduce in uno spostamento dentario più efficace, un minor disagio per il paziente, un risparmio di sedute di controllo per sostituire o riportare i fili alla tensione ottimale e, di conseguenza, anche una riduzione dei costi.

In ortodonzia, le leghe SMA, vengono usate anche per altri dispositivi; quelli più comunemente usati sono:

- impianti dentali per un attacco stabile nell'ossatura;

- piccole molle superelastiche che lavorano in tensione o compressione tra i denti;
- meccanismi telescopici per il riposizionamento dei molari;
- molle superelastiche per ampliare la mandibola;
- connettori speciali per tenere due denti uniti;
- connettori per ancoraggi di appoggi a impianti dentali.

Il comportamento pseudoelastico viene sfruttato anche per realizzare dispositivi utilizzati in ortopedia [46].

Alcuni dei più comuni sono:

- dispositivi superelastici per la correzione graduale della scoliosi;
- elementi di connessione per impianti ortopedici modulari;
- anelli a memoria di forma per il fissaggio di protesi d'anca nella fossa acetabolare;
- dispositivi utilizzati per variare la lunghezza di un osso, nel caso di osteosintesi;
- strumenti per la rimozione di frammenti liberi di ossa.

Ci sono molti altri campi e applicazioni in cui le proprietà di pseudoelasticità trovano impiego, come ad esempio nella produzione di montature di occhiali e cuffie metalliche, che possono essere piegati senza rompersi. Di recente, una delle applicazioni più interessanti è stata quella nella quale si è sfruttata l'elevata capacità di smorzamento passivo tipica delle SMA per la protezione di strutture civili, come edifici e ponti, da possibili danneggiamenti causati da terremoti.

La lega che mostra la più elevata capacità di smorzamento è la Cu-Zn-Al [11].

Lo smorzamento passivo consiste nella conversione di energia meccanica in calore, da parte di un materiale soggetto a un carico vibrazionale o di impatto, mentre la capacità di smorzamento si esprime come rapporto tra l'energia dissipata e quella applicata e tende ad aumentare con l'ampiezza di deformazione. Nelle SMA, i meccanismi che generano le elevate capacità di smorzamento sono raggruppabili in alcune principali tipologie:

- *Smorzamento per attrito interno nella fase martensitica*: sostanzialmente è riconducibile a movimenti di interfacce nella struttura del materiale (interfacce tra varianti martensitiche, piani di geminazione, interfacce martensite-austenite).
- *Smorzamento per attrito interno nel corso della trasformazione*: durante la trasformazione di fase, si può osservare un picco dei fenomeni di attrito interno

che può verificarsi sia in fase di aumento, che di diminuzione della temperatura; questo rende consigliabile l'utilizzo delle SMA a temperature comprese nel range di trasformazione. Quando infatti la trasformazione non è in atto, lo smorzamento si abbassa a un valore intermedio tra quello delle due fasi, ossia tra quello elevato della fase martensitica e quello basso della fase austenitica.

- *Smorzamento per attrito interno nella fase austenitica:* nella fase austenitica lo smorzamento si manifesta quando interviene il fenomeno di pseudoelasticità ed è la dimensione del ciclo sforzo-deformazione che fornisce una misura; tuttavia la capacità smorzante di questa fase è limitata.

Nella realizzazione di dispositivi anti-sismici, ottimi risultati sono stati ottenuti integrando nella struttura elementi in grado di assorbire energia e concentrare il comportamento isteretico – e quindi il danno – in regioni della costruzione appositamente progettate. In figura 11 è possibile vedere una connessione trave-pilone con tondini in SMA prima e dopo l'applicazione di carichi in frequenza elevati. La deformazione elevata dei tondini viene recuperata dopo un riscaldamento.



Fig.11: Rinforzo travi con tondini in lega a memoria di forma

1.5 Smart Materials

Gli “Smart Materials” sono materiali capaci di combinare le funzioni tipiche di un sensore o di un attuatore, per cui possono cambiare una delle loro proprietà in risposta ad uno stimolo esterno ed utilizzare il cambiamento avvenuto per controllare lo stimolo stesso. In altre parole, questi materiali – se opportunamente stimolati dall'esterno attraverso variazioni di temperatura, di campo elettrico o magnetico, deformazioni o

stress meccanici – sono in grado di compiere una azione meccanica o di restituire un segnale elettrico.

Gli attuatori/sensori possono essere considerati come parti funzionali di piccole strutture in cui la funzione può essere realizzata da elementi di leghe a memoria di forma .

Questi elementi possono essere incorporati in altri materiali dando così luogo ai materiali attivi o intelligenti, appunto gli *smart materials*. I materiali che attualmente sono usati in questo campo comprendono anche fluidi magnetoreologici, ceramiche e polimeri piezoelettrici, polimeri elettroattivi, nanotubi di carbonio e compositi magnetici.

Le leghe a memoria di forma, in questo contesto, offrono vantaggi e possibilità significative grazie alla capacità di deformarsi macroscopicamente (con deformazioni reversibili maggiori, in alcuni casi, dell'8%) e se riscaldate, di generare elevate forze di attuazione ($> 800\text{MPa}$). Inoltre presentano anche caratteristiche interessanti in termini di pseudoelasticità e capacità di smorzamento. Tutti questi aspetti oltre a conferire al materiale le più svariate proprietà funzionali si prestano alla applicazione pratica delle nanotecnologie per la miniaturizzazione di componenti tradizionalmente realizzati con l'impiego di motori elettrici.

Un altro valido motivo che rende le leghe a memoria di forma particolarmente interessanti per questo tipo di applicazioni, è il fatto che essi sono disponibili in commercio anche come fili sottili. È, ad esempio, sufficiente un filo di pochi millimetri di diametro per realizzare un movimento lineare con forze elevatissime.

Questi fili sottili possono anche essere facilmente incorporati all'interno di materiali strutturali avanzati come compositi a matrice polimerica, generando in questo modo un nuovo tipo di materiale con proprietà che sono la combinazione di entrambi.

L'uso di fili o componenti in SMA consente inoltre di ridurre notevolmente l'ingombro ed il peso dei componenti stessi, ma soprattutto di realizzare sistemi meno complessi e dotati di prestazioni migliorate in termini di rumorosità ed emissioni elettromagnetiche, affidabilità, operatività in ambienti ostili e a basso costo. Attualmente, i materiali intelligenti hanno molti usi commerciali, nonché applicazioni militari.

Capitolo II

La trasformazione martensitica

2.1 Caratteristiche generali

Storicamente il termine trasformazione martensitica [47], è stato utilizzato per descrivere una fase metastabile che si verifica dopo la tempra di un acciaio. Infatti nella tecnologia dell'acciaio si definisce martensite il costituente strutturale metastabile, di aspetto aciculare o a placchette, che è una soluzione solida soprassatura di carbonio nel ferro alfa. La cella cubico corpo centrato (ccc), del ferro alfa risulta deformata dalla presenza di carbonio in concentrazione superiore a quella di equilibrio e diviene perciò tetragonale a corpo centrato. Nel caso degli acciai al carbonio la martensite si ottiene riscaldando l'acciaio in campo austenitico e raffreddandolo velocemente, per esempio, per tempra in acqua fino a temperatura ambiente. A causa della elevata velocità di raffreddamento sono impediti i processi di diffusione cioè i processi che comportano uno spostamento di atomi su distanze che sono molto grandi, se confrontate con la distanza interatomica.

La trasformazione austenite-martensite avviene quindi senza variazione di composizione. Un'altra fondamentale caratteristica della trasformazione è quella di essere accompagnata da un cambiamento di forma nel materiale in cui avviene. Tale cambiamento corrisponde macroscopicamente a una deformazione omogenea che lascia un'interfaccia non ruotata e indistorta.

In figura 12 è mostrata schematicamente la variazione di forma che subisce una porzione di materiale quando in esso si forma una placchetta martensitica.

La superficie EFGH rimane piana ma risulta ruotata intorno a EF e GH, inoltre le interfacce EFJI e HGKL rimangono indistorte, il che significa che l'angolo formato da

due direzioni qualsiasi, appartenenti all'interfaccia, si conserva durante la trasformazione.

Il piano HGKL di contatto tra placchetta martensitica e fase genitrice prende il nome di piano di *habitus* della martensite o (habit plane).

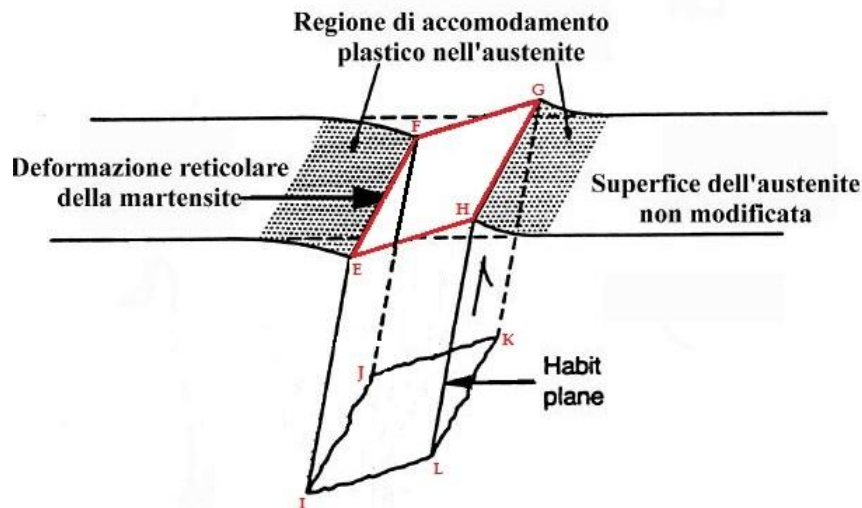


Fig. 12 Deformazione macroscopica prodotta da una placchetta di martensite

Numerosi materiali come alcuni ceramici [48], alcuni metalli puri (Co,Ti, Li, Na), [49] e alcune leghe metalliche (ad esempio, Au-Cd, Au-Ag-Cd, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Ti, etc.) presentano trasformazioni di fase allo stato solido che hanno caratteristiche non molto diverse da quelle della trasformazione austenite-martensite degli acciai. Comuni a tutte le trasformazioni martensitiche sono comunque numerosi aspetti che saranno qui brevemente riassunti:

1. Le trasformazioni martensitiche sono trasformazioni del primo ordine.

La transizione è accompagnata dalla produzione di calore durante la trasformazione austenite-martensite (fenomeno esotermico) e da assorbimento di calore durante la trasformazione inversa martensite-austenite (fenomeno endotermico). La forza motrice della trasformazione austenite-martensite è guidata da una variazione di energia libera, (ΔG), in corrispondenza della temperatura di equilibrio, (T_0), delle due fasi e le grandezze fisiche (volume specifico, calori specifici, resistenza elettrica)

che dipendono dalla derivata prima dell'entalpia libera, $\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$, rispetto alla temperatura, presentano una discontinuità. Come osservabile in figura 13, esiste una, (T_0) , dove $\Delta G=0$; a temperature più basse, $(T < M_s)$, la trasformazione è spinta verso la martensite, mentre a temperature maggiori, $(T > A_s)$, è stabile l'austenite. In altre parole, la trasformazione non può avvenire alla temperatura di transizione (T_0) , perché per la nucleazione e la crescita della nuova fase è necessario superare anche l'energia che deriva dalla deformazione reticolare.

2. La temperatura di trasformazione presenta un'isteresi più o meno marcata.
3. La trasformazione è *displativa*, ossia avviene in assenza di diffusione e comporta piccolissimi spostamenti (minori di un passo reticolare) degli atomi. Dopo la trasformazione ciascun atomo conserva gli immediati vicini. Una trasformazione controllata dalla diffusione, invece, ha un carattere più "*civile*" (movimenti atomici individuali) in contrasto con la natura "*militare*" della trasformazione martensitica (movimenti atomici cooperativi). La cinetica dei due tipi di trasformazioni generalmente è considerevolmente diversa. Infatti, mentre la trasformazione con diffusione è attivata termicamente e procede isotermicamente, in accordo con ben definite leggi di dipendenza dal tempo, la trasformazione martensitica avviene istantaneamente (praticamente con la velocità del suono) quando si raggiungono le condizioni termodinamiche favorevoli.
4. La trasformazione è sempre accompagnata:
 - da una variazione di volume e di forma caratterizzata dalla presenza di rilievi superficiali che possono essere osservati mediante attacco metallografico;
 - dalla distorsione della matrice, che costringe la martensite a crescere sotto forma lenticolare, di placchette o di aghi, per rendere minimo l'accumulo delle tensioni.
5. La struttura interna di una placchetta martensitica è il risultato di scorrimenti tangenziali di piani atomici consecutivi, questi scorrimenti

sono parte integrante della trasformazione e servono a compensare la distorsione della matrice associata alla deformazione del reticolo.

6. Il reticolo della fase martensitica e quello della matrice sono legate da precise relazioni di orientazione [50]. In generale, un piano e una direzione di massima compattezza della matrice sono paralleli rispettivamente a un piano e a una direzione di massima compattezza della martensite. Poiché usualmente nella matrice ci sono diversi di questi elementi, da un singolo cristallo si possono ottenere numerosi cristalli martensitici diversamente orientati.
7. Esiste sempre un piano non ruotato e non distorto detto piano di habitus. La deformazione totale associata alla trasformazione martensitica corrisponde praticamente a uno scorrimento tangenziale, parallelo a un piano indistorto che è appunto il piano di habitus.

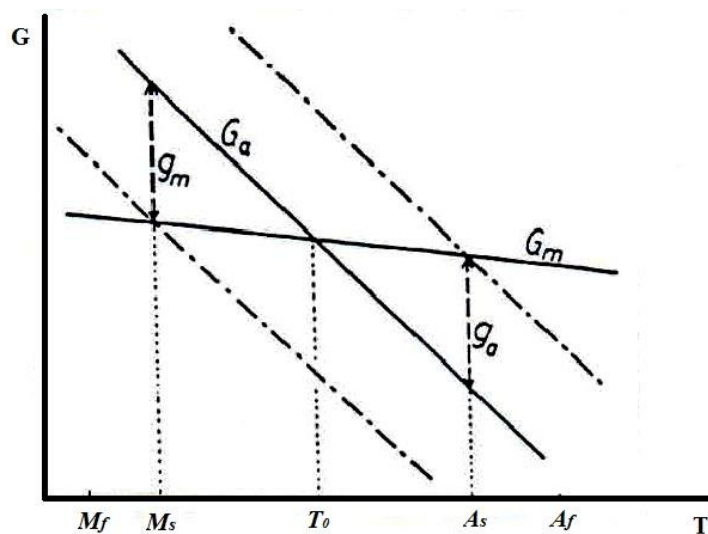


Fig. 13 Rappresentazione schematica dell'energia libera
in funzione delle temperature di trasformazione

2.1.1 La trasformazione martensitica termoelastica

Per poter comprendere meglio gli effetti macroscopici delle leghe a memoria di forma, descritti nel paragrafo 1.2 del primo capitolo, è necessario esaminare con un certo dettaglio la trasformazione martensitica termoelastica.

Nel paragrafo precedente si è evidenziato come, durante il passaggio di fase da austenite a martensite vi è sempre un equilibrio tra la variazione di energia libera chimica, che è favorevole alla trasformazione, e l'energia elastica di distorsione dovuta all'accrescimento dei cristalli di martensite, che contrasta invece l'evoluzione della trasformazione stessa.

Il passaggio dalla fase austenitica alla fase martensitica (*trasformazione diretta*) si può verificare sia a seguito di una diminuzione di temperatura sia a seguito dell'applicazione di una sollecitazione, entrambe favoriscono la nascita e l'accrescimento delle placchette martensitiche. Poiché la trasformazione è termoelastica, ciò comporta che, ad un aumento della temperatura o alla diminuzione della sollecitazione applicata, si abbia una riduzione della grandezza delle placchette; il passaggio dalla fase martensitica alla fase austenitica (*trasformazione inversa*) avviene ripercorrendo in senso contrario lo stesso cammino cristallografico. In altre parole, durante la trasformazione diretta, i cristalli di martensite enucleano all'interno dei grani della fase genitrice austenitica, tuttavia non è vero il contrario, ossia, durante la trasformazione inversa, la fase genitrice austenitica non si riforma enucleando dalla fase martensitica ma dalla inversione della crescita delle placchette martensitiche, che è ottenuta seguendo l'unico cammino cristallografico a disposizione [51]. Dal punto di vista cristallografico la trasformazione da austenite a martensite può essere suddivisa in due parti:

- la ***deformazione di Bain*** (Bain Strain)
- la ***Lattice-Invariant Shear***.

La prima, ossia la deformazione di Bain, riguarda la deformazione del reticolo e comprende tutti i movimenti atomici necessari per produrre la nuova struttura, si assiste perciò ad una serie di movimenti degli atomi che determinano la nuova configurazione cristallina. La seconda, la Lattice-Invariant Shear, serve come accomodamento della struttura cristallina deformata. In figura 14 è schematizzato il processo di nucleazione e geminazione della martensite, che avviene partendo da una struttura austenitica (a) e progredisce verso una struttura completamente martensitica che è illustrata nelle

immagini (b) (c) e (d). Quando l'interfaccia avanza di un piano atomico, ad ogni atomo è richiesto un movimento molto modesto (di rotazione o traslazione) che non comporta nessuna rottura di legame. La struttura martensitica generatasi ha forma e spesso anche volume differente dall'austenite ed è il risultato di tanti piccoli movimenti coordinati che sono detti Bain Strain.

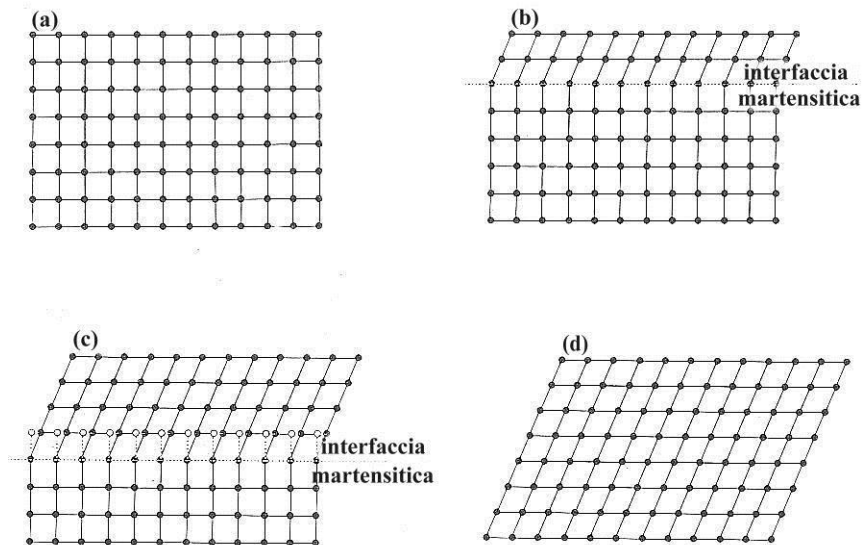


Fig. 14 Rappresentazione schematica della trasformazione austenite - martensite

La martensite ha una struttura cristallina monoclinica distorta, ed è caratterizzata da grande flessibilità e dalla capacità di essere facilmente deformata senza che tuttavia tale deformazione sia permanente.

Partendo dalla fase austenitica, è possibile ottenere due tipologie di martensite:

- la martensite “*twinned*”, in cui gli atomi si dispongono formando la caratteristica struttura a “spina di pesce”;
- la martensite “*detwinned*”, ottenuta dalla martensite *twinned* mettendo in moto i bordi dei geminati mediante l'applicazione di uno sforzo di taglio.

La fase martensitica si forma per geminazione, mediante sforzi di taglio, e durante la formazione avvengono solo rotazioni di legame che non creano difetti irreversibili nel reticolo cristallino. Il bordo di geminato, *twin boundary*, divide due zone simmetriche rispetto al piano del geminato, *mirror plane*, per tale ragione essa viene chiamata anche martensite multivariante, o *twinned*, ovvero speculare rispetto ad un piano ideale tra due celle.

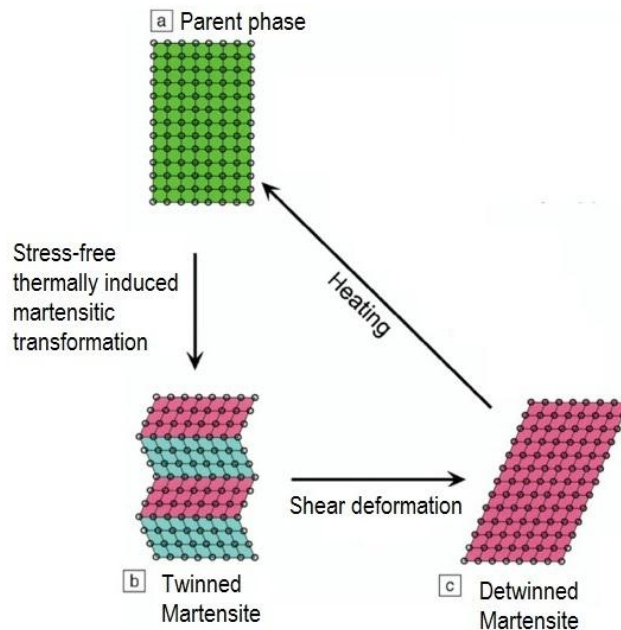


Fig. 15 Passaggio da austenite alle due possibili tipologie di martensite

Sollecitando con uno sforzo di taglio la struttura a *twins* ottenuta, poiché questa è facilmente deformabile si produce la coalescenza delle diverse varianti in una singola variante, il fenomeno prende il nome di *detwinning*, il risultato è un cambiamento di forma macroscopico. La forma monovariante, o *detwinned* può aprirsi e chiudersi come il mantice di una fisarmonica, infatti, quando il materiale viene sollecitato da una forza esterna, invece di rompere i legami cristallografici, dispiega in maniera progressiva i suoi piani reticolari accomodando la deformazione complessiva senza dar luogo ad uno spostamento significativo di atomi. Ciò è reso possibile dal fatto che durante il processo di formazione della forma multivariante, o *twinned* non si creano difetti di slittamento dei piani reticolari.

In figura 15 è riportata una schematizzazione di tale passaggio.

Per effetto della sollecitazione la microstruttura del materiale si dispone secondo una variante preferenziale, quella la cui orientazione è più favorevole nei confronti dello sforzo applicato.

Il meccanismo di degeminazione, *detwinning*, figura 16, permette una notevole deformazione senza slittamento di piani, perciò nella fase martensitica, il materiale

sottoposto a uno sforzo meccanico è in grado di sopportare un alto grado di deformazione senza tuttavia rompere i legami chimici.

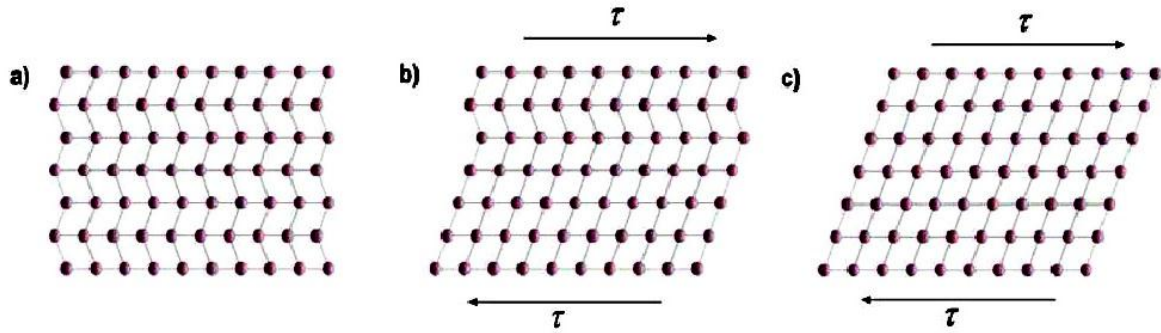


Fig. 16 Meccanismo di degeminazione (detwinning)

2.1.2 La fase martensitica delle leghe Cu-Zn-Al

Le trasformazioni martensitiche delle leghe β sono trasformazioni del secondo ordine o, più esattamente, si possono considerare del primo ordine debole [52]. La struttura della martensite in queste leghe naturalmente non è identica ma può essere considerata cristallograficamente equivalente, cioè ciascuna può essere considerata come trasformazione dell'altra ottenuta da una modificazione della successione dei piani $\{110\}$ della fase β .

La fase β delle leghe Cu-Zn-Al presenta trasformazione martensitica per temperature inferiori a 150 ° C.

Le diverse strutture della martensite sono influenzate dalla composizione della lega e dall'ordinamento della fase genitrice e possono essere distinte dal tipo della loro sequenza d'impilamento e dell'ordine della fase β .

Esistono tre fattori fondamentali che determinano l'esatta struttura cristallina delle diverse sequenze di impilaggio delle martensiti. Questi fattori sono :

- La sequenza di impilamento dei piani;
- L'ordine a lungo raggio della martensite ereditato dall'ordine della fase β ;
- Difetti di impilaggio degli atomi sui piani basali della struttura esagonale della martensite, dovuti a differenze nelle dimensioni degli atomi e al tipo e grado di ordine.

Data la complessità e la varietà del numero di impilaggi che si verificano nelle martensiti delle leghe β , si rende necessario l'uso di una nomenclatura, in cui si riflettono tutti i parametri della trasformazione martensitica. Una sintesi di queste classificazioni è riportata nella tabella di figura 17.

Phase Matrix	Symbol Martensite	Stacking		Sequence Zhdanov	Crystal Struktur report	Structure		crystal system	
		Ramsdell				N	M	N	M
β	α'	3R		(1) ₃	A2	Im3m	O_h^9	cubic	
	β'	9R		(21) ₃	A1	Fm3m		cubic	
	γ'	2H		(11)	A3	R3m		trigonal	
	γ''	4H		(22)		P6 ₃ /mmc P6 ₃ /mmc		hexagonal hexagonal	
β_1	α'_1	6R		(1) ₆	DO ₃	Fm3m	O_h^5	cubic	
	β'_1	7R		(61) ₂		I2/m		monoclinic	
	β''_1	18R ₁		(21) ₆		P2/m		monoclinic	
	β'''_1	18R ₂		(1131) ₃		I2/m		monoclinic	
	γ'_1	18R+ 2H or 3R		(11)		Pnmm		orthorhombic	
	γ''_1	2H (NorM)		(22)		Pnmm		orthorhombic	
β_2	α'_2	3R	(M)	(1) ₃	B2	Pm3m	O_h^1	cubic	
	α''_2	3R	(N)	(1) ₃		P2/m		monoclinic	
	β'_2	9R	(M)	(21) ₃		P4/mmm		tetragonal	
	β''_2	9R	(N)	(21) ₃		P2/m		monoclinic	
	γ'_2	2H (NorM)		(11)		P2/m Pmma		monoclinic	
β_3	α'_3	6R		(1) ₆	L2 ₁	Fm3m	O_h^5	cubic	
	β'_3	18R		(21) ₆		I2/m		monoclinic	
	γ'_3	2H (NorM)		(11)		I2/m Pnmm		monoclinic orthorhombic	

Fig. 17 Parametri caratteristici dei vari tipi di martensite

Ci sono fondamentalmente due tipi di nomenclatura per strutture con ordinamento a lungo raggio che sono la notazione Ramsdel e simbolismo di Zdanov [53]. La nomenclatura attualmente più utilizzata è quella di Ramsdel, ed è la notazione che verrà utilizzata in questa tesi di dottorato.

Secondo la notazione Ramsdel, se assumiamo come esempio di impacchettamento, quello mostrato nella figura 18, possiamo dire che il periodo di impacchettamento lungo l'asse *c* è 18, e la struttura è monoclina, in questo modo tale sequenza di impilamento verrà indicata come M18R. Questa descrizione implica una cella unitaria con un'altezza di 18 piani, in realtà la vera cella unitaria cristallografica è di soli 6 piani [54].

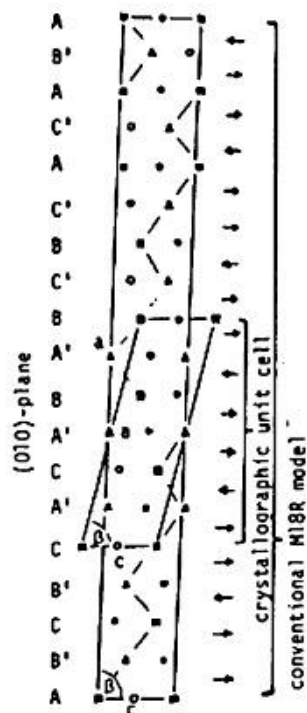


Fig. 18 Struttura cristallografica della martensite M18R

A seconda della composizione della lega o, più precisamente, della concentrazione elettronica per atomo (e/a), si possono osservare tre gruppi di fasi martensitiche. Per le leghe Cu-Zn-Al, che sono simili ai composti Hume Rothery, è possibile quindi prevedere, dalla concentrazione di elettroni per atomo, le fasi presenti in una determinata lega.

La concentrazione di elettroni per atomo (e/a) è il numero medio di elettroni libero per atomo: il rame ne ha 1, lo zinco ne possiede 2 e l'alluminio 3.

Il rapporto (e/a) per una lega Cu-Zn-Al è calcolato con la formula seguente:

$$e/a = \frac{C_{Cu} + 2C_{Zn} + 3C_{Al}}{100} \quad (1)$$

dove C_{Cu} , C_{Zn} , C_{Al} sono le percentuali atomiche dei tre elementi.

Sulla base di quanto detto sopra, conoscendo il rapporto (e/a) si possono individuare i seguenti tipi di martensite:

- Martensite α' - per un rapporto (e/a) < 1,42;
- Martensite β' - per un rapporto $1,42 < (e/a) < 1,5$;
- Martensite γ' - per un rapporto (e/a) > 1,5.

Le Martensiti α' sono martensiti con struttura d'impilamento del tipo cubico a facce centrate con una sequenza di impilamento ABC.

Nel caso in cui la fase genitrice è β_2 (B2 ordinato) si ottiene la cella unitaria mostrata in figura 19a. La fase martensitica corrispondente si chiama α'_2 o **M3R**, il prefisso M modificata, significa che il cristallo ha una leggera distorsione monoclina, quando questa non compare si usa il prefisso N per normale.

Nel caso di una lega con ordinamento L_{21} , otteniamo la cella elementare $\alpha'_{3,0}$ **M6R**, la cella α'_2 (**M3R**) contiene tre piani compatti indicati con A, B e C, mentre la cella α'_3 ne contiene sei A, B, C, A', B', C'. Ciò è dovuto alla molteplicità delle maglie di β_3 che è doppia rispetto a quella di β_2 .

Le Martensiti β' hanno una struttura monoclina figura 19b e figura 19c con una sequenza di impilamento ABCBCACDB.

Secondo l'ordine della fase matrice possiamo avere:

- β'_2 , nota anche come **M9R**, se la fase genitrice è β_2 . Essa è composta dall'impilamento di nove piani compatti.
- β'_3 , nota anche come **M18R**, se la fase genitrice è β_3 . Essa è composta dall'impilamento di diciotto piani compatti.

Le Martensiti γ' presentano una struttura esagonale compatta con una sequenza di impilamento AB ... o ABAC, figura 19d:

- γ'_2 , chiamata anche **M2H** è ottenuta da una fase genitrice β_2 .
- γ'_3 , chiamata anche **M4H** è ottenuta da una fase matrice β_3 .

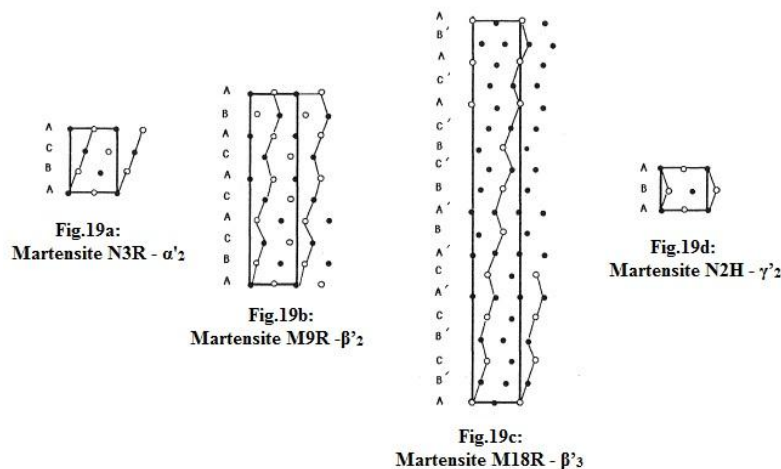


Fig. 19 Celle elementari delle strutture martensitiche N3R, M9R, M18R e N2H

2.1.3 Diagramma di fase delle leghe Cu-Zn-Al

Le leghe Cu-Zn-Al sono ottoni ternari, meglio noti come ottoni all'alluminio. L'aggiunta di un terzo elemento all'ottone, sistema binario Cu-Zn, gli conferisce caratteristiche tecnologiche superiori.

Generalmente per il loro utilizzo come SMA, il diagramma di stato cui si fa fede è quello ternario, ma in prima approssimazione può anche essere utilizzato il diagramma binario rame-zinco, figura 20, bisogna però ricordare che gli elementi, aggiunti alle leghe Cu-Zn per formare Ottoni ternari, modificano in modo diverso l'estensione del campo di esistenza della fase α .

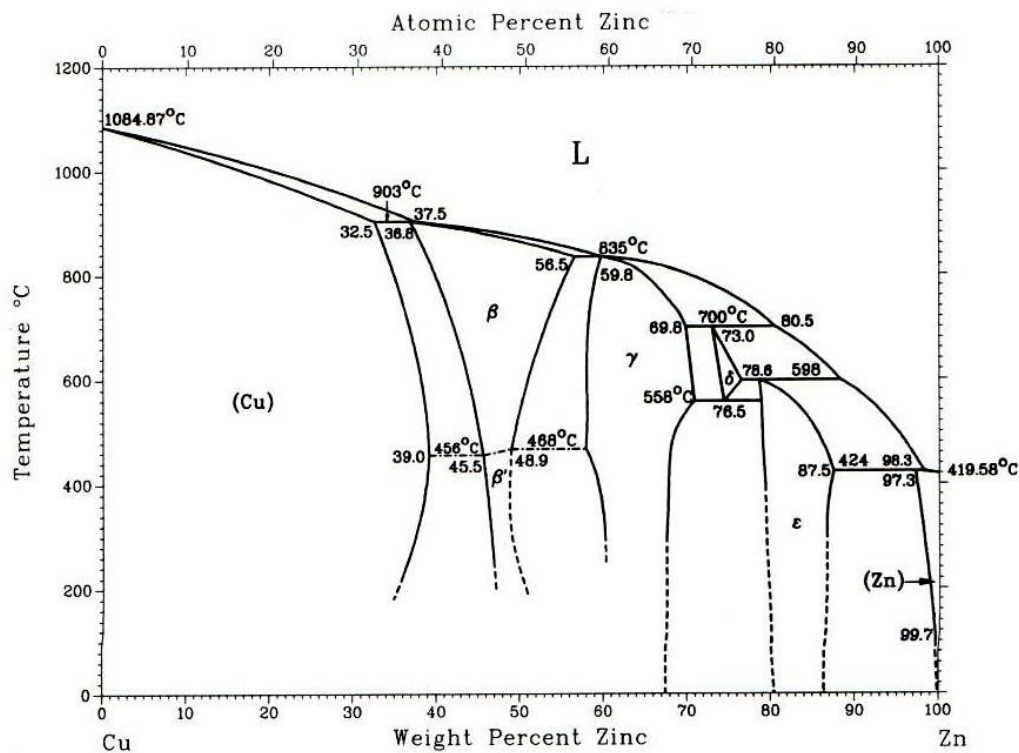


Fig. 20 Diagramma di fase binario rame zinco

La presenza di un terzo elemento in percentuale assegnata viene considerata equivalente, al fine di prevedere la struttura della lega, alla presenza di una percentuale di zinco calcolata con un opportuno coefficiente. Il titolo fittizio di zinco nella lega binaria a uguale struttura è così calcolato [55]:

$$Zn_{eq} = \frac{Zn\% + C \cdot El\%}{Cu\% + Zn\% + C \cdot El\%} \cdot 100 \quad (2)$$

Dove con El % si intende la percentuale in massa dell'elemento aggiunto e con C viene indicato proprio il coefficiente di Guillet dell'elemento, per l'alluminio è $C = 6$.

Facendo riferimento al diagramma binario, l'aggiunta di Al in una lega CuZn30, caratterizzata da una fase α , può modificare il titolo fittizio di Zn in modo tale da ottenere una struttura avente fase β , variando le caratteristiche meccaniche dell'ottone stesso, per tale motivo le leghe ternarie Cu-Zn-Al sono anche note come ottoni β .

Le leghe SMA Cu-Zn-Al contengono tipicamente tenori, in peso, del 19÷30 % di Zn e del 3÷7 % di Al.

Durante il raffreddamento la lega va incontro ad un ordinamento strutturale e si ottiene per una vasta gamma di composizioni la fase β cubica corpo centrato, area annerita nel diagramma ternario di figura 21, il limite del *liquidus* è compreso tra 850 e il 1048°C.

Il campo di esistenza della fase β è circondato dalla fase α avente una struttura cubica a facce centrate e dalla fase γ .

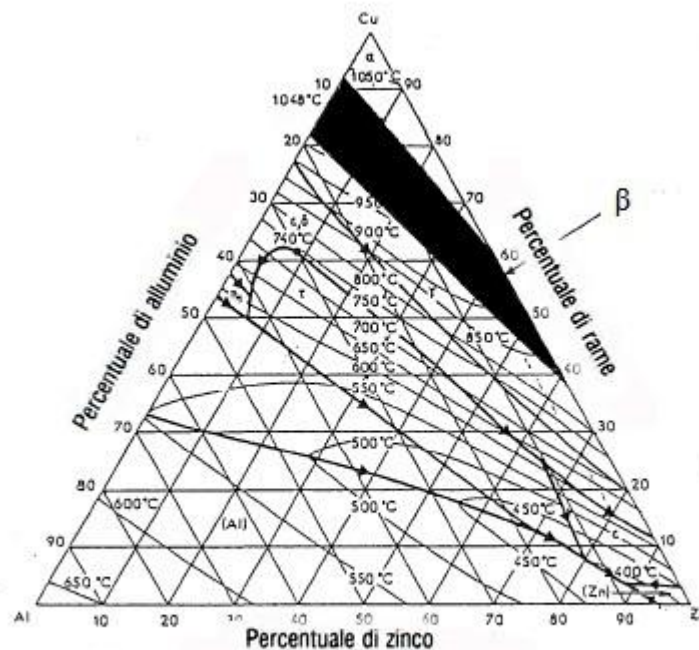


Fig. 21 Diagramma di fase ternario della lega Cu-Zn-Al

Le tre fasi α , β e γ hanno un diverso comportamento meccanico: la fase α è duttile, la fase β è fragile ma è deformabile per una trasformazione martensitica, mentre la fase γ è estremamente fragile e indeformabile.

Man mano che la temperatura si abbassa, il campo di esistenza della fase β gradualmente si restringe e si accorcia, figura 22. A 200 °C, la fase β è limitata a concentrazioni di alluminio molto basse, inferiore al 2% o 3% in peso figura 23.

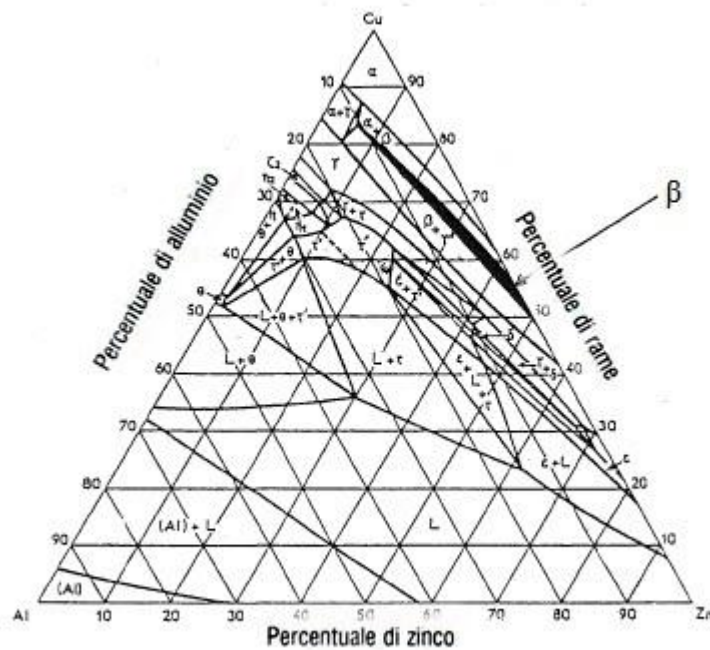


Fig. 22 Sezione isoterma a 550°C del diagramma fase ternario della lega Cu-Zn-Al

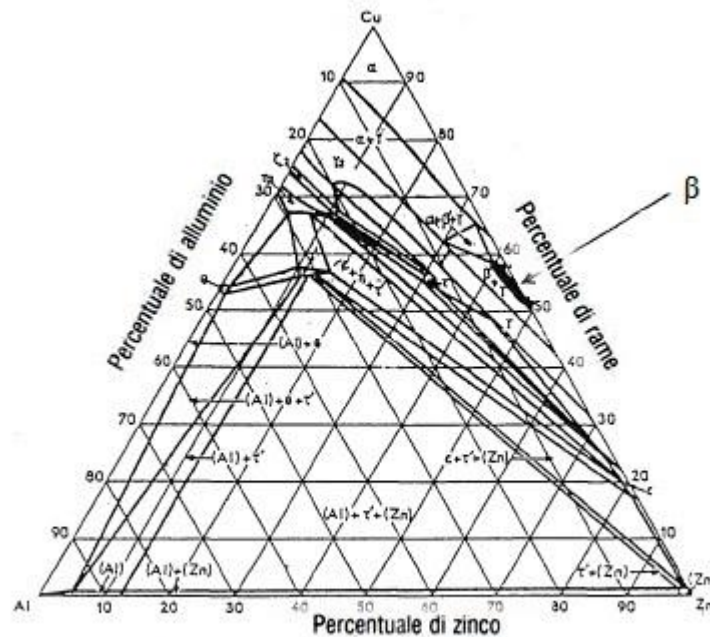


Fig. 23 Sezione isoterma a 200°C del diagramma fase ternario della lega Cu-Zn-Al

La fase β delle leghe a memoria di forma Cu-Zn-Al che presentano la trasformazione martensitica non è stabile a temperatura ambiente, è quindi necessario, per ottenerla, un trattamento termico ad alta temperatura seguita da tempra.

Tale tipo di trattamento può talvolta essere causa di alcuni problemi come precipitati di fasi di equilibrio, o invecchiamento della lega nel tempo.

Le conseguenze di questi problemi possono essere più o meno gravi a seconda della composizione della lega.

I precipitati di fase α si riscontrano spesso in leghe povere di alluminio, tali precipitati influenzano la composizione locale della lega e quindi la temperatura di trasformazione.

Per precipitazioni di piccola entità si ha solo un abbassamento della temperatura di trasformazione a causa dell'arricchimento in Zn della fase genitrice β , ma se la precipitazione continua, può arrivare a bloccare la trasformazione stessa.

Nel caso di una lega ricca di alluminio, precipita la fase γ , tale precipitazione causa sia la variazione della temperatura di trasformazione sia una eccessiva fragilità della lega che deriva dalla fragilità intrinseca della fase γ .

2.1.4 La fase β ordinata

Ad alta temperatura la fase β (cubico corpo centrato) è disordinata con struttura A2, figura 24, ed il suo gruppo spaziale è $Im\bar{3}m$.

Con l'abbassarsi della temperatura si possono formare due tipi di ordinamento a lungo raggio:

- la struttura B2 che è un super reticolo del tipo (CsCl) che è formato da una reazione di ordinamento tra coppie di vicini più prossimi, (nn, nearest-neighbor ordering)
- la struttura L_{21} che è un super reticolo del tipo (Cu_2MnAl) ad ordinamento ancora maggiore (nnn, next-nearest-neighbor ordering) [56]. La tendenza all'ordinamento esiste per tutte le composizioni, ma la temperatura critica di ordinamento e la probabilità di occupazione dei diversi sottoreticoli da parte di ogni elemento, dipende dalla composizione lega.

Generalmente con P_{Cu} , P_{Zn} , P_{Al} si indicano le probabilità di occupazione dei sottoreticoli di Cu, Zn o Al, che sono state calcolate da Rapacioli e Ahlers [57], mentre con C_{Cu} , C_{Zn} , C_{Al} si indicano le concentrazioni atomiche di Cu, Zn e Al nella lega.

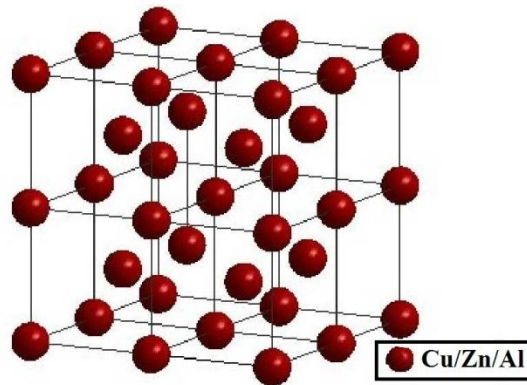


Fig. 24 Struttura disordinata (A2)

Alla temperatura di 500-600°C la fase β assume una disposizione ordinata di tipo B2, il cui gruppo spaziale $Pm\bar{3}m$, figura 24, ed il sito atomico centrale del reticolo cubico corpo centrato è occupato principalmente da zinco o alluminio.

Ci sono pertanto due sottoreicoli di atomi, gli atomi di rame nel sottoreicolo (I) e gli atomi di Zn o Al nel sottoreicolo (II).

Il cristallo B2 delle leghe Cu-Zn-Al è rappresentato da un reticolo cubico semplice con lo stesso parametro reticolare del reticolo cubico corpo centrato della fase disordinata β .

Il modello di base è costituito da:

- 1 atomo di Cu nel sito (0, 0, 0) con probabilità
 $P_{Cu}=1; P_{Zn}=P_{Al}=0$
- 1 atomo di Zn o Al nel sito (1/2, 1/2, 1/2) con probabilità
 $P_{Cu}=2C_{Cu}-1; P_{Zn}=2C_{Zn}; P_{Al}=2C_{Al}$

Le probabilità indicano quindi che inizialmente il rame riempie il primo sottoreicolo e in seguito l'eccesso di rame è posto sul secondo sottoreicolo.

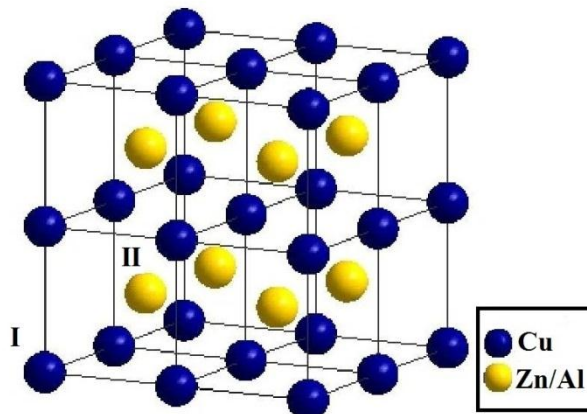


Fig. 25 Struttura ordinata (B2) tipo CsCl

Quando la lega si trova a temperatura inferiore a 200-400°C, la fase β si ordina con struttura L_{21} il cui gruppo spaziale è F23.

La cella unitaria del reticolo diventa una cella quadrupla della cella B2, figura 25, si ottengono così quattro sottoreicoli.

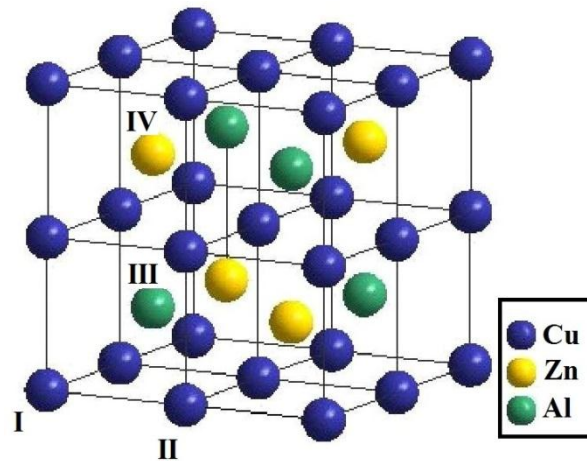


Fig. 26 Struttura ordinata (L_{21}) tipo Cu_2MnAl

Il cristallo L_{21} è descritto da un reticolo cubico a facce centrate, figura 26, avente come modello di base:

- 1 atomo di Cu nel sito (0,0,0) indicato da (I) con probabilità
 $P_{\text{Cu}}=1; P_{\text{Zn}}=P_{\text{Al}}=0$
- 1 atomo di Cu nel sito (1/2,0,0) indicato da (II) con probabilità
 $P_{\text{Cu}}=1; P_{\text{Zn}}=P_{\text{Al}}=0$
- 1 atomo di Zn nel sito (1/4, 1/4, 1/4) indicato da (III) con probabilità
 $P_{\text{Cu}}=4C_{\text{Cu}}-2; P_{\text{Zn}}=1- P_{\text{Cu}}; P_{\text{Al}}=0;$
- 1 atomo di Al nel sito (3/4, 1/4, 1/4) indicato da (IV) con probabilità
 $P_{\text{Cu}}=0; P_{\text{Zn}}=1- P_{\text{Al}}; P_{\text{Al}}=4C_{\text{Al}}$

In questo caso, le probabilità indicano che gli atomi di rame in eccesso sono tutti situati sul terzo sottoreticolo e gli atomi di zinco lo completano, il quarto sottoreticolo è occupato dai restanti atomi di zinco e da tutti gli atomi di alluminio.

Se la temperatura è vicina alla temperatura di ordinamento, si osservano degli spostamenti da questo ordine, infatti le probabilità danno solo la migliore configurazione per la messa in ordine per una data composizione.

Le temperature critiche di ordinamento per le strutture B2 e L_{21} sono state calcolate, da Singh e Murakami, [58], e misurate, da Rapacioli e Ahlers [59], a seconda della composizione della lega.

Tuttavia non esiste uno studio completo sul diagramma della fase β metastabile che indichi chiaramente il suo campo di esistenza per le transizioni di ordine.

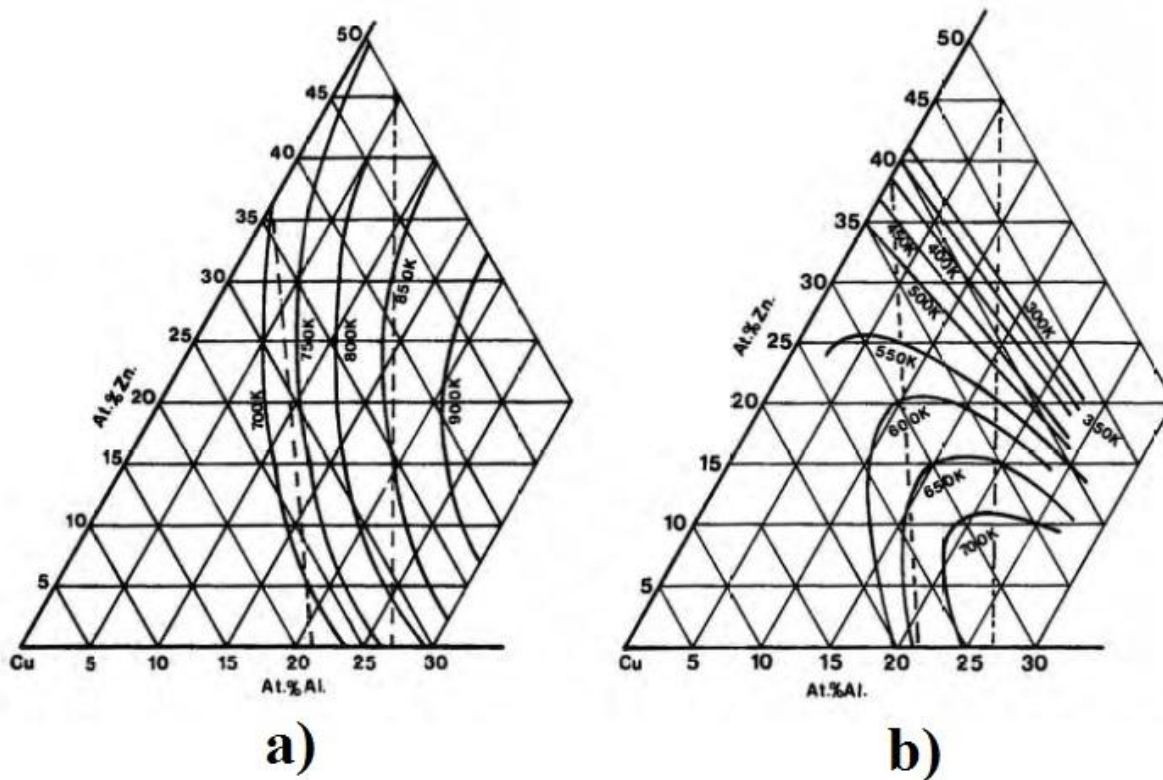


Fig. 27 Temperature critiche di ordinamento: a) per la struttura B₂; b) per la struttura L₂₁

2.1.5 La transizione d'ordine

Il cambiamento nella struttura cristallina dovuto alle transizioni d'ordine è accompagnato da una riduzione della simmetria del cristallo. Partendo da un cristallo disordinato, ci sono diversi modi per ottenerne uno ordinato.

Si parla di *ordine a corto raggio* quando abbassando la temperatura si assiste ad un riposizionamento locale degli atomi, che si riconfigurano l'uno rispetto all'altro per effetto della riduzione di entropia. La struttura cristallina della lega rimane invariata, ma più la temperatura diminuisce maggiore è il numero di atomi che si coordinano in modo ordinato. In questo processo la probabilità di occupazione di un sito atomico da parte di un atomo A o B, dipende dalla probabilità di trovarsi più o meno distante da un particolare atomo.

La *transizione d'ordine a lungo raggio* si verifica in quei casi nei quali, a seconda della natura degli elementi di lega e della composizione, ad una certa temperatura (detta temperatura critica di ordinamento T_0), la tendenza all'ordinamento provoca il riposizionamento "globale" degli atomi della lega. A questa temperatura gli atomi si dispongono l'uno rispetto all'altro, su larga scala, in modo cooperativo. Dopo la messa in ordine a lungo raggio, gli effetti della entropia di configurazione si manifestano come fluttuazioni locali dell'ordine atomico. Queste fluttuazioni locali (ordinamento parziale a lungo raggio) diminuiscono con la temperatura. Il grado di ordine a lungo raggio aumenta quando la temperatura si abbassa. Le transizioni di ordine a lungo raggio possono essere di prima o seconda specie. Nel caso di una transizione della prima specie, la lega si ordina repentinamente alla temperatura T_0 , ed esiste una interfaccia netta tra la fase ordinata e la fase disordinata. È necessaria una fase di nucleazione e quindi si può osservare una isteresi tra la transizione disordine-ordine al raffreddamento, e la transizione ordine-disordine al riscaldamento.

Nel caso di una transizione della seconda specie, osserviamo, a partire da T_0 , una continua evoluzione dell'ordine a lungo raggio tra il cristallo disordinato e il cristallo ordinato. Il perfetto ordinamento a lungo raggio si ottiene solo per particolari composizioni chiamate composizioni stechiometriche. Per queste composizioni, la transizione d'ordine avviene in maniera omogenea su tutta la lega. Una transizione d'ordine omogenea può essere di prima o seconda specie. Se la composizione della lega non è stechiometrica, la temperatura T_0 di ordinamento è inferiore e la transizione può



essere eterogenea. In questo caso, solo una parte della lega, risulta ordinata e questa risulta costituita da due fasi di diversa composizione chimica, una ordinata e l'altra disordinata. La cinetica delle transizioni dipende dalla diffusione atomica, tanto che i cambiamenti d'ordine alle basse temperature possono essere bloccati o rallentati in maniera significativa dalla mancanza di diffusione atomica.

Nel caso di transizioni della seconda specie, l'ordinamento della lega richiede solo inversioni di coppie di atomi. E' necessaria perciò solo una diffusione a corto raggio. Anche le transizioni della prima specie, omogenee, richiedono la diffusione a corto raggio.

Il caso di transizioni della prima specie, eterogenee, è più complesso ed è necessaria una diffusione a lungo raggio.

Qualsiasi transizione d'ordine, sia di prima sia di seconda specie, omogenea o eterogenea, dipende dal trattamento termico della lega. Le leghe con una transizione d'ordine della seconda specie, omogenea, sono meno sensibili delle altre ai trattamenti termici, sia per la mancanza della fase di nucleazione sia per la bassa diffusione che questa transizione richiede. Nel caso di una transizione d'ordine del primo tipo, sono necessari due passaggi: la nucleazione e la crescita dei cluster ordinati. Se il raffreddamento della lega è sufficientemente rapido, questi due passaggi possono essere inesistenti oppure solo parziali.

Si può trattenere tramite la tempra almeno una porzione della struttura disordinata presente ad elevata temperatura. In questi casi una ricottura della lega ad una temperatura, sufficientemente elevata da permettere la diffusione atomica, ma inferiore alla temperatura critica di ordinamento T_0 , consente la transizione della lega allo stato ordinato. La cinetica delle transizioni d'ordine eterogenee è più lenta, in alcuni casi si può ottenere una lega completamente disordinata anche al di sotto di T_0 . Un rinvenimento a temperatura inferiore a T_0 permette di avere una lega con uno stato che si avvicinerà all'equilibrio.

2.1.6 Temperatura della fase martensitica e influenza della composizione e dell'ordinamento

Alhers et al. [57] hanno studiato nelle Cu-Zn-Al l'influenza dello stato d'ordine sulla trasformazione martensitica. Questa influenza è dimostrata dalla curva di figura 28 che rappresenta la variazione di temperatura M_s in funzione della variazione di resistività elettrica della lega a 77 K.

Infatti, anche se la legge relativa alla resistività della lega allo stato ordinato non è completamente nota, è noto che nelle Cu-Zn-Al (questo non è il caso di tutte le leghe) la resistività elettrica aumenta con il disordine, [57], [59], pertanto possiamo dedurre che il maggiore stato di disordine aumenta la temperatura di trasformazione.

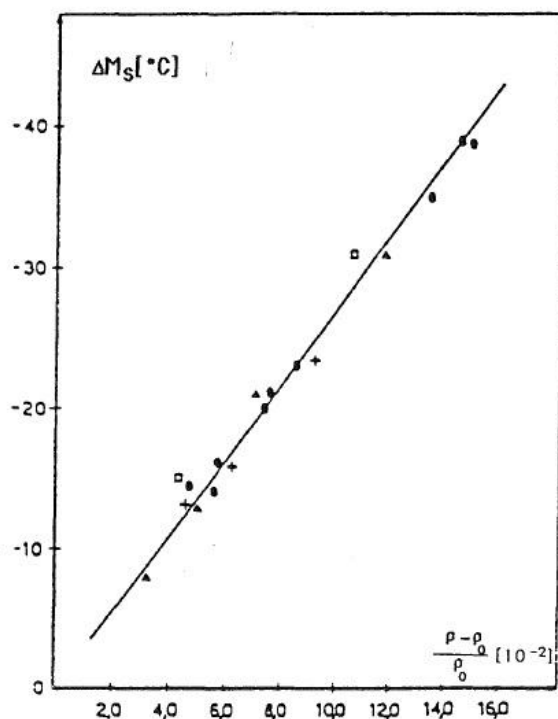


Fig. 28 Variazione di M_s in funzione della resistività elettrica in diverse leghe Cu-Zn-Al di stessa composizione

Vari studi sull'influenza della composizione di una lega di Cu-Zn-Al sulla temperatura di trasformazione martensitica hanno mostrato che un cambiamento nella concentrazione atomica dell'1% di zinco produce uno spostamento di 70 K mentre un cambiamento nella concentrazione atomica dell'1% di alluminio porta ad una differenza di circa 100 K. [60]. La gamma di composizioni per ottenere una data temperatura di trasformazione

martensitica è molto grande. Si può selezionare la composizione della lega secondo le linee indicate nel diagramma ternario della lega Cu-Zn-Al, figura 29. Una linea indica le composizioni che danno la stessa temperatura di trasformazione. La scelta della composizione della lega è determinata anche dal processo di fabbricazione scelto per l'elemento di lega a memoria di forma.

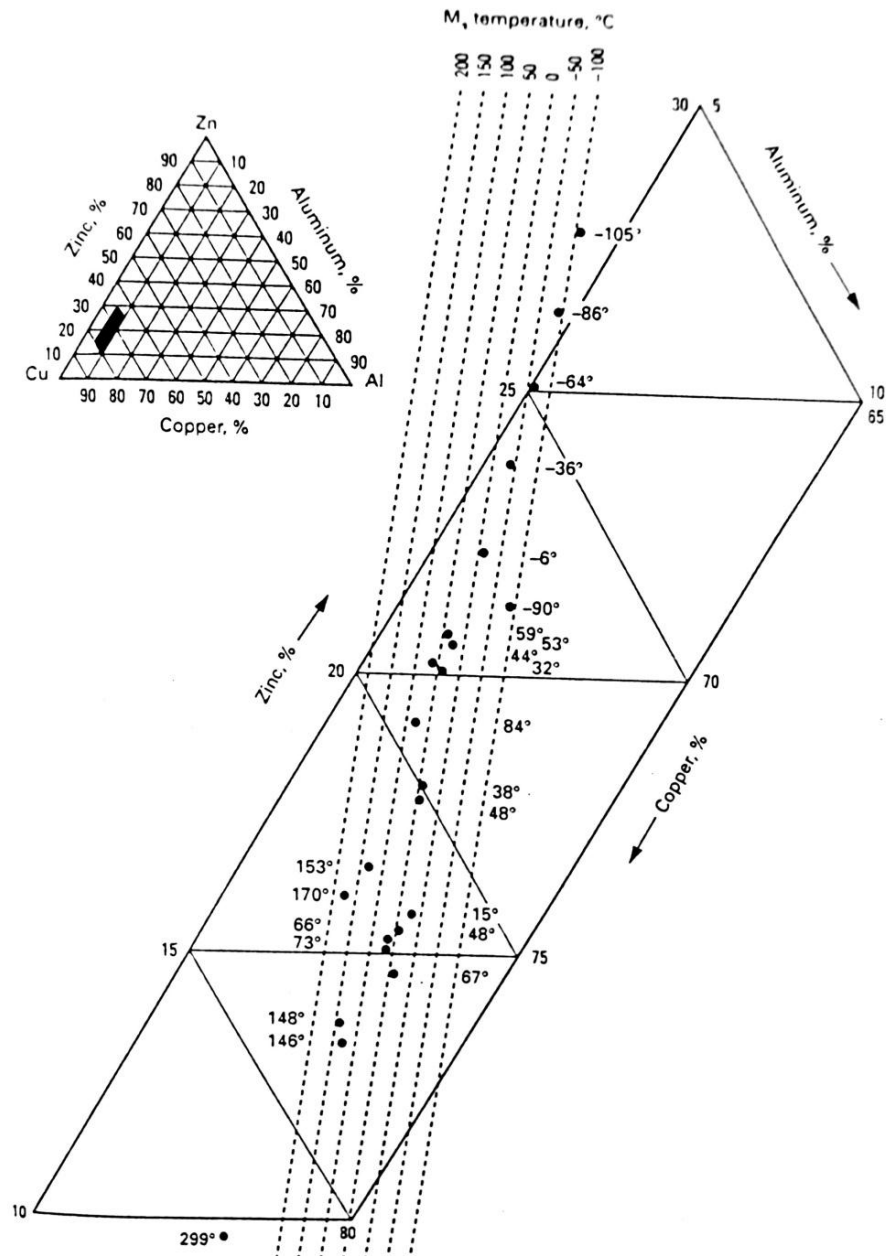


Fig. 29 Temperature di trasformazione Ms in funzione della composizione della lega Cu-Zn-Al

2.2 Varianti martensitiche e martensite auto-accomodante

Le varianti di martensite sono i diversi orientamenti, che adotta la martensite, durante la trasformazione dalla fase cristallina β . In altre parole, le martensiti con differenti indici di piani invariati sono chiamate varianti martensitiche.

In base alla teoria fenomenologica della trasformazione martensitica, da questa si possono formare 24 piani di habitus che sono situati attorno ai piani $\{110\}$ della fase β .

Esistono infatti sei piani di scorrimento del tutto equivalenti $\{110\}$, della fase beta, che sono i piani basali della martensite, ognuno di questi possiede inoltre direzioni di scorrimento $\langle 111 \rangle$. Tutti questi sistemi di scorrimento possono partecipare in contemporanea allo spostamento collettivo degli atomi, caratteristico della trasformazione considerata. In particolare esistono quattro piani di scorrimento per ciascun piano $\{110\}$, che vanno a formare 24 sistemi di scorrimento complessivi. Questi collegano la iniziale struttura di tipo β alla struttura finale martensitica.

Nella figura 30 viene mostrato l'insieme delle quattro varianti martensitiche dette *auto-accomodanti*, che si originano dall'unico piano $\{110\}$.

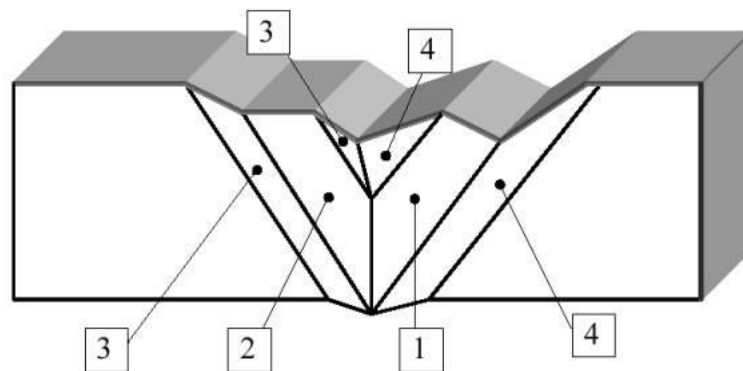


Fig. 30 Varianti martensitiche auto-accomodanti

Consideriamo, come esempio, la trasformazione corrispondente al passaggio da una fase austenitica, a simmetria cubica, ad una fase martensitica con simmetria tetragonale, come mostrato schematicamente in figura 31, dalla quale si nota che la simmetria della fase martensitica è inferiore a quella della fase austenitica.

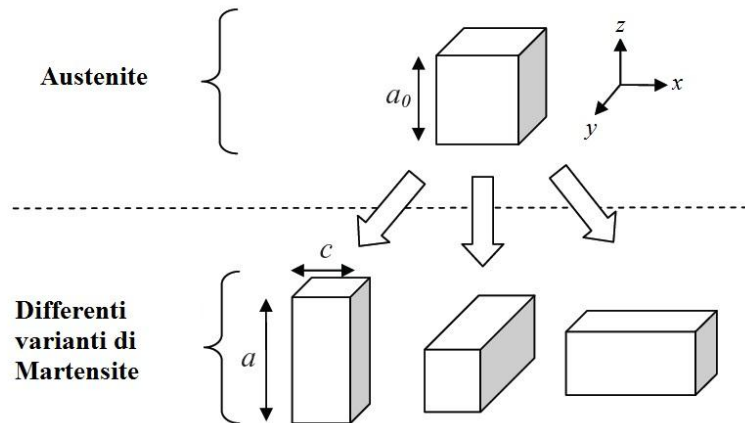


Fig. 31 Schematizzazione di una trasformazione cubico-tetragonale

Se si osserva, infatti, la martensite a sinistra si nota che questa, a differenza dell'austenite, non è invariante sotto l'azione di una rotazione di 90° attorno all'asse x o attorno all'asse y . Questa perdita di simmetria determina l'esistenza di altre varianti martensitiche, anch'esse mostrate in figura 31.

Per le leghe a base di rame i gruppi di varianti auto-accomodanti comprendono quattro varianti, mentre per leghe Ni-Ti vi sono soli tre varianti auto-accomodanti. In figura 32 è mostrata a titolo di esempio una micrografia al SEM della martensite 7R auto-accomodata nella quale si individuano quattro varianti del piano di habitus.

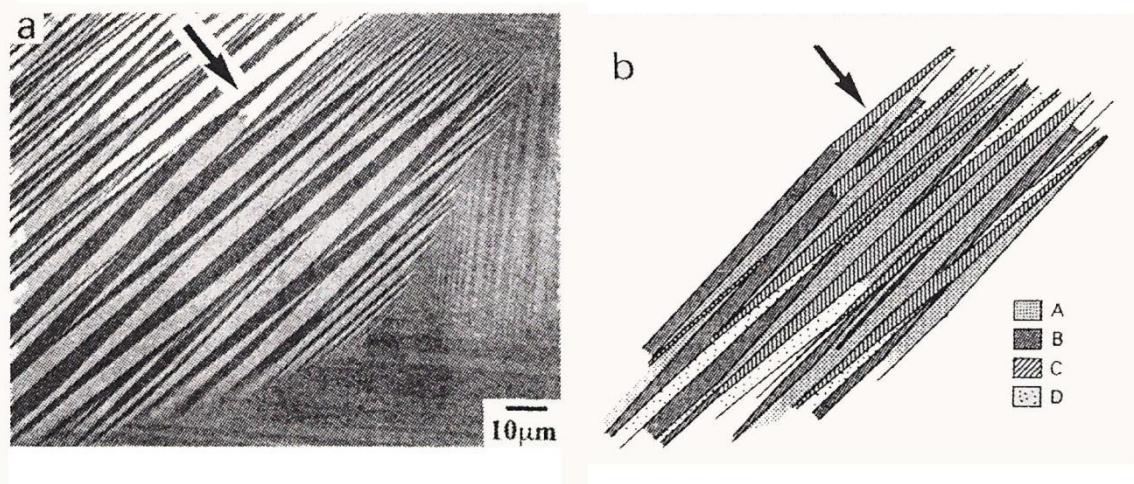


Fig. 32 a) Micrografia al SEM della martensite auto-accomodante 7R (14M),
b) 4 varianti del piano di habitus (A,B,C,D)



La molteplicità della martensiti permette al materiale di sviluppare una miscela di varianti minimizzando le sollecitazioni meccaniche, è necessario però fare una chiara distinzione tra martensite termica, o spontanea, e martensite indotta da stress.

Per la formazione della martensite termica, le 24 varianti sono equiprobabili perché hanno tutte la stessa energia e stabilità. Il costo energetico di ogni variante è, quindi, identico [61] e porta alla nascita di strutture auto-accomodanti [62], costituite da un insieme di varianti separate dalle interfacce che permette al sistema di rimanere libero da stress.

Per la formazione di martensite indotta da stress, invece, si è osservato che alcune varianti crescono a scapito di altre, fornendo così una particolare deformazione macroscopica.

Le varianti che si formano sono quelle che riescono ad accogliere meglio la deformazione che si verifica nel cristallo a causa della tensione applicata.

Man mano che la tensione viene applicata queste varianti crescono le une rispetto alle altre tendendo a raggiungere idealmente un monocristallo martensitico che formi una sola variante.

2.3 Trasformazione martensite-martensite

In certe condizioni di sollecitazione applicata e temperatura, possono aver luogo delle trasformazioni *martensite-martensite*. Quando viene applicata una tensione in una lega a memoria di forma in stato martensitico alla temperatura $T < M_f$ si assiste ad un riorientamento delle piastre di martensite indotta termicamente o alla crescita di varianti martensitiche che sono quelle aventi una stabilità termodinamica superiore alle altre varianti. Le varie martensiti hanno struttura *a lungo periodo* con il piano basale identico: si tratta cioè di strutture la cui unica differenza è l'ordine di successione dei piani.

In figura 33 è mostrato un diagramma nel quale la tensione critica è in funzione della temperatura per diverse trasformazioni in atto. Tra parentesi sono indicate le fasi metastabili che si formano quando non è possibile la trasformazione tra fasi stabili. Ad esempio, non c'è via diretta tra β_1 e α'_1 in condizione di deformazione a piano invariante, ma la trasformazione è possibile secondo la via $\beta_1-\beta'_1-\alpha'_1$.

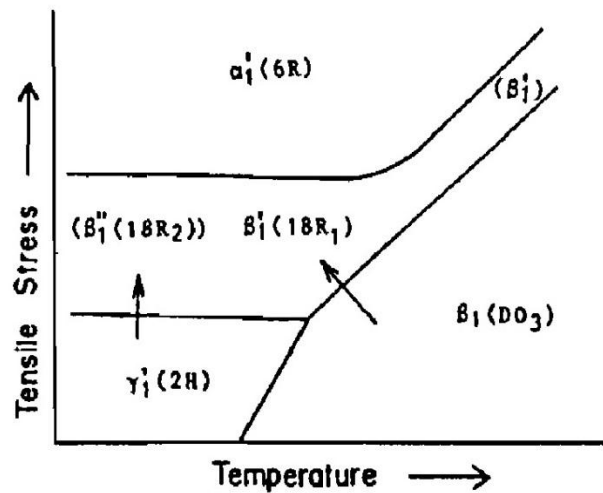


Fig. 33 Diagramma di fase schematico in funzione della temperatura e della tensione per una lega Cu-Al-Ni

Una spiegazione termodinamica per descrivere queste trasformazioni è stata proposta da Mellor [63]. Si include la tensione come variabile di stato nell'equazione (3) che descrive la termodinamica della trasformazione

$$dG^* = VdP - SdT - ldF \quad (3)$$

dove G^* è l'energia libera di Gibbs che incorpora l'effetto di tensione, V è il volume, P la pressione, l la lunghezza ed F è la forza. A temperatura e pressione costante equazione (3) si riduce a:

$$dG^* = -l dF \quad (4)$$

L'integrazione della (4) permette di ottenere il valore di energia libera in funzione della tensione a temperatura e pressione costante.

$$G^*(F) = G^*(0) - l_0 F \quad (5)$$

Questa espressione mostra che l'energia libera diminuisce linearmente con l'aumentare tensione, e diminuisce più rapidamente quando " l " viene ingrandita a causa della tensione. Per tale motivo cresceranno quelle varianti di martensite che all'aumentare della tensione, si allargano come conseguenza della tensione applicata. La crescita di queste varianti si verificherà a spese di quelle che, a causa della tensione applicata, si restringono. Il fenomeno è evidenziato dall'andamento delle curve di energia libera in funzione della sollecitazione applicata in figura 34, queste spiegano immediatamente la stabilità relativa delle diverse fasi.

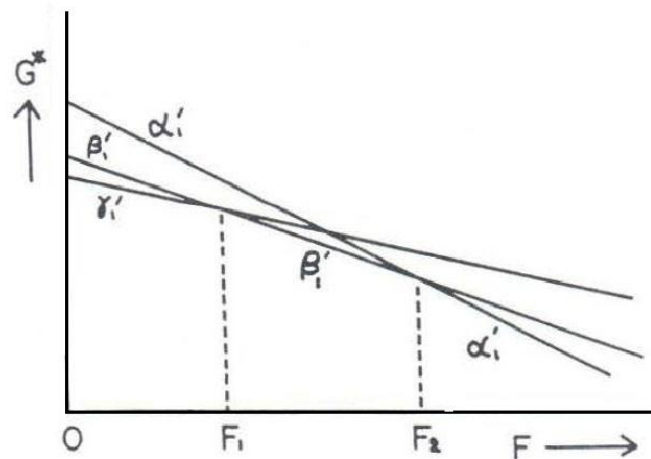


Fig. 34 Rappresentazione schematica dell'energia libera G^* in funzione della sollecitazione F per le fasi γ'_1 , β'_1 e α'_1 nella lega Cu-Zn-Al.

2.4 Martensite indotta da stress

Quando la tensione è applicata ad una lega a memoria di forma in fase β , ad una temperatura $T > A_f$, si ha la formazione di una variante di martensite.

Delle 24 possibili varianti di martensite la formazione di una variante specifica, mediante l'applicazione di una tensione, dipende dalla modalità con la quale la componente di taglio interagisce con la tensione applicata.

La componente di taglio della tensione applicata nella direzione della deformazione su un piano di habitus è data dall'equazione:

$$\gamma = \sigma \sin \chi \cos \lambda \quad (6)$$

dove χ è l'angolo tra il piano di habitus e l'asse della tensione, e λ è l'angolo tra la direzione della componente di taglio e l'asse della tensione. Il termine $\sin \chi \cos \lambda$ è chiamato fattore di Schmid.

Quando viene applicata una tensione sul materiale, la componente di taglio della variante con il più alto fattore Schmid raggiunge il valore di taglio critico prima del resto delle altre varianti. Questa variante, all'aumentare della tensione, crescerà.

Le varianti che si formeranno saranno quelle che, una volta applicata la tensione, accumulano meglio la deformazione, o in altre parole quelle che subiscono una maggiore deformazione nella direzione della tensione applicata.

In generale, l'applicazione di una tensione cambia la temperatura martensitica di trasformazione. La sollecitazione può essere idrostatica o monoassiale. Nel caso particolare delle leghe a memoria di forma in cui la variazione di volume tra la fase genitrice e la martensite è bassa ($\Delta V/V = 0,08\%$), la tensione monoassiale ha un effetto significativamente maggiore rispetto alla sollecitazione idrostatica. C'è un aumento lineare della temperatura M_s in funzione della sollecitazione applicata, figura 35. La pendenza di questo aumento è una caratteristica della trasformazione. Per le leghe Cu-Zn-Al, si osserva un aumento della temperatura di trasformazione di 1K ad un aumento del carico di 2 MPa.

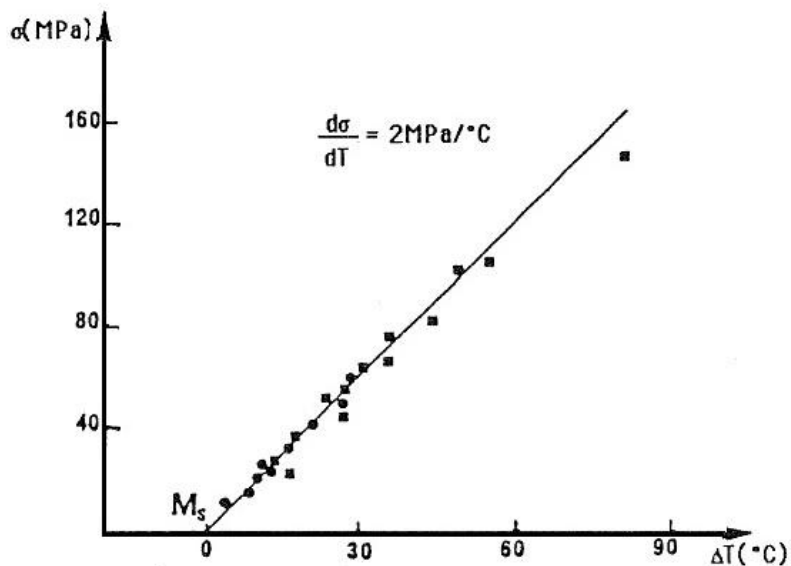


Fig. 35 Influenza della tensione sulla differenza di temperatura ΔT di inizio trasformazione martensitica.

La trasformazione martensitica indotta da stress dipende fortemente dalla temperatura, dall'orientamento del cristallo, oltre che dalle condizioni di carico ciclico e dallo stato di tensione. In figura 36, è mostrata per la lega Cu-Zn-Al l'evoluzione delle curve sforzo-deformazione in funzione della temperatura [64].

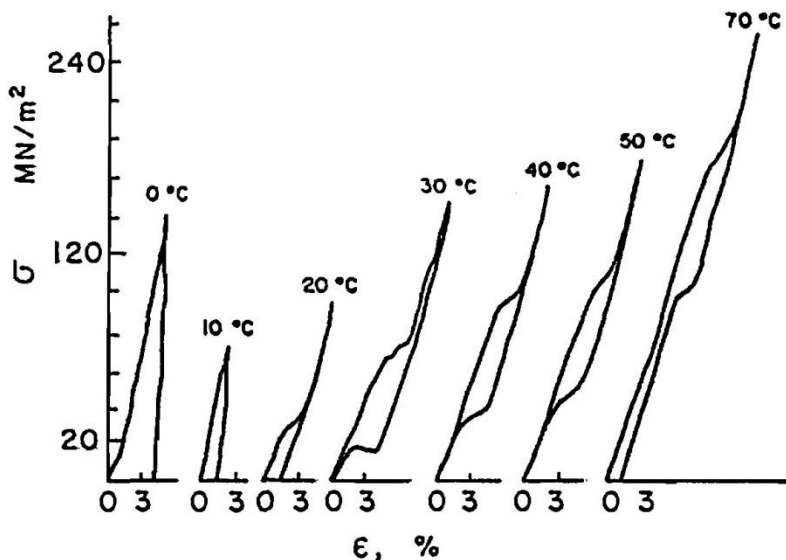


Fig. 36 Curve tensione-deformazione in funzione della temperatura per una lega Cu-Zn-Al

Ci sono diversi studi che mostrano, nelle leghe a memoria di forma, una relazione lineare tra tensione e temperatura usando una equazione di Claussius-Clapeyron modificata [65], [66].

Per analizzare l'effetto dello stress sulla trasformazione martensitica si può considerare l'equazione di Claussius-Clapeyron modificata:

$$d\sigma/dT = -\Delta S/\varepsilon = -\Delta H^*/\varepsilon T \quad (7)$$

dove σ è una tensione uniassiale, ε è la deformazione della trasformazione, T è la temperatura, ΔS è l'entropia per unità di volume della trasformazione e ΔH^* è l'entalpia per unità di volume della trasformazione.

Questa equazione giustifica il motivo per cui la tensione critica di trasformazione aumenta con l'aumentare della temperatura. La fase beta è stabilizzata quando la temperatura aumenta, per cui, la tensione richiesta per far enucleare la martensite aumenterà all'aumentare della temperatura.

In aggiunta alle temperature caratteristiche (M_s , M_f , A_s , A_f), esiste un'altra temperatura caratteristica chiamata M_d che è la temperatura alla quale la tensione richiesta, per indurre martensite nel materiale, è maggiore della sollecitazione richiesta per romperlo.

Durante una prova meccanica, per esempio di trazione, si osserva inizialmente un comportamento elastico, poi a partire da una tensione critica denominata σ_{Ms} , il comportamento della lega diventa non lineare.

Come si può vedere in figura 37, è sufficiente un piccolo aumento della tensione per far allungare notevolmente il materiale.

Questa modifica del comportamento meccanico è dovuta alla formazione di martensite indotta da una sollecitazione σ maggiore della tensione critica di trasformazione austenite-martensite. La deformazione della lega continua fino a quando tutto il materiale è trasformato in martensite

Analogamente al caso della trasformazione indotta termicamente, nella quale esiste una temperatura di inizio e una di fine trasformazione, anche nel caso della martensite indotta da stress esiste una tensione di inizio trasformazione σ_{Ms} , e una di fine trasformazione

σ_{Mf} .

Se la tensione viene scaricata ad un livello inferiore alla soglia di plasticità σ_E , la deformazione diminuisce e torna a zero. Il comportamento della lega è quindi pseudoelastico, infatti, la trasformazione martensitica inversa avviene con una certa isteresi, per cui la curva di scarico non segue la curva di carico. Nella trasformazione inversa le tensioni di inizio e fine sono: σ_{As} e σ_{Af}

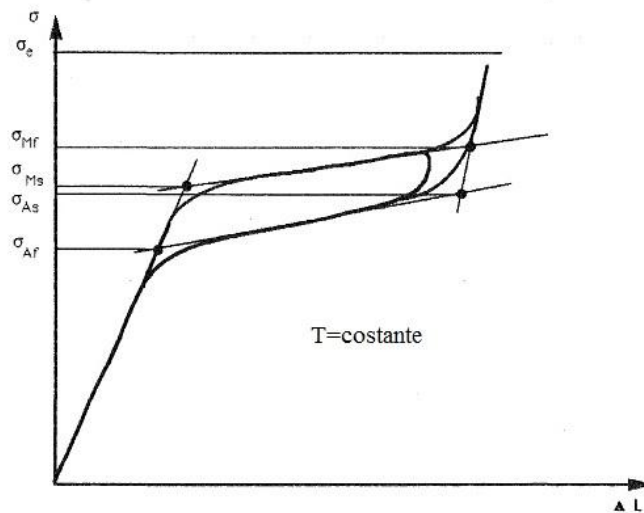


Fig. 37 Comportamento a trazione della fase austenitica

Ken Gall et al.[67] hanno dimostrato che per una lega Cu-Zn-Al policristallina il comportamento monotono sforzo-deformazione a temperatura costante $T > M_s$ e $M_s < T < M_d$ dipende dal tipo di tensione applicata.

La tensione richiesta per produrre una deflessione macroscopicamente rilevabile è superiore del 34% in compressione pura, rispetto alla tensione pura.

Altri tipi di test triassiali producono curve sforzo-deformazione simili a quelle ottenute per trazione pura e compressione pura, come mostrato nella figura 38. Una lega a memoria di forma mostra la pseudoelasticità quando è deformata, in un intervallo di temperatura in cui si forma martensite termoelastica, applicando una certa tensione. La deformazione scompare spontaneamente, e la lega ritorna alla fase iniziale, quando la tensione viene rimossa. Pertanto, la deformazione prodotta è pienamente recuperabile. Le deformazioni ottenute e recuperabili sono molto più elevate rispetto a quelle ottenibili con materiali tradizionali.

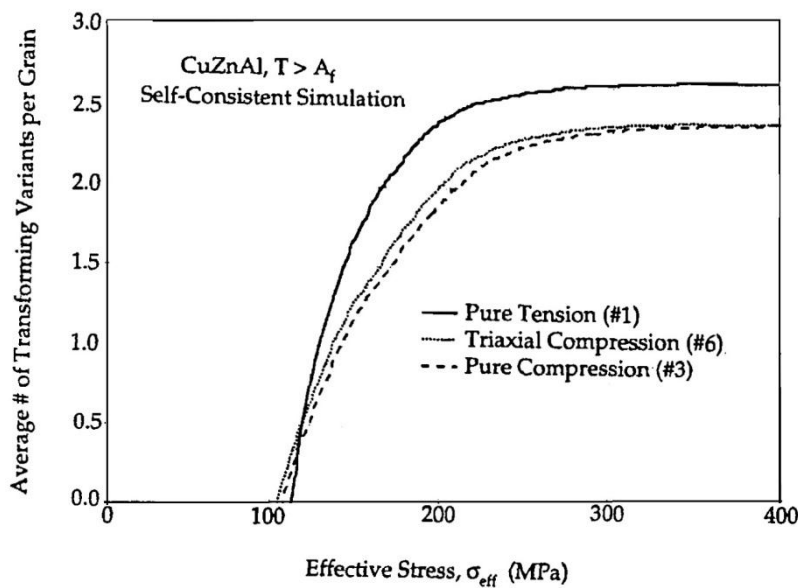


Fig.38 Rappresentazione del numero medio di varianti martensitiche attive in funzione della tensione applicata in un lega Cu-Zn-Al a memoria di forma

La forma di un ciclo pseudoelasticità a temperatura costante, dipende da quest'ultima. Quando la temperatura di prova è vicina a M_s , la parte puramente elastica è bassa perché la sollecitazione necessaria per la formazione di martensite è bassa, se la temperatura di prova aumenta, la tensione critica aumenta. Tuttavia c'è un limite corrispondente al limite elastico dell'austenite. Il diagramma σ/T della figura 39 è un diagramma di fase. Esso indica quale è la fase nella quale si trova la lega seguendo la sua temperatura, il suo stato di tensione, ed il percorso effettuato, infatti lo stato della lega non è noto se la sua temperatura è compresa tra A_s e M_f :

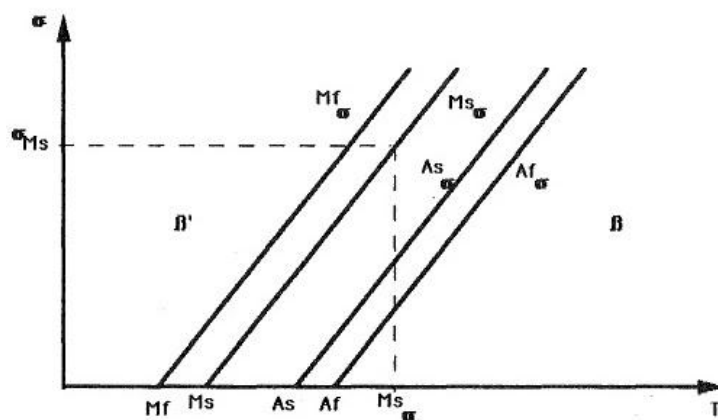


Fig.39 Diagramma di esistenza delle fasi β e β' in funzione della temperatura e della tensione



2.5 Aspetto energetico della trasformazione martensitica

In una trasformazione martensitica termoelastica la fase genitrice e la martensite sono in ogni momento, almeno in prima approssimazione, in equilibrio. Per caratterizzare i parametri che influenzano la trasformazione martensitica, nel modello termodinamico, sono necessari quattro termini energetici.

1. Un termine di *energia Chimica*, (ΔG_c), che è il motore della trasformazione e deriva dalla relativa stabilità della fase genitrice e dalla fase martensitica.
2. Un termine di *energia elastica*, (ΔG_e), che tiene conto delle sollecitazioni di taglio introdotte dalla trasformazione, poiché queste provocano interazioni elastiche tra la fase matrice e le diverse piastre di martensite
3. Un termine di *energia di creazione d'interfaccia*, (ΔG_s), poiché esiste una interfaccia netta tra austenite e martensite.
4. Un termine di *energia di dissipazione*, (ΔG_{nc}), che tiene conto del fatto che il movimento dell'interfaccia, con il quale avviene la crescita della martensite, è ostacolato dalle interazioni con i difetti del cristallo.

La figura 40 mostra le curve di energia libera per la fase β e per la martensite, il termine T_0 rappresenta la temperatura di equilibrio termodinamico tra le due fasi.

La forza motrice della trasformazione diretta è:

$$\Delta G^{p-m} = G^m - G^p \quad (8)$$

mentre quella della trasformazione inversa è:

$$\Delta G^{m-p} = G^p - G^m \quad (9)$$

G^m e G^p sono rispettivamente l'energia libera di Gibbs della martensite e della austenite, T_0 non può essere misurata sperimentalmente poiché, a causa della cinetica, per far avvenire la trasformazione inversa, ci deve essere una energia di tipo non chimico che si oppone al sotto-raffreddamento. Questa temperatura si può determinare con delle relazioni approssimate utilizzando le temperature caratteristiche della trasformazione (M_f , M_s , A_f , A_s).

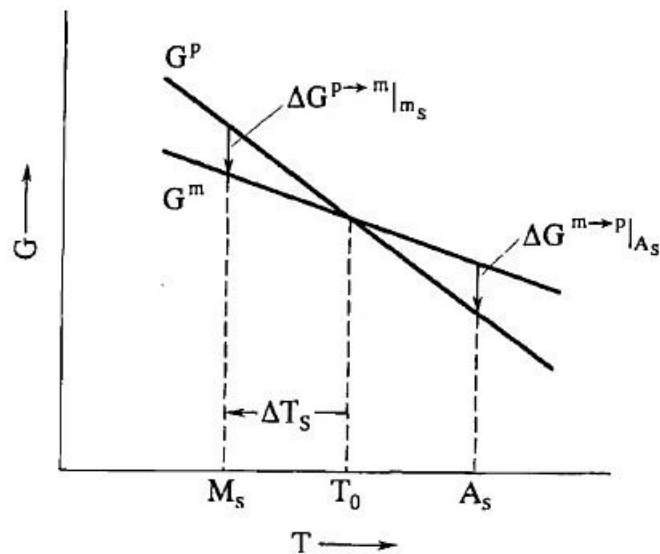


Fig.40 Curve dell'energia libera in funzione della temperatura, per la fase β e per la martensite

Secondo alcuni autori, [68][69], l'equazione (10) è una della più ampiamente accettate per le trasformazioni martensitiche termoelastiche.

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (10)$$

La variazione di energia libera di Gibbs del sistema durante la trasformazione martensitica è definita come segue:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (11)$$

Nella maggior parte delle trasformazioni martensitiche il termine ΔG_c è uguale al termine ΔG_{nc} , per tale motivo per far avvenire la trasformazione diretta è necessario un sotto-raffreddamento, e per far avvenire la trasformazione inversa un surriscaldamento.

Di seguito verrà esposto il ruolo che i differenti termini hanno nel bilancio energetico.

Energia Chimica, (ΔG_c):

Questo termine è il motore della trasformazione. Proviene dalla differenza tra le energie libere dell'austenite e della martensite. Alla temperatura T_0 l'energia libera della fase austenite e della martensite sono uguali. Al di sotto di T_0 siamo nel dominio di stabilità della martensite, sopra T_0 la fase più stabile è l'austenite.

Energia di creazione d'interfaccia, (ΔG_s):

Al raffreddamento dell'austenite questa energia interviene, al momento della nucleazione, contro la trasformazione. E' per questo motivo che è necessario un minimo di forza motrice per consentire la comparsa delle prime placchette di martensite. Il sotto-

raffreddamento necessario per la formazione della prima piastra di martensite è dovuto all'energia d'interfaccia. La trasformazione inversa, dopo il riscaldamento della martensite, segue lo stesso processo di nucleazione-crescita. È necessario riscaldare la martensite oltre il punto T_0 fino alla temperatura A_s .

Energia di dissipazione, (ΔG_{nc}):

Questo termine si oppone alla trasformazione sia diretta che inversa. Esso corrisponde all'energia che deve essere fornita all'interfaccia austenite/martensite per farla muovere, infatti, durante la crescita delle placchette martensitiche, l'interfaccia è ostacolata dalle interazioni con il reticolo e con i difetti presenti nel cristallo (difetti di impilamento, dislocazioni, lacune, etc). Da notare che durante la fase di nucleazione, e conseguente comparsa, di una placchetta di martensite questa non inizierà a crescere se non dopo un ulteriore raffreddamento.

Energia Elastica, (ΔG_e):

Le sollecitazioni di taglio generate dalla trasformazione martensitica creano delle interazioni elastiche tra le placchette di martensite in crescita ed il resto del materiale. Nel caso della trasformazione di un monocristallo l'influenza di queste sollecitazioni è appena percepibile in quanto dalla fase genitrice si forma una singola variante di martensite.

Generalmente le trasformazioni martensitiche riguardano leghe policristalline, nelle quali da una fase genitrice si formano diverse varianti di martensite. L'interazione delle tensioni interne tra le varianti che non fanno parte dello stesso gruppo auto-accomodante blocca la crescita delle varianti stesse. È quindi necessario ridurre ulteriormente la temperatura per formare altre varianti che siano coerenti con le tensioni interne locali. Durante la trasformazione diretta il termine di energia elastica agisce contro la trasformazione stessa per cui, per far continuare la trasformazione, si deve abbassare la temperatura.

Nella trasformazione inversa, l'energia elastica contribuisce come forza motrice alla trasformazione, in quanto viene rilasciata con la scomparsa della martensite.

2.6 Invecchiamento delle leghe a memoria di forma Cu-Zn-Al

Negli ultimi anni, notevoli sforzi sono stati dedicati allo studio dell'invecchiamento nelle SMA a base di rame in quanto le prestazioni, in termini di memoria di forma, di tali leghe sono direttamente collegate alla stabilità sia della fase genitrice sia della martensite. Molte osservazioni hanno dimostrato che, dopo il trattamento termico di un lega Cu-Zn-Al, ci può essere un cambiamento nella temperatura di trasformazione nel corso del tempo [70]. Ciò può verificarsi sia in leghe che si trovano nella fase martensitica o nella fase austenitica, sia in leghe che subiscono cicli di trasformazione. L'invecchiamento della fase martensitica, in alcune condizioni stabilite dalla sua storia termica, produce un aumento delle temperature critiche della trasformazione inversa, aumentando in questo modo l'intervallo di temperatura in cui è presente la fase martensitica.

Questo fenomeno, noto come stabilizzazione [71], non è adatto in applicazioni tecnologiche delle leghe a memoria di forma, specialmente quando è necessario un processo di riproducibilità della trasformazione. Poiché la trasformazione martensitica è la base e l'essenza delle caratteristiche uniche delle leghe a memoria di forma, è logico che queste caratteristiche siano influenzate dal processo di invecchiamento, ancora di più quando questo si verifichi in SMA che hanno strutture metastabili come la fase β o la martensite. Le fasi metastabili sono suscettibili di subire la trasformazione per processi diffusivi, a una velocità dipendente dalla temperatura, verso una struttura più stabile.

Possiamo comprendere in modo semplice i processi di invecchiamento delle SMA se consideriamo l'invecchiamento come il processo che permette alla fase β e alla martensite di cambiare la loro energia libera relativa, in modo che abbia luogo una stabilizzazione o una destabilizzazione.

La conseguenza più importante dell'invecchiamento è la stabilizzazione di una delle fasi, genitrice o martensite.

Se si considera che il campo di esistenza della fase martensitica è compreso tra due temperature di trasformazione M_s e M_f , (analogamente per la fase β tra A_s e A_f) possiamo dire che un aumento dell'intervallo di temperature M_s e M_f causa una stabilizzazione della fase martensitica, (analogamente per la fase beta).

Alcune delle caratteristiche comuni dei fenomeni di invecchiamento in SMA a base di rame sono le seguenti:



- l'invecchiamento è un processo dipendente dal tempo per cui è correlato alla ridistribuzione di atomi o difetti, e quindi alla diffusione;
- è stato osservato che l'invecchiamento è molto sensibile ai difetti puntuali;
- sono stati verificati sperimentalmente alcuni cambiamenti nell'ordine a lungo raggio della martensite.

D'altra parte, si deve notare che i processi di invecchiamento possono essere usati per controllare e regolare le temperature di trasformazione, o per migliorare le proprietà meccaniche della lega [72]. La comprensione del meccanismo di invecchiamento non è solo un interesse accademico ma è, soprattutto nelle leghe a base di rame che manifestano questo effetto anche a temperatura ambiente, una questione chiave da risolvere a fronte di possibili applicazioni industriali.

Lo studio della stabilizzazione della martensite ha ricevuto molta più attenzione di quella della fase β , considerando che la letteratura su quest'ultima è relativamente limitata. La stabilizzazione della fase β e della martensite saranno discusse nei paragrafi seguenti.

2.6.1 Invecchiamento della fase β

Le due principali cause di invecchiamento della fase β nelle leghe a base rame sono i cambiamenti di ordine che si verificano in esse e la formazione di precipitati.

Il tipo e grado di ordine atomico della fase β determina il tipo di impilaggio di lungo periodo che forma la struttura martensitica, e influisce sulla stabilità relativa della fase β stessa, e sulle temperature di trasformazione martensitica.

E' chiaro che i cambiamenti nello stato d'ordine sono la chiave per poter spiegare il fenomeno dell'invecchiamento della fase β . Questo invecchiamento è molto meno drammatico di quello della fase martensitica perché non causa il blocco della trasformazione. Tuttavia, può determinare una variazione delle temperature di trasformazione della lega nel tempo quando questa viene mantenuta in condizioni isoterme a differenti temperature. Queste variazioni sono associate con una variazione d'ordine a lungo raggio. Quando si cambia la temperatura alla quale viene mantenuta la lega, la temperatura di trasformazione raggiunge, dopo un certo tempo, un valore asintotico, figura 41. Al di sotto di questa temperatura, vi è un parziale ordine a lunga distanza la cui evoluzione continua a temperatura ambiente.

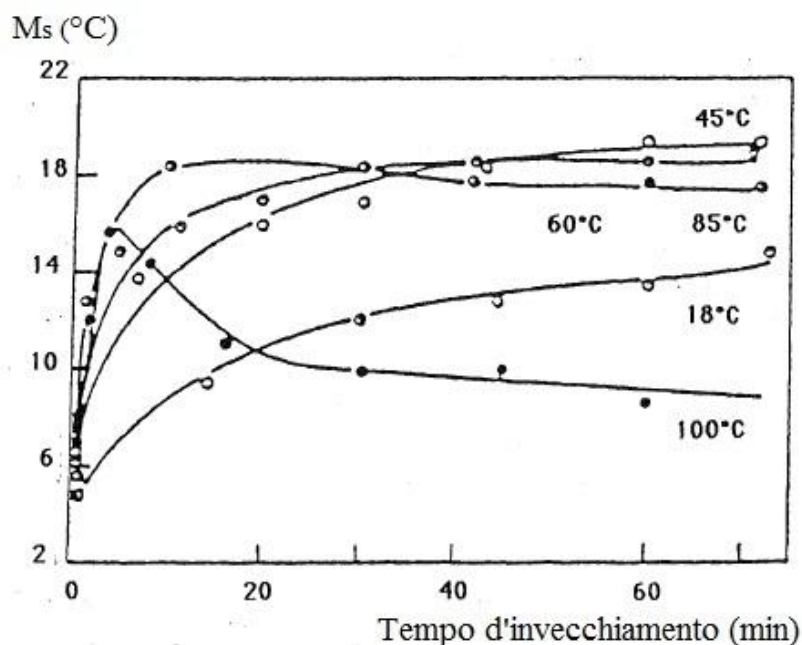


Fig.41 Variazione di M_s in un campione as-cast durante l'invecchiamento isoterma al di sotto di 100 °C

Per la Lega Cu-Zn-Al [73] è stato scoperto che la temperatura M_s subisce solo piccole variazioni durante il processo di invecchiamento, questo fa presumere che nella fase β non è solo la cinetica della reazione di ordinamento, ma anche la composizione chimica della lega, che svolge un ruolo importante nel processo d'invecchiamento.

In figura 42 si può vedere che trattando termicamente ad elevate temperature la fase β , può verificarsi la precipitazione di fasi di equilibrio, α , γ (Cu_5Zn_8) o γ_2 (Cu_9Al_4). Alcuni autori [74] hanno trovato che l'invecchiamento delle leghe β_1' (Cu-Zn-Al) a temperature comprese nel range tra 200 e 450°C, provoca la perdita definitiva della capacità di memoria di forma.

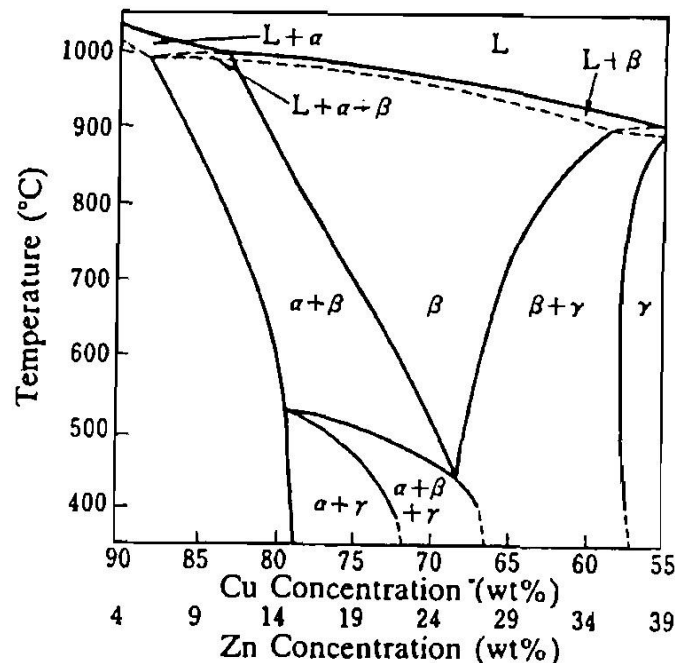


Fig.42 Sezione verticale del diagramma di fase del sistema Cu-Zn-Al con il 6% in massa di Al

In tutti i casi studiati, la perdita è preceduta da un aumento della durezza, che ad alte temperature è dovuta alla precipitazione di fasi stabili α o γ_2 . Inoltre, durante il processo di tempra viene introdotto nel materiale un eccesso vacanze che tendono ad evolvere con il processo di invecchiamento [75].



2.6.2 Meccanismi di stabilizzazione della fase β

In letteratura, il fenomeno della stabilizzazione della fase genitrice si manifesta solitamente con una diminuzione della temperatura M_s e si spiega con due meccanismi: formazione di precipitati e ordinamento incompleto durante la tempra [76]. Inizialmente fenomeni di precipitazione deprimono la trasformazione martensitica a causa di campi di deformazione coerenti, in prossimità di precipitati, dovuti alla distruzione dei potenziali siti di nucleazione della martensite. In seguito la crescita dei precipitati è accompagnata da atomi di soluto. La fase genitrice modifica la sua composizione arricchendosi o impoverendosi, a seconda della composizione chimica dei precipitati, di atomi di soluto. Come conseguenza, la temperatura M_s diminuisce o aumenta e il recupero della forma viene degradato a causa del cambiamento di M_s . Il grado di ordinamento della fase genitrice β è influenzato anche dall'invecchiamento. Sebbene l'ordinamento $\beta \rightarrow B2$ non può essere soppresso a causa della sua natura, essendo un ordinamento del primo ordine, durante la tempra il successivo ordinamento $B2 \rightarrow L_{21}$ è spesso incompleto poiché è un ordinamento del secondo ordine.

Inoltre, l'eccesso di vacanze che viene introdotto nella fase genitrice durante la tempra è ereditato dalla fase martensitica a causa della natura displasiva della trasformazione. Dopo l'invecchiamento a temperature intermedie, la reazione di ordinamento trasforma la fase β da incompleta a completa ed è accelerata dalla migrazione delle vacanze[77].

2.6.3 Invecchiamento della martensite

L'invecchiamento della fase martensitica è anche noto come *stabilizzazione della martensite* poiché la temperatura A_s di alcune leghe aumenta con il tempo di invecchiamento, e talvolta la trasformazione inversa viene soppressa.

La stabilizzazione della martensite è un processo diffusionale dipendente dal tempo e dalla temperatura che viene accelerato da una alta concentrazione di lacune. Come si vede in figura 43, per una lega Cu-Zn-Al, maggiore sarà la temperatura d'invecchiamento maggiore sarà l'aumento della temperatura A_s [73].

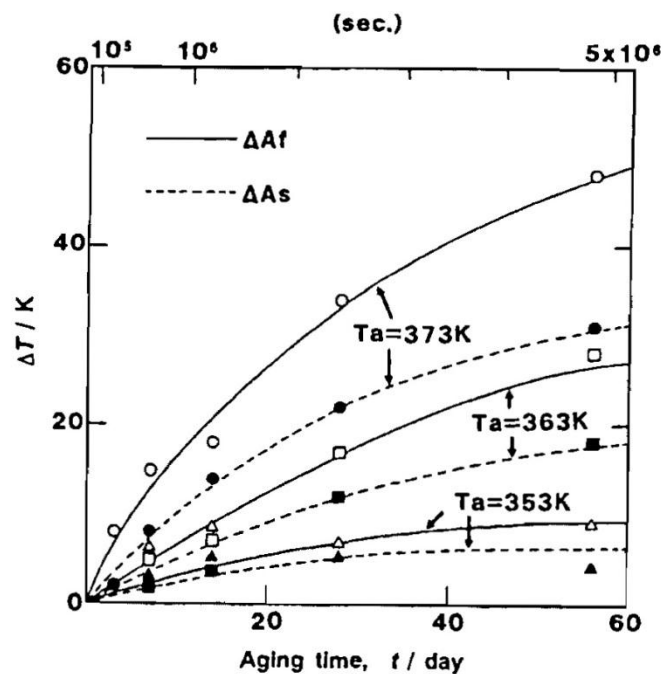


Fig. 43. Temperature A_s e A_f in funzione del tempo e della temperatura di invecchiamento in una lega Cu-Zn-Al

La dimensione del grano cristallino, i difetti reticolari ed i trattamenti termici sono solo alcuni dei fattori che influenzano la stabilizzazione. Le leghe a grana fine sono meno sensibili alla stabilizzazione, perché la maggiore percentuale di bordi di grano agisce in maniera efficace per disperdere le lacune, riducendo, in tal modo, il loro contributo alla diffusione. Anche la composizione della lega gioca un ruolo critico in termini di stabilizzazione, infatti, il modo in cui gli effetti dell'invecchiamento si manifestano è influenzato anche dalla concentrazione di Ni nelle leghe Cu-Al-Ni e di Al nelle leghe Cu-Zn-Al.

Ad esempio, ci sono ancora opinioni contrapposte su quale sia la quantità ottimale di Al da utilizzare nelle leghe Cu-Zn-Al in quanto un basso contenuto di alluminio è preferito per ragioni di facile deformabilità a caldo, ma accelera la precipitazione di fase α . Leghe con basse quantità di alluminio, quindi, sono più facilmente lavorabili, ma meno stabili rispetto alle leghe con alto contenuto di Al. Un contenuto di Al superiore invece, fornisce una martensite più resistente all'invecchiamento.

2.6.4 Meccanismo di stabilizzazione della martensite

Esistono diversi meccanismi per spiegare la stabilizzazione della martensite.

Tra questi, i più importanti sono:

1. la modifica dell'ordinamento;
2. il blocco della trasformazione inversa.

In base al primo meccanismo l'evoluzione dell'ordinamento, viene ereditato dall'austenite durante la trasformazione martensitica, e provoca un aumento delle temperature di trasformazione. La stabilizzazione della martensite da tempra diretta è causata dall'esistenza di lacune, che provocano un cambiamento strutturale a partire dal quale la martensite riduce la sua energia libera rispetto alla fase β risultando così stabilizzata. Pertanto, quando la lega viene trasformata in martensite [78], tenderà al suo stato di equilibrio. Modificando il suo ordinamento, la martensite diventa più stabile e la temperatura di equilibrio T_0 fra austenite e martensite aumenta e diventa T'_0 . La conseguenza di questo cambiamento è un aumento delle temperature di trasformazione per la martensite. La temperatura d'inizio della trasformazione inversa sarà A_s' , maggiore di A_s , figura 44.

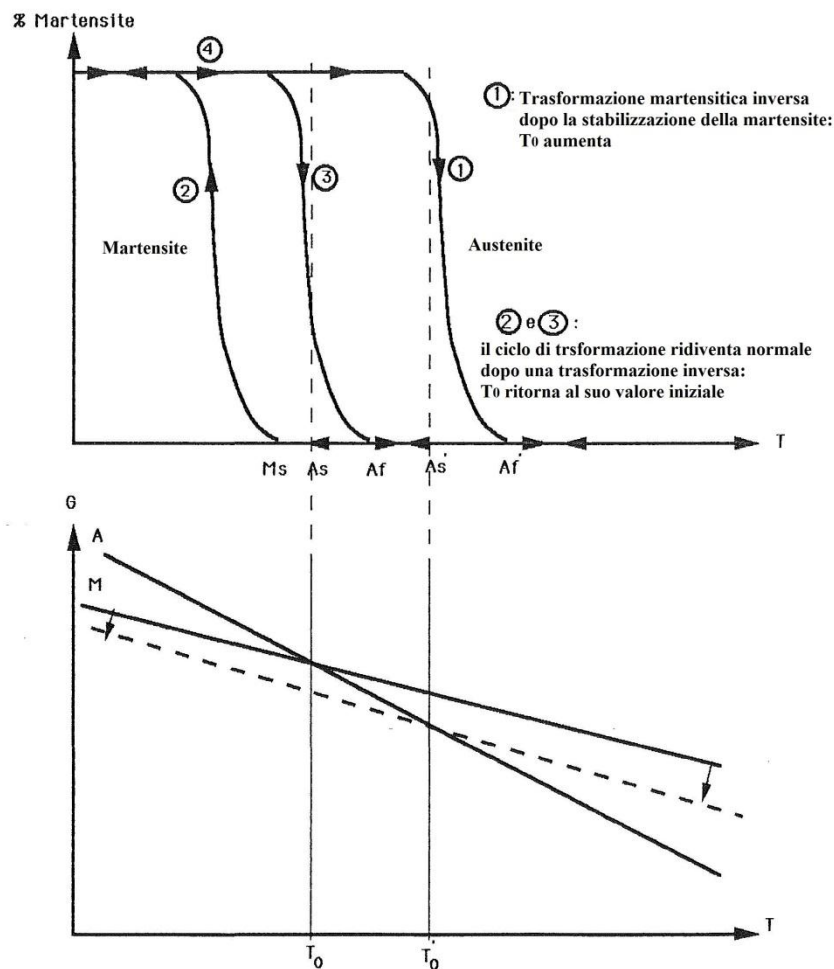


Fig. 44. Aumento della temperatura A_s a causa di un cambiamento di energia libera della martensite durante la stabilizzazione

La lega poi riprenderà lo stato di ordinamento corrispondente alla fase più stabile, ossia l'austenite. Una nuova trasformazione inversa immediatamente dopo la trasformazione diretta avverrà alla temperatura (A_s). La cinetica di questo fenomeno sarà più o meno rapida, in funzione della temperatura a cui la lega viene posta ma dipenderà anche della concentrazione delle lacune nella lega [79], infatti, durante la tempra, la lega non può eliminare tutte le lacune che si sono formate ad alta temperatura.

L'eliminazione delle lacune in eccesso avviene a bassa temperatura, ma la cinetica è lenta, pertanto dopo la tempra rimane una concentrazione di lacune superiore alla concentrazione di equilibrio. La diffusione atomica nella lega è quindi molto importante. Dunque se il cambio di ordinamento trova la sua forza motrice nella differenza di stato di equilibrio, la presenza di lacune facilita e permette la diffusione atomica.



Il secondo meccanismo è il blocco della trasformazione inversa causato dall'interruzione della mobilità delle interfacce martensite/austenite. Le interfacce vengono arrestate dalle lacune. Molte lacune esistenti nella fase beta ad alta temperatura possono essere intrappolate durante il processo di tempra. Data la quantità di luoghi dove le lacune possono essere intrappolate (interfacce tra le varianti, bordi di geminati, difetti di impilaggio, dislocazioni etc.) si è osservato che durante l'invecchiamento da queste posizioni possono migrare o scomparire. La migrazione delle lacune può creare coppie di atomi disordinati, inoltre le aree che erano state occupate dalle lacune possono risultare disordinate ed essere arricchite da atomi di soluto. Prolungando l'invecchiamento, in queste aree si possono formare precipitati o fasi stabili ricche di atomi di soluto [80].

Il blocco delle interfacce impedisce la trasformazione inversa finché la forza motrice non diventa sufficientemente grande da poterle spostare. Vi è un forte aumento della temperatura A_s , ciò è particolarmente problematico per le possibili applicazioni delle leghe a memoria di forma.

Un procedimento semplice per rimuovere o almeno mitigare significativamente la stabilizzazione è quello di portare la lega ad una temperatura sufficientemente elevata da consentire l'eliminazione di parte delle lacune di tempra. L'annientamento delle lacune in eccesso durante l'invecchiamento della fase beta a diverse temperature è stata determinata in diversi studi [81].

Un metodo migliore è quello di fare una tempra a gradini (step quenching).

Con la step quenching la lega non viene portata direttamente allo stato martensitico, ma è temprata ad una temperatura più alta in modo da farla rimanere nello stato austenitico [82]. La lega così trattata viene quindi lasciata alla temperatura del trattamento per un certo tempo, trascorso il quale la si porta a temperatura ambiente. Questo processo ha il vantaggio di non portare la lega allo stato martensitico fino a quando non sono state rimosse le lacune. Quando la lega si trasforma ad una temperatura inferiore a quella ambiente il trattamento di tempra a gradini, non è applicabile quindi è necessario lasciare la lega in fase austenitica per diversi giorni prima della trasformazione martensitica. Wang et al. [75] hanno dimostrato che per una lega Cu-Zn-Al da tempra diretta dalla fase β disordinata si forma, a causa della presenza delle lacune, martensite stabilizzata e ciò peggiora l'effetto memoria di forma. Nello stesso lavoro una tempra a gradini consente di sia ottenere martensite non stabilizzata, sia un miglior effetto di memoria di forma.

Capitolo III

Materiali e tecniche sperimentali

3.1 La lega utilizzata

Nella presente ricerca è stato affrontato lo studio di una lega Cu-Zn-Al prodotta in laboratorio, per mezzo di fusione in atmosfera controllata (argon).

Queste leghe, note in letteratura, sono state poco studiate come alternativa alle Ni-Ti principalmente per le minori performance come effetto memoria di forma e di recupero elastico, sia in termini di deformazione recuperabile, sia di forza esercitabile durante il recupero di forma, sia come numero di cicli eseguibili.

Tuttavia potrebbero rappresentare una valida alternativa alle Ni-Ti per l'utilizzo in vari dispositivi, ad esempio come smorzatori in fase martensitica, in quanto realizzabili con materia prima di minor costo.

La lega realizzata è stata lavorata per la produzione di mini provini piatti ad osso di cane utilizzati per essere alloggiati all'interno di una mini macchina di trazione, realizzata appositamente. L'utilizzo della mini macchina di trazione ha reso possibile l'osservazione, *in situ*, delle variazioni strutturali della lega, sia mediante microscopia ottica sia mediante tecniche di diffrazioni di raggi X.

In particolare, la caratterizzazione strutturale è stata effettuata sulla lega allo stato indeformato e sotto carico. Su tutti i provini realizzati è stata eseguita una prima indagine volta ad individuare le principali caratteristiche microstrutturali, mentre le eventuali possibilità di impiego andranno valutate e approfondite in studi successivi.

3.2 Preparazione della lega

Per la sperimentazione è stata realizzata una lega con una composizione che ricade all'interno della zona β del diagramma di stato. Le composizioni utilizzabili per rientrare nella zona β sono molteplici e possono essere ottenute variando sia il tenore di zinco sia quello di alluminio. Le percentuali adoperate sono state determinate sulla base di leghe precedentemente esaminate in altri lavori presenti in letteratura [83]. Nella presente tesi si è utilizzata una lega Cu-Zn-Al con una percentuale di alluminio del 5,39% in modo tale da renderla facilmente lavorabile a freddo.

La lega è stata preparata utilizzando un forno centrifugo ad induzione, (Manfredi, Neutor Digital) figura 45, portando il materiale alla temperatura di 1150°C e proteggendo il bagno con un flusso di argon.

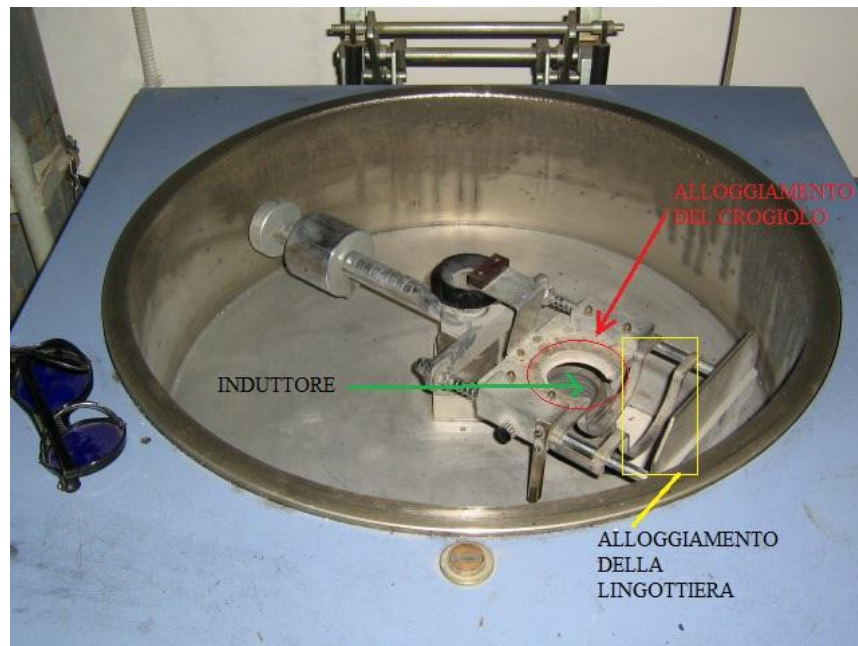
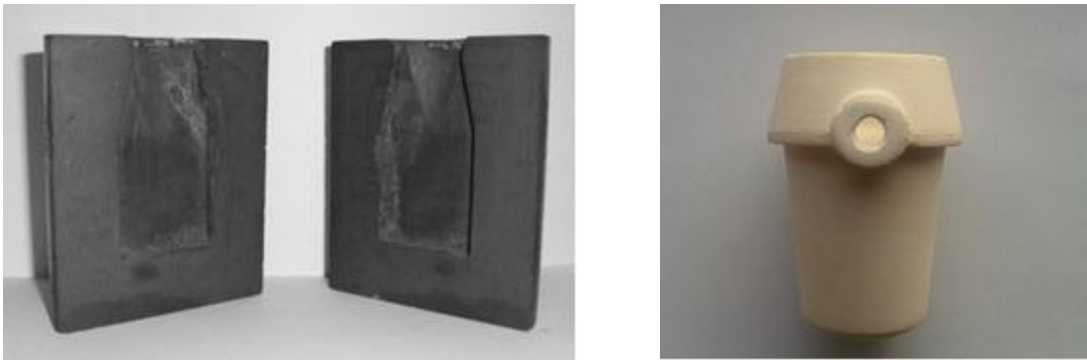


Fig. 45. Particolare della parte superiore del forno ad induzione

Nell'ottica di considerare un possibile materiale 'low-cost', si è utilizzato come materiale di carica per la fusione, un ottone binario commerciale (CuZn30) a cui sono state fatte opportune aggiunte di Cu ed Al, al fine di ottenere la composizione desiderata. La fusione è stata realizzata in un crogiolo di itria e la colata è stata effettuata in uno stampo di grafite, figura 46.

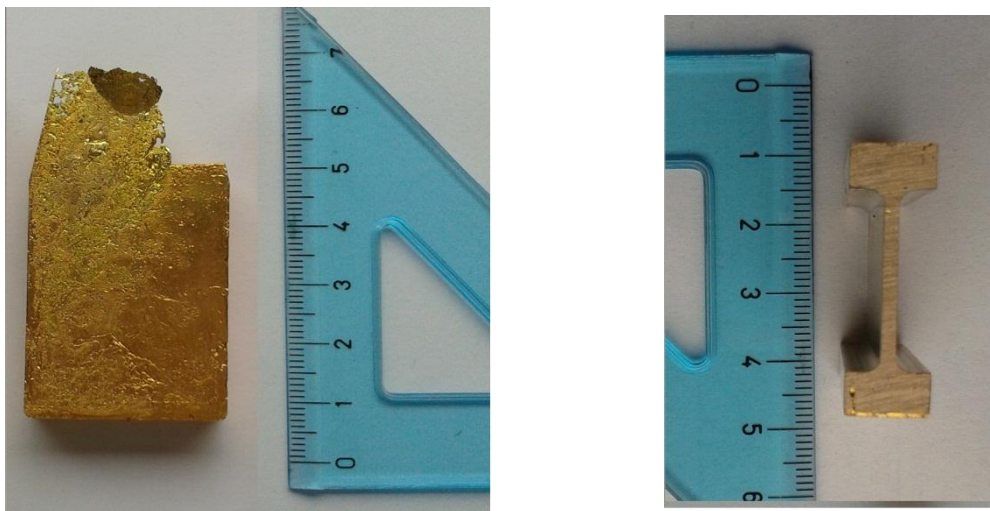
È stato così realizzato un lingotto di dimensioni 45x30x10mm e del peso di 110grammi, figura 47.



a)

b)

Fig. 46. a) Lingottiera in grafite, b) crogiolo di ittria



a)

b)

Fig. 47. a) Lingotto as-cast, b) lingotto dopo la fresatura

Il raffreddamento è stato eseguito con tempra in acqua a $T=25^{\circ}\text{C}$. La composizione della lega ottenuta, determinata al SEM tramite analisi EDS, è riportata in tabella 2.

Tab. 2 – Composizione chimica della lega realizzata e rapporto elettroni atomi (e/a)

Weight %			Atomic %			e/a
Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al	
73,17	21,44	5,39	68,5	19,53	11,9	1,4332

3.2.1 Caratterizzazione delle temperature di trasformazione (DSC)

Prima di subire le operazioni meccaniche, di fresatura e taglio, dal lingotto è stata prelevata una piccolissima quantità di materiale, circa 15 mg, ed è stata sottoposta ad analisi DSC, (*Differential Scanning Calorimetry*), allo scopo di determinarne le temperature caratteristiche di trasformazione della lega Cu-Zn-Al, oggetto del nostro studio. Tale tecnica misura il calore assorbito o rilasciato da un campione, non sottoposto a sforzo, quando viene riscaldato e raffreddato nell'intervallo di trasformazione.

La curva DSC ottenuta è illustrata nella figura 48. Il picco esotermico corrispondente alla trasformazione martensitica durante il raffreddamento e il picco endotermico corrispondente alla trasformazione inversa durante il riscaldamento, sono facilmente misurabili ed interpretabili. In tabella 3 sono riportati i valori delle temperature di trasformazione.

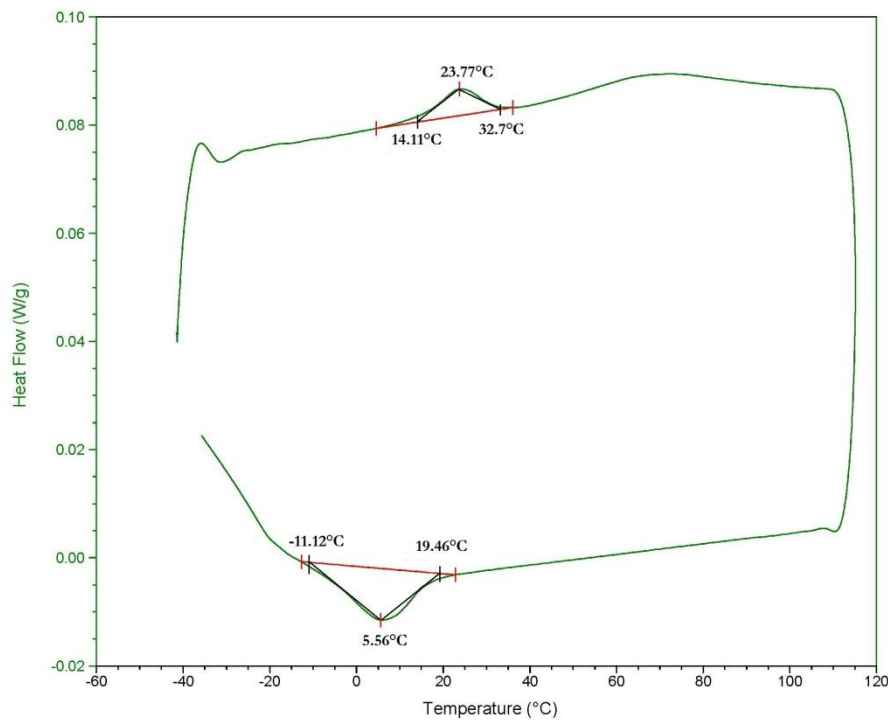


Fig. 48. Curva DSC della lega Cu-Zn Al

Tab. 3 – Temperature caratteristiche di trasformazione

M_s	M_f	A_s	A_f
32,07°C	14,11°C	-11,12°C	19,46°C

3.3 Realizzazione dei provini

Il lingotto realizzato, è stato lavorato mediante fresatura per ottenere una sezione trasversale a forma di osso di cane. Dal taglio della sezione trasversale sono stati ricavati miniprovini, figura 49 a) e b), di lunghezza 30 mm e sezione resistente di dimensioni 2 x 0.5 mm. Le operazioni di taglio e di lucidatura meccanica sono state eseguite prima dei trattamenti termici di stabilizzazione della fase β .

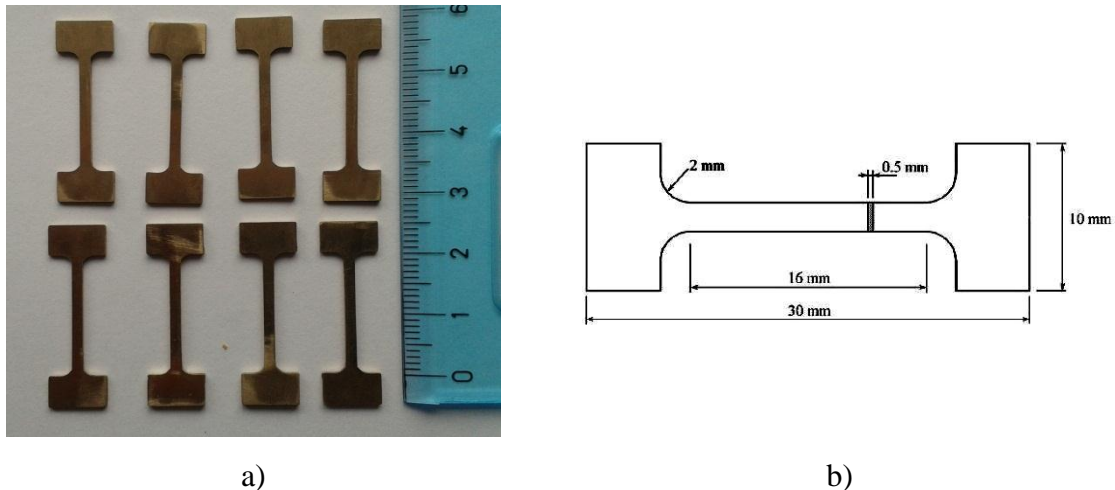


Fig. 49. a) Mini provini piatti, b) dimensioni dei mini provini

3.3.1 Preparazione metallografica

Tutti i campioni sono stati lavorati alla carte abrasive al carburo di silicio e successivamente lappati mediante allumina con granulometria da 1 μm , inoltre, è stata eseguita una leggera lappatura anche dopo il trattamento termico, al fine di eliminare lo strato di ossido superficiale che viene a crearsi dopo la permanenza in forno.

Per l'osservazione microstrutturale, dopo il trattamento termico e la lappatura finale, i campioni sono stati montati sulla mini macchina di trazione e quindi sono stati sottoposti ad attacco chimico a temperatura ambiente per circa 35 secondi utilizzando un tampone di cotone imbevuto, in una soluzione composta da 3 g di cloruro ferrico (FeCl_3), 10 cm^3 di acido cloridrico (HCl) e 90 cm^3 di etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Prima di effettuare l'attacco chimico, al fine di eliminare i residui di allumina derivanti dall'operazione di lappatura, i provini hanno subito quindi un trattamento di pulizia agli ultrasuoni in alcool

isopropilico (C_3H_8O). In figura 50 è mostrato uno dei campioni durante l'attacco chimico.

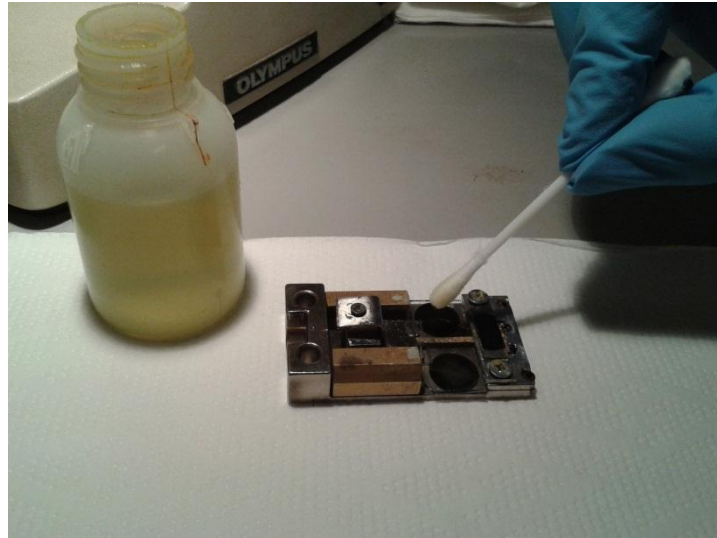


Fig. 50 Mini provino sottoposto ad attacco chimico

3.3.2 Microscopia ottica

Le osservazioni in microscopia ottica sono state eseguite su tutti i campioni immediatamente dopo il trattamento termico, subito dopo ogni condizione di deformazione imposta e allo scarico. Le microstrutture sono state documentate effettuando delle fotografie digitali a 100x.

3.3.3 Trattamenti termici)

Tutti i campioni sono stati suddivisi, dopo lucidatura, in due gruppi e sottoposti a trattamento termico.

Il primo gruppo di campioni è stato tenuto in un forno a muffola per trattamenti termici in aria alla temperatura di $750^{\circ}C$ per un tempo di 5 minuti. Da questo primo gruppo sono state prese quattro serie di campioni, ognuna di queste serie ha subito un trattamento di tempra/raffreddamento diverso, in particolare:

- La prima è stata raffreddata in aria alla temperatura ambiente di $28^{\circ}C$
- La seconda è stata temprata in acqua alla temperatura di $25^{\circ}C$
- La terza è stata temprata in acqua e ghiaccio alla temperatura di $0^{\circ}C$
- La quarta è stata temprata in azoto liquido alla temperatura di $-196^{\circ}C$

Il secondo gruppo di campioni è stato tenuto in forno alla temperatura di 850°C sempre per un tempo di 5 minuti, in seguito anche da questo gruppo sono state prelevate quattro serie di campioni che sono state temprate/raffreddate come le serie del primo gruppo.

Durante tutti i test effettuati ciascun campione è stato sottoposto a stadi di deformazione del 2,5% e del 5% ed in seguito scaricati.

3.4 Mini macchina di trazione

La mini macchina di trazione utilizzata, figura 51, è costituita essenzialmente da una morsetta all'interno della quale viene alloggiato il mini provino; l'estremità mobile della testa (traversa di scorrimento) è movimentata da una vite metrica M5 passo 0.8 mm. Il sistema è alloggiabile all'interno del diffrattometro e consente quindi di effettuare diffrazioni sui provini mantenuti sotto un carico imposto dalla rotazione della vite. Grazie alle dimensioni ridotte della attrezzatura utilizzata è stato possibile osservare, *in situ*, le variazioni strutturali della lega sotto carico e documentare tutte le operazioni mediante microscopia ottica e diffrazioni di raggi x.

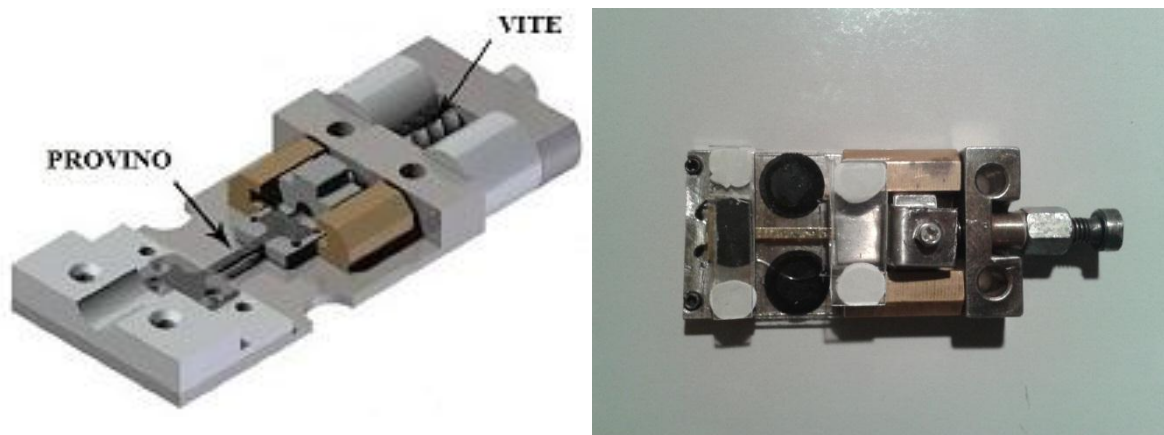


Fig. 51 Mini macchina di trazione

3.5 Diffrazione dei raggi X

Dopo il trattamento termico, su ognuno dei campioni realizzati, è stata eseguita una diffrazione di raggi x nelle seguenti condizioni:

- Provino allo stato indeformato;
- Provino sotto carico con deformazione imposta del 2,5%;



- Provino sotto carico con deformazione imposta del 5%;
- Provino scarico.

Gli spettri di diffrazione di raggi x sono stati ottenuti con un Philips X-PERT PRO, alle seguenti condizioni di acquisizione: anodo Cu ($K_{\alpha}=1,504 \text{ \AA}$); tensione 40kV; corrente 40mA; intervallo di scansione 0-120°; tempo di scansione 1s; passo di scansione 0,02°; receiving slit 0,02mm.

Capitolo IV

Risultati e discussione

4.1 Introduzione

Le leghe SMA, appartenenti al sistema ternario Cu-Zn-Al, recentemente hanno ricevuto l'attenzione dei ricercatori per il loro basso costo e per la varietà di interessanti proprietà meccaniche e termiche, come la pseudoelasticità (PE) e l'effetto memoria di forma (SME). Tali proprietà sono direttamente associate alla trasformazione martensitica termoelastica.

Queste leghe solidificano in una struttura (A_2) cubica corpo centrato, disordinata, chiamata fase β che è stabile ad alta temperatura; durante il raffreddamento subiscono due transizioni di fase.

La prima (B_2) si verifica ad una temperatura di circa 550°C ed è un super reticolo del tipo CsCl, indicato anche come β_2 [59]; la seconda (L_{21}), indotta da ulteriori raffreddamenti, si può osservare già alla temperatura di circa 320°C ed è un super reticolo del tipo Cu_2MnAl indicato anche come β_3 [84].

Molti risultati sperimentali ed analisi teoriche [85], [86], hanno dimostrato che le caratteristiche delle trasformazioni martensitiche (9R, 18R) sono derivate e correlate alle proprietà che la fase genitrice ordinata (B_2 , L_{21}) possiede durante la tempra. La trasformazione martensitica può essere indotta oltre che raffreddando rapidamente la lega, al di sotto della temperatura di inizio trasformazione (M_s), anche mediante l'applicazione di una sollecitazione esterna, deformando la struttura a temperatura $A_f < T < M_d$.

Sebbene vi siano molti studi sperimentali condotti al fine di comprendere gli effetti della temperatura in leghe SMA utilizzate in diversi dispositivi [66], vi è una carenza di lavori che approfondiscano la conoscenza degli effetti delle sollecitazioni e del comportamento sotto stress di leghe β Cu-Zn-Al policristalline. Pertanto, lo scopo principale del presente lavoro è stato quello di caratterizzare le morfologie della microstruttura martensitica di una lega SMA policristallina Cu-Zn-Al, sottoposta a vari livelli di deformazione, partendo da uno stato inizialmente martensitico, ottenuto sottoponendo svariati campioni a trattamenti termici a diversa temperatura e diverso mezzo temprante.

Le strutture di deformazione microscopica riscontrate nelle leghe policristalline sono, in genere, più complesse e difficili da interpretare, di quelle che possono manifestarsi in leghe monocristalline, ma sono ovviamente più rappresentative di situazioni applicative reali. Per questo motivo è di interesse rilevante poter comprendere il comportamento di tali leghe in alcune particolari applicazioni ingegneristiche, come ad esempio gli smorzatori realizzati in lega Cu-Zn-Al in stato martensitico, nei quali viene sfruttata l'elevata capacità di smorzamento passivo, per la protezione di strutture civili da possibili danneggiamenti causati da terremoti.

Nel corso del capitolo verranno esaminate ed interpretate le morfologie di deformazione che sono state riscontrate nei campioni esaminati, ricordando che una descrizione puntuale della loro preparazione è stata esposta dettagliatamente nel terzo capitolo di questo lavoro di tesi "Materiali e metodi".

I meccanismi osservati comprendono la nascita e la coalescenza di varianti martensitiche tra interfacce martensite-martensite e la nascita di varianti tra interfacce martensite-austenite. Le caratteristiche cristallografiche delle varie morfologie osservate sono state caratterizzate mediante microscopia ottica e tecniche di diffrazioni di raggi X, mentre le temperature di trasformazione tipiche determinate tramite DSC sono state: $M_s=32.07^\circ\text{C}$; $M_f=14.11^\circ\text{C}$; $A_s=-11.12^\circ\text{C}$; $A_f=19.46^\circ\text{C}$.

Le caratteristiche microstrutturali analizzate sono state correlate con i picchi di diffrazione mostrati da ogni campione, a ciascun livello di deformazione cui questo è stato sottoposto, inoltre, è stato eseguito un confronto fra campioni sottoposti a trattamento termico a diversa temperatura (750°C o 850°C) ma ad analogo mezzo temprante (Aria, Acqua, Acqua ghiaccio, Azoto liquido).

4.2 Campione trattato a 750°C e raffreddato in aria

Il campione è stato omogeneizzato a 750°C per 5 minuti e raffreddato in aria fino alla temperatura di 28°C ossia ad una temperatura di pochi gradi inferiore a quella di martensite start $M_s=32.07^\circ\text{C}$. Le microscopie del campione non ancora deformato figura 52 mostrano la struttura tipica della fase β caratterizzata da grani uniformemente distribuiti, regolari ed equiassici, all'interno dei quali sono presenti piccole lamelle di martensite termica. La presenza di piccole quantità di martensite è dovuta al fatto che la trasformazione martensitica è ritardata a causa della riduzione della concentrazione di vacanze. Inoltre, nonostante il “relativamente” lento raffreddamento, dato l'esiguo spessore del campione, si ha la presenza della fase ordinata $\beta_3(L_{21})$. Infatti, il processo di ordinamento in tali leghe è così veloce da non poter essere soppresso nemmeno eseguendo una tempra rapida [87]. La temperatura di transizione d'ordine ($B_2 \Leftrightarrow L_{21}$) varia notevolmente da una lega all'altra e, nel caso in esame, si verifica a temperatura più alta di quella che sarebbe necessaria in una lega con contenuto di alluminio molto basso.

Osservando le micrografie di figura 53 e figura 54 si nota che all'aumentare della deformazione, aumenta la presenza di martensite indotta da stress; questa si presenta con una morfologia caratterizzata dalla presenza di piccole lamelle aghiformi che costituiscono le sezioni trasversali bidimensionali dei piani della martensite stessa. L'aumento della deformazione determina l'accrescimento della struttura martensitica [88], si può inoltre osservare come la formazione di martensite all'interno dei grani sia fortemente dipendente dalla orientazione cristallografica degli stessi.

Quando il campione viene scaricato, figura 55, si assiste ad un parziale recupero della struttura iniziale, spariscono infatti alcune lamelle di martensite, mentre altre rimangono a testimonianza che si è in presenza di una deformazione residua. L'analisi diffrattometrica ha confermato che dopo il trattamento termico, nel campione erano presenti due fasi:

- una struttura del tipo $\beta_3(L_{21})$; individuata dal picco (220) tipico di tale fase ordinata, il cui parametro reticolare di cella (a) è pari a 5.8707 Å.
- un piccolo picco, il (202), appartenente ad una struttura martensitica del tipo M18R, i cui parametri reticolari sono riportati in tabella-4.

Gli effetti della deformazione sono visibili anche in figura 56, nella quale viene riportato il confronto tra gli spettri relativi al provino allo stato iniziale indeformato (rilevati subito dopo il trattamento termico), sotto deformazione nominale del 2,5%, del 5% ed al cessare della sollecitazione.

Esaminando i diffrattogrammi relativi alla deformazione del 2,5% e del 5% si nota come all'aumentare della deformazione nascono nuovi picchi di martensite come il (2010), il (227), il (310), lo (0029) ed il (2224) mentre il picco (220), dovuto al trattamento termico, aumenta di poco la sua intensità. La variazione della struttura di partenza viene evidenziata anche dal cambiamento dei parametri reticolari, riportati in tabella-4, relativi alle due fasi presenti.

Alla cessazione del carico, confrontando lo spettro di diffrazione relativo al provino indeformato con quello relativo al provino scarico, si nota la presenza, in quest'ultimo, di picchi relativi alla martensite indotta da stress che, se pur diminuiti di intensità, non sono totalmente spariti, mentre rimane quasi invariata l'intensità dei picchi (202) della martensite termica e quello (220) della fase ordinata β_3 .

Il comportamento osservato, assimilabile a quello di un materiale pseudoelastico, è dovuto alla maggior presenza, dopo il trattamento termico, di una fase ordinata ed al fatto che la lega è stata sottoposta a sollecitazioni meccaniche ad una temperatura di circa 28°C, per cui compresa nell'intervallo $A_f < T < M_d$, nel quale in questo tipo di leghe si manifesta l'effetto pseudoelastico. Si deve infatti ricordare che per la lega oggetto di studio la temperatura A_f è di 19,46°C.

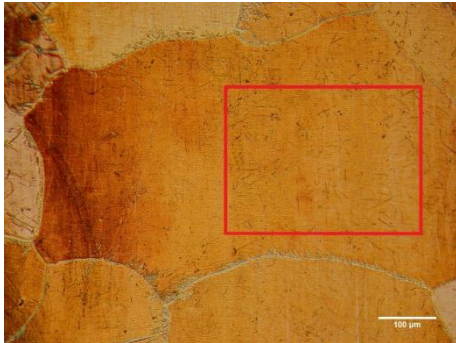


Fig. 52 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig. 52



Fig. 53 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig. 53



Fig. 54 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig. 54

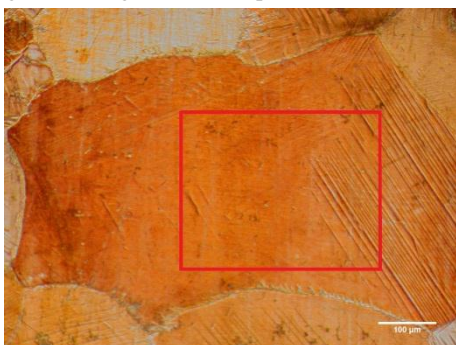


Fig. 55 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig. 55

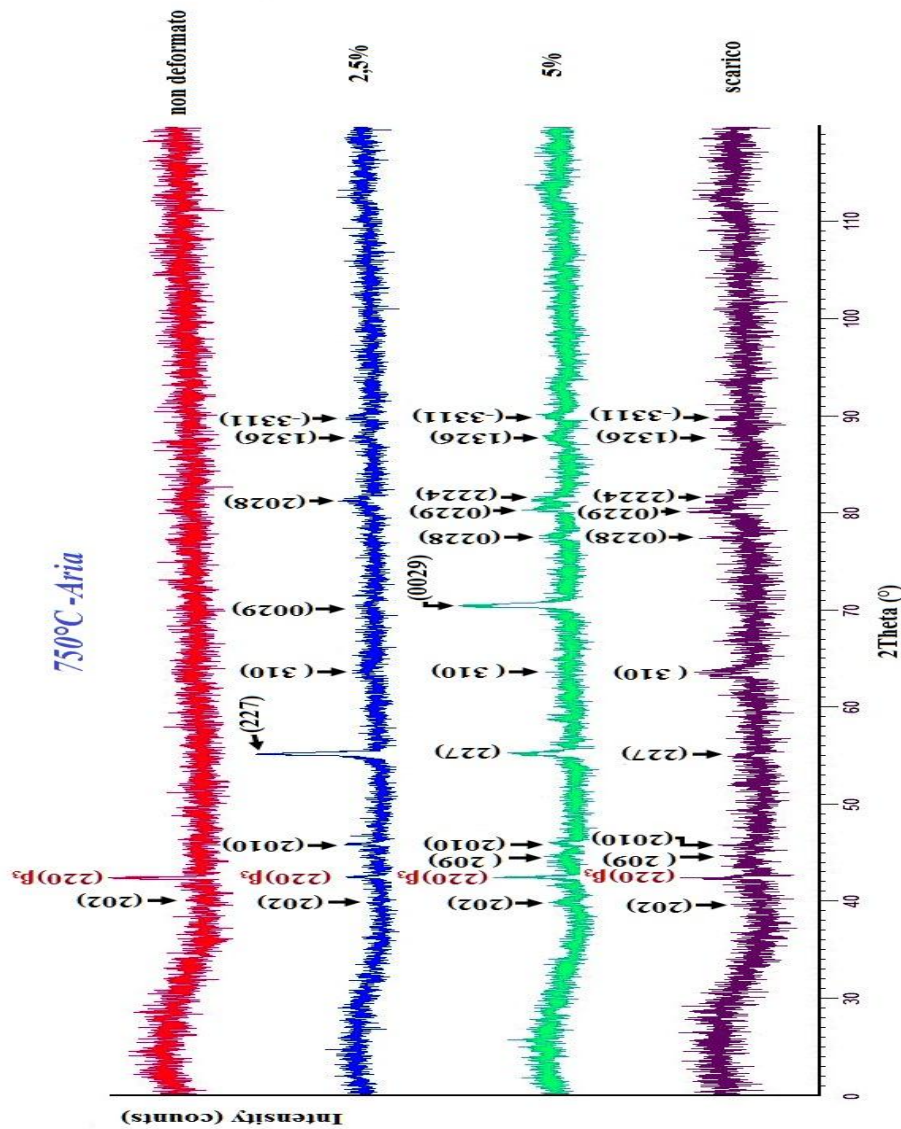


Fig. 56 Diffratogrammi del campione omogeneizzato a 750°C e temprato in aria

Tab. 4 – Parametri reticolari delle fasi del campione raffreddato in aria da 750°C

Campione omogeneizzato a 750°C	Fase				
	Martensite M18R				$\beta_3 (L_{21})$
Deformazione imposta	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [°]	a[Å]
$\epsilon_p=0\%$	4.486	5.339	38.43	88.45	5,8707
$\epsilon_p=2.5\%$	4.486	5.339	38.44	89.45	5,91
$\epsilon_p=5\%$	4.4484	5.34	38.453	89.49	5,92
Scarico	4.487	5.35	38.4	89.41	5,878

4.3 Campione trattato a 850°C e raffreddato in aria

Per quanto riguarda il campione raffreddato in aria partendo dalla temperatura di 850°C, le osservazioni al microscopio ottico evidenziano la presenza della fase ordinata β_3 e di diverse varianti cristallografiche martensitiche, dovute all'effetto della sollecitazione termica applicata.

Se si osserva la micrografia che mostra la struttura del provino dopo il trattamento termico figura 57, si nota – analogamente al caso del provino precedente – una struttura costituita da grani equiassici uniformemente distribuiti, nei quali la presenza di martensite termica è confermata da piccole strutture di forma a “V”. Una di queste strutture è visibile nell'angolo in basso a destra di figura 57.

Quando la deformazione applicata al campione è del 2,5%, si assiste ad un riorientamento della martensite termica e appare anche la martensite indotta da stress caratterizzata da una struttura a fasce parallele figura 58.

Aumentando la deformazione fino al 5% , figura 59, viene superata la fase di riorientamento della struttura e appare una morfologia che mostra come alcune bande parallele sono formate all'interno della regione dove il riorientamento della martensite è stato completato. Maggiore è la deformazione, più numerosa è la quantità di fasce parallele che si formano; queste sono, in parte, dovute al riorientamento della martensite termica, in parte, alla nascita di alcune varianti indotte dallo stress.

Scaricando il provino, figura 60, analogamente al caso precedente, si è in presenza di martensite residua. L'analisi diffrattometrica conferma quanto osservato in microscopia ottica, infatti, dallo spettro del campione indeformato, figura 61, si vede che dopo il trattamento termico sono presenti due fasi, la fase ordinata β_3 con parametro reticolare $a=5,8707$ e la martensite termica M18R individuata dalla presenza dei picchi (202) (205) (209) (2010) (2030) e (3313). Dallo spettro del campione deformato al 2,5% si nota che alcuni piani della martensite termica, come il (209), hanno favorito l'enucleazione della martensite indotta da stress. Tale picco infatti è aumentato notevolmente di intensità e contemporaneamente sono nati nuovi picchi di piccola intensità come il (208) e il (1119) mentre altri come il (202) il (2030) (3313) sono spariti. Dallo spettro del campione deformato al 5% si osserva che l'unico picco di martensite termica rimasto pressoché invariato, come da campione indeformato, è il (205), ed anche in questo caso sono nati



nuovi picchi di martensite indotta da stress. Confrontando, infine, lo spettro di diffrazione del provino scaricato con quello del provino indeformato si nota che, a bassi angoli di diffrazione (42° - 50°), si è in presenza degli stessi picchi, (205) (209), che hanno però intensità relative diverse; inoltre si assiste alla nascita di nuovi picchi di martensite indotta da stress. Quanto osservato prova che è avvenuta una riorientazione della struttura del materiale, testimoniata anche dalla variazione dei parametri reticolari riportati in tabella-5, e che a seguito dello scarico del provino si è in presenza di una deformazione permanente.



Fig. 57 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig. 57



Fig. 58 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig. 58



Fig. 59 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig. 59

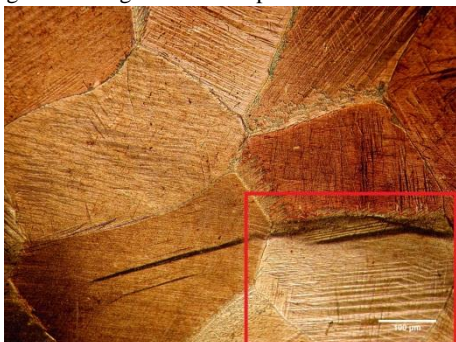


Fig. 60 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig. 60

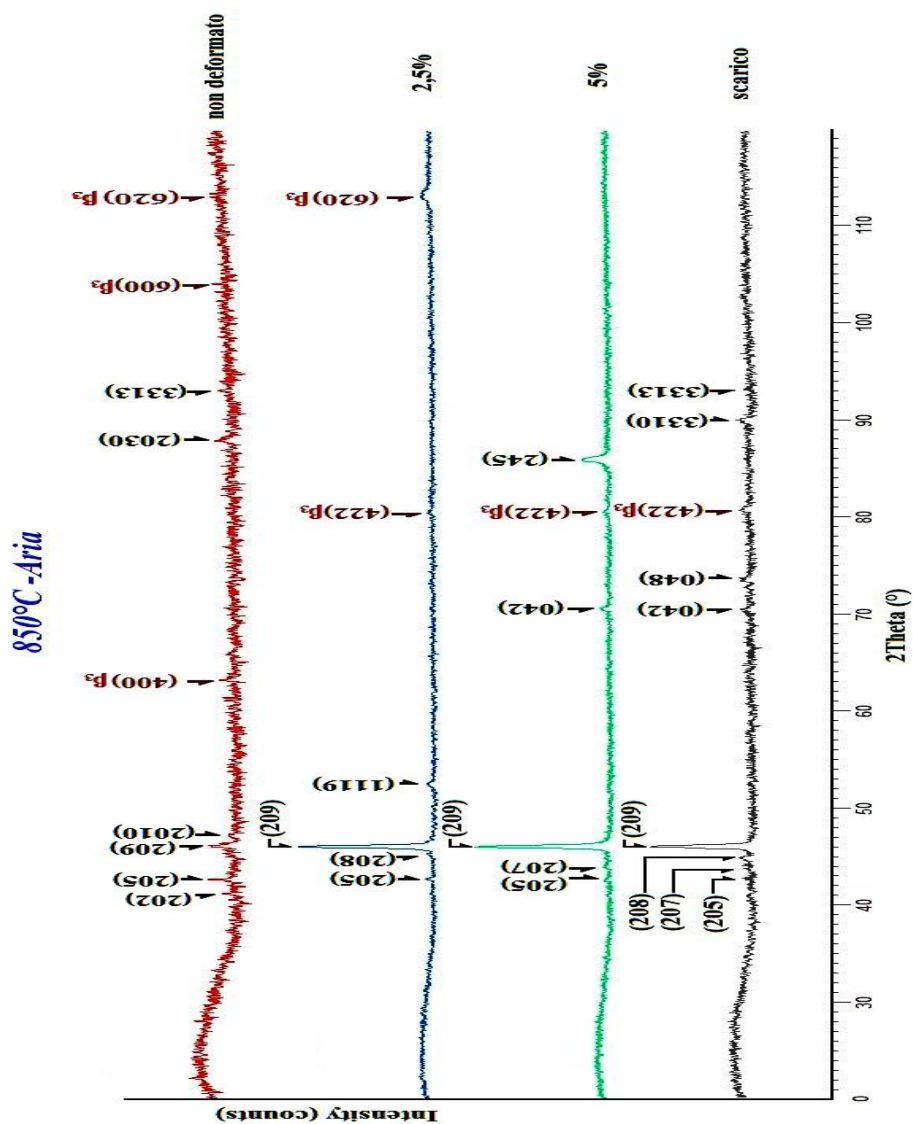


Fig. 61 Diffratogrammi del campione omogeneizzato a 850°C e temprato in aria

Tab. 5 – Parametri reticolari delle fasi del campione raffreddato in aria da 850°C

Campione omogeneizzato a 850°C	Fase				
	Martensite M18R				β ₃ (L ₂₁)
Deformazione imposta	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[°]	a[Å]
ε _p =0%	4,42	5,339	38,432	89,472	5,8707
ε _p =2.5%	4,39	5,343	38,53	89,49	5,84
ε _p =5%	4,41	5,35	38,853	89,59	5,84
Scarico	4,4167	5,34	38,4380	89,4752	5,865

4.4 Campione trattato a 750°C e temprato in acqua

Dopo il trattamento termico il campione è stato temprato in acqua di rete alla temperatura di 20°C. Poiché tale temperatura è compresa fra quella di martensite start ($M_s=32,07^\circ\text{C}$), e di martensite finish ($M_f=14,11^\circ\text{C}$), la tempra non riesce ad indurre nel campione una trasformazione martensitica completa, ossia sono presenti nel campione ampie zone di fase austenitica. I tipici cambiamenti delle morfologiche del campione durante le prove di trazione, eseguite sempre alla temperatura di 28°C, sono mostrate nella serie di micrografie di figura 62, 63, 64, e 65.

Nel campione indeformato, figura 62, sono visibili ampie zone di fase austenitica β_3 e le tipiche strutture della martensite termica del tipo a 'V' (V-type self-accommodating) [89]. Con l'aumento della deformazione fino al 2,5%, sono enucleate numerose piastre di martensite indotta da stress caratterizzata da lamelle sottili e fittamente distribuite all'interno dei grani. In figura 63 si può osservare come la formazione di martensite al centro dei grani sia fortemente dipendente dalla orientazione cristallografica degli stessi e, in alcuni casi, le lamelle tendono a fondersi in piastre spesse come a formare un'unica variante. Portando la deformazione al 5%, figura 64, si assiste sia ad un notevole danneggiamento causato dalla nascita di numerose cricche intergranulari, prodotte da una concentrazione di tensioni al bordo dei grani, sia alla formazione di diverse nuove placche martensitiche che sono state nucleate nelle regioni limitrofe al bordo dei grani.

Allo scarico del campione, gran parte della martensite indotta da stress, che si è venuta a formare durante le precedenti fasi di sollecitazione, non subisce la trasformazione inversa e rimane come deformazione permanente. La martensite residua, figura 65, ad una attenta osservazione, sembra aver perso in tridimensionalità e risulta appiattita. Infatti, la trasformazione martensitica è avvenuta tramite un accomodamento del reticolo cristallino nella fase matrice, pertanto finché è persistita una componente dello sforzo lungo i piani di twinning, il campione ha risposto semplicemente cambiando l'orientazione della struttura cristallina, grazie al movimento di due zone limitrofe.

Dallo studio degli spettri ottenuti dalla diffrazione di raggi X si ha la conferma della presenza di due fasi cristalline, la fase genitrice ordinata β_3 e la martensite M18R. Infatti, analizzando lo spettro del campione indeformato, figura 66, si nota la presenza di alcuni picchi tipici della struttura β_3 ossia il (220), il (400), il (422) ed il (620), mentre la

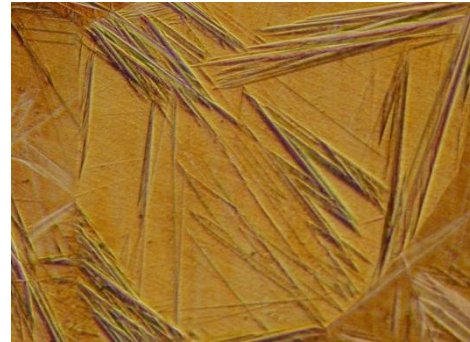
presenza della martensite termica è individuata dai picchi (029) (0018) (0219) e (0230) (3319) (4210).

Esaminando lo spettro di diffrazione del campione deformato al 2,5%, figura 66, si nota sia la nascita di numerosi picchi di martensite indotta da stress, fra i quali in particolare i picchi con indici di miller (2218) e (2223) che presentano intensità relative elevate rispetto agli altri, sia la scomparsa dei picchi relativi alla fase genitrice, fatta eccezione per il picco (220) che diminuisce di intensità e del picco (311) di nuova formazione. Inoltre, è da sottolineare che, a tale livello di deformazione, spariscono anche alcuni dei picchi della martensite termica, fra i quali il (0230) che presentava inizialmente notevole intensità e contemporaneamente si assiste ad un aumento di intensità del picco (0018), ciò implica che durante il processo di nucleazione, la martensite indotta da stress interagisce con le lamelle di martensite termica preesistenti. L'analisi dello spettro di diffrazione del campione deformato al 5% permette di rilevare la nascita di nuovi picchi di martensite indotta da stress, come il (209) ed il (1117), mentre altri di elevata intensità, come il (2223), presenti al livello di deformazione del 2,5%, sono spariti. Occorre tuttavia ricordare che, a tale livello di deformazione, nel campione sono apparse numerose cricche intergranulari che possono aver influenzato la struttura scaricando alcune zone del campione e caricandone altre.

Lo studio dello spettro di diffrazione del campione scarico, figura 66, consente di constatare che quasi tutti i picchi relativi alla martensite indotta da stress sono ancora presenti, anche se diminuiti notevolmente di intensità, rispetto a quelli ottenuti con deformazioni del 2,5% e del 5%, questo conferma la presenza della martensite residua osservata in microscopia ottica. L'analisi ai raggi x consente inoltre di chiarire il fenomeno di "appiattimento" della struttura, osservato in microscopia, mediante la variazione dei parametri reticolari, tabella-6. In particolare, se si osserva la variazione del parametro reticolare che caratterizza la struttura cubica β_3 , si nota che questo passa da un valore di 5,83 Å alla deformazione del 5% ad un valore di 5,85 Å allo scarico, indicando quindi l'allungamento della cella.



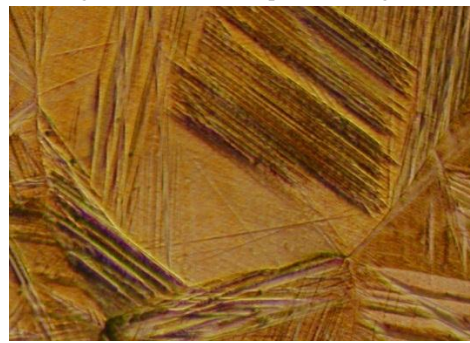
Fig. 62 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig. 62



Fig. 63 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig. 63

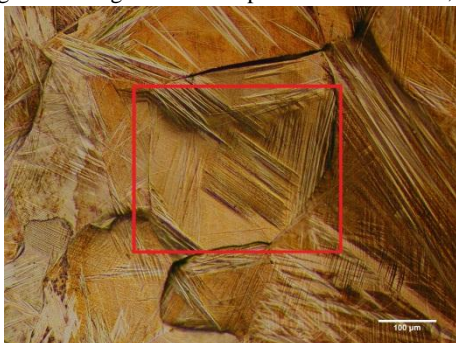
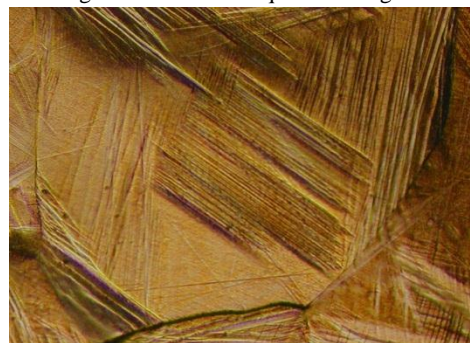


Fig. 64 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.64

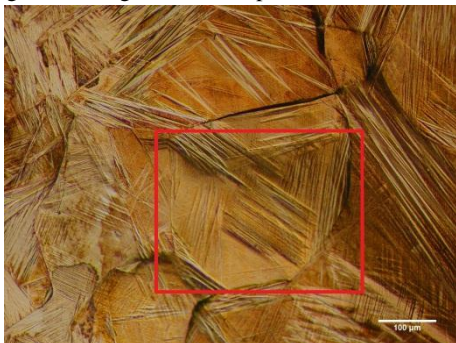


Fig. 65 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig.65

4.5 Campione trattato a 850°C e temprato in acqua

La struttura cristallina e la morfologia della martensite trovate in questo campione sono molto simili a quelli del campione temprato in acqua precedentemente analizzato, in particolare anche in questo caso la martensite indotta da stress è dello stesso tipo di quella termica cioè M18R.

Le osservazioni al microscopio ottico del campione indeformato mostrano che anche in questo caso la struttura non è totalmente martensitica, infatti sono presenti ampie zone nelle quali è chiaramente visibile la fase austenitica. Una di queste zone è visibile nella micrografia di figura 67. Nella zona in alto a sinistra della micrografia sono anche riconoscibili e ben definite le strutture della martensite del tipo a 'V' mentre in basso a destra si riconoscono le striature aghiformi conosciute in letteratura [90], come martensite aghiforme (*Needle martensite*) che costituiscono una diversa variante.

In figura 68 sono distinguibili le morfologie del campione deformato al 2,5%. Si può innanzitutto osservare che la maggior parte dei grani presenta una sola variante di martensite indotta da stress. Il grano al centro della micrografia sembra essere stato sottoposto ad un complesso stato di sollecitazione trasmesso dai grani circostanti, infatti, la maggior parte del grano è coperto da una sola variante del tipo a diamante (*diamond like*) che è cresciuta preferenzialmente a scapito di altre due varianti del tipo aghiforme sviluppatesi sui lati.

Dopo la deformazione del 5% le microstrutture esaminate mediante microscopia ottica diventano ancora più complesse. In figura 69 si possono osservare lamelle di martensite indotta da stress all'interno di zone con presenza di martensite termica, e mescolanza di piastre martensitiche appartenenti a vari gruppi di varianti.

Allo scarico, figura 70, il campione presenta ampie zone nelle quali è visibile la martensite residua, tuttavia ad una più attenta osservazione si può vedere che vi sono delle piccole zone nelle quali alcune lamelle aghiformi di martensite indotta da stress si sono ritrasformate in austenite.

La conferma dei cambiamenti morfologici osservati ci viene fornita dall'analisi degli spettri di diffrazione riportati in figura 71.

Osservando lo spettro di diffrazione relativo al campione indeformato, rileviamo l'esistenza, sia della fase austenitica ordinata β_3 individuata dalla presenza dei picchi (511)



e(620) sia della fase martensitica M18R individuata dalla presenza dei picchi con indici di miller (0017) (-202) (208) (-2010) e (407).

Esaminando lo spettro di diffrazione del campione deformato del 2,5% si nota la scomparsa del picco (511) appartenente alla fase β_3 e la cospicua riduzione di intensità del picco (620) appartenente alla stessa fase. Si assiste, inoltre, alla nascita della martensite indotta da stress individuata dalla presenza dei picchi (-205) (209) (2011) (225) (-336). La martensite ottenuta è del tipo M18R, tale risultato conferma quanto osservato anche negli altri campioni, e dimostra che il parametro che maggiormente influenza la tipologia di martensite ottenibile è determinato dall'ordine della fase genitrice. La deformazione ha inoltre avuto l'effetto di far aumentare il picco (407) e diminuire il picco (208) entrambi già presenti nel campione indeformato.

L'analisi dello spettro del campione deformato del 5% dimostra che all'aumentare della deformazione alcune varianti martensitiche si sono accresciute rispetto ad altre, infatti il picco (-205) aumenta molto di intensità mentre altri picchi come il (2011) il(225) (-336) ed il (407) tendono a scomparire. Si assiste anche ad un'ulteriore riduzione del picco (620) appartenente alla fase austenitica β_3 .

L'analisi dello spettro relativo al campione scarico consente di confermare la presenza della martensite residua osservata in microscopia ottica sono infatti visibili i picchi (0017) (-205) (209) (3313) e (1520) tutti appartenenti a tale fase. Inoltre la presenza del picco (220) della fase austenitica β_3 permette di provare la trasformazione inversa (martensite-austenite) di una parte delle lamelle aghiformi di martensite indotta da stress.

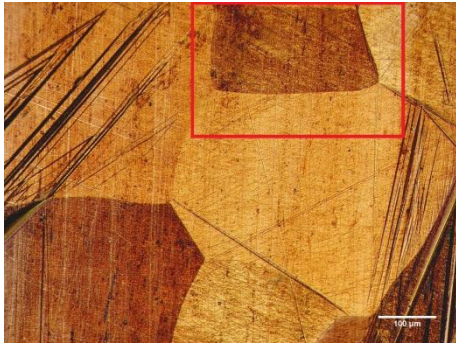
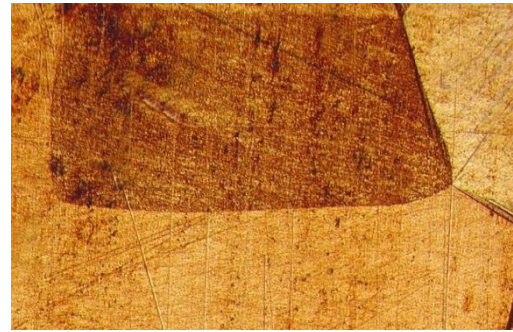


Fig. 67 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig.67



Fig. 68 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.68

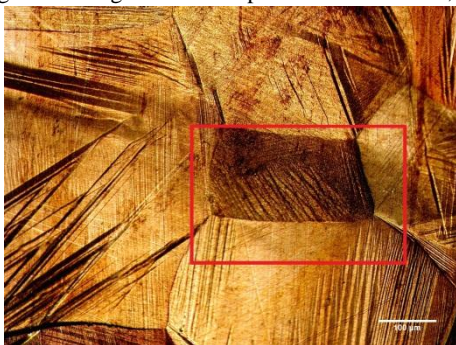


Fig. 69 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.69

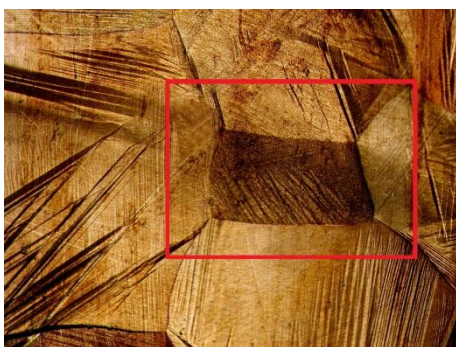


Fig. 70 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig.70

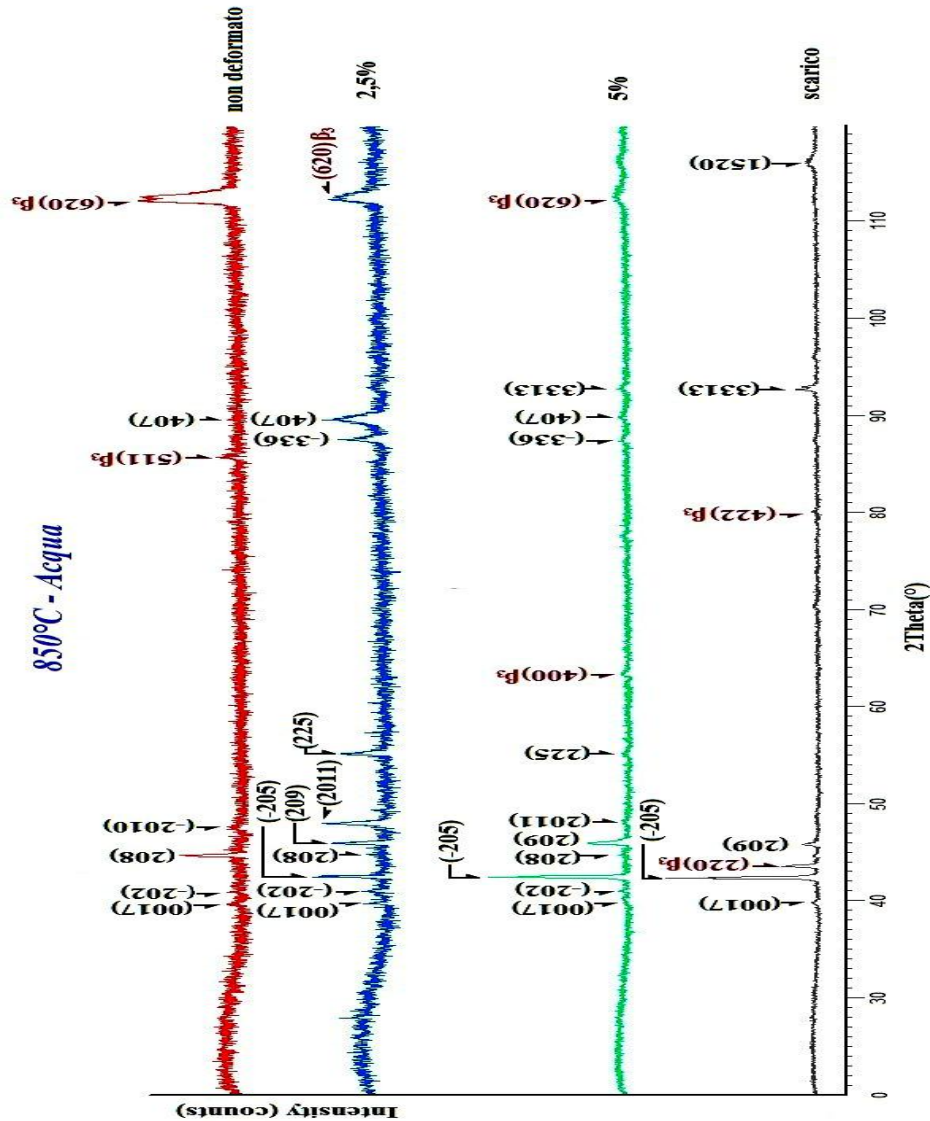


Fig. 71 Diffratogrammi del campione omogeneizzato a 850°C e temprato in acqua

Tab. 7 – Parametri reticolari delle fasi del campione temprato in acqua da 850°C

Campione omogeneizzato a 850°C	Fase				
	Martensite M18R				β_3 (L ₂₁)
Deformazione imposta	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [°]	a[Å]
$\epsilon_p=0\%$	4,45	5,27	38,66	89,08	5,8707
$\epsilon_p=2.5\%$	4,489	5,2865	38,759	89,134	5,8707
$\epsilon_p=5\%$	4,44	5,2970	38,89	89,20	5,8707
Scarico	4,449	5,28	38,665	89,19	5,8750

4.6 Campione trattato a 750°C e temprato in acqua e ghiaccio

Dopo il trattamento termico di omogeneizzazione a 750°C il campione è stato temprato in acqua e ghiaccio alla temperatura di 0°C. Poiché la tempra è stata eseguita ad una temperatura molto al di sotto della temperatura di martensite finish ($M_f=14,11^\circ\text{C}$) la struttura che si ottiene, in assenza di carico, dopo il raffreddamento è totalmente martensitica. In figura 72, si può osservare la tipica struttura della martensite a 'V' che si presenta come una sorta di spina di pesce avente diverse varianti indipendenti, inoltre al centro della micrografia sono visibili anche alcune lunghe strisce parallele, che costituiscono un altro tipo di martensite chiamato martensite lamellare o *twin-like* [91]. Dopo la deformazione del 2,5% del campione, dalle micrografie è stata riscontrata la presenza di piccolissime quantità di martensite indotta da stress di tipo aghiforme; inoltre si è rilevato un accomodamento della struttura che è chiaramente visibile in alcune zone del provino. Infatti se si confronta la zona indicata dalla freccia in rosso in figura 73 con quella analoga riportata in figura 72 si può notare un leggero spostamento delle lamelle martensitiche. La figura 74 mostra la micrografia del campione dopo la deformazione del 5%, la parte contrassegnata con le due frecce rosse, sulla destra della fotografia, mostra chiaramente la presenza di martensite indotta da stress all'interno di placche di martensite termica. Scaricando il campione, figura 75, la martensite indotta da stress scompare quasi totalmente lasciando solo delle piccole tracce.

Le analisi diffrattometriche eseguite sul campione chiariscono meglio quanto osservato in microscopia ottica. Dallo spettro di diffrazione del campione indeformato, figura 76, si rileva, contrariamente a quanto osservato in microscopia, la presenza di due fasi, la martensite M18R individuata dalla presenza dei picchi (202),(205),(0018),(2010),(-2011),(-2025),(-335) e (405), è la fase austenitica β_3 individuata dai picchi (422) e (620) che presentano intensità relative molto basse proprio perché in questo campione la quantità di austenite presente dopo la tempra è esigua.

L'analisi dello spettro del campione deformato dello 2,5% da invece conferma dell'accomodamento della struttura, infatti alcuni picchi della martensite termica come il (202) e il (405) aumentano notevolmente di intensità mentre altri come lo (0018) e il (-2011) diminuiscono di intensità. Si assiste inoltre ad un maggior ordinamento della struttura austenitica in quanto il picco (422) di tale fase aumenta di intensità. A questo



livello di deformazione la presenza della martensite indotta da stress e testimoniata dai picchi (2236) e (2039) di nuova formazione.

Dallo spettro di diffrazione del campione deformato al 5% si vede come la deformazione ha continuato ad influire sull'accomodamento della martensite termica preesistente alla sollecitazione, infatti il picco (0018) aumenta di intensità mentre i picchi (2010),(-2011) e (405) diminuiscono apprezzabilmente la loro intensità. Oltre a ciò si assiste sia alla scomparsa della fase austenitica, sia alla nascita di numerosi picchi di martensite indotta da stress. Alcuni di questi picchi come il (203),(208),(312),(-3310)ed il (-2039) presentano intensità relativa elevata. e consentono di chiarire la presenza delle strutture aghiformi all'interno della martensite termica osservate in microscopia. Lo spettro di diffrazione rilevato allo scarico del campione dimostra, infine, che la maggior parte della martensite indotta da stress è scomparsa, rimangono infatti solo due picchi di piccola intensità il (208) e il(-2228). Al cessare della deformazione la struttura della martensite termica si presenta come quella di partenza, si possono, infatti, osservare gli stessi picchi che erano presenti nel campione indeformato, ossia i picchi (202), (205) (0018) (2010) (-2011) (-2025) e (405) che hanno però intensità relative diverse.

Concludendo si può affermare che in questo campione le deformazioni imposte hanno inizialmente contribuito ad ordinare la struttura ed in seguito a renderla totalmente martensitica infatti allo stato indeformato nel campione erano presenti due fasi (martensite M18R e poca austenite β_3), mentre allo scarico è presente solo martensite M18R di cui la maggior parte di tipo termico era già esistente prima della deformazione e la restante parte costituita da martensite indotta da stress.

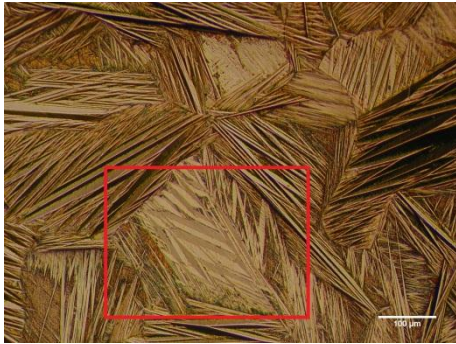
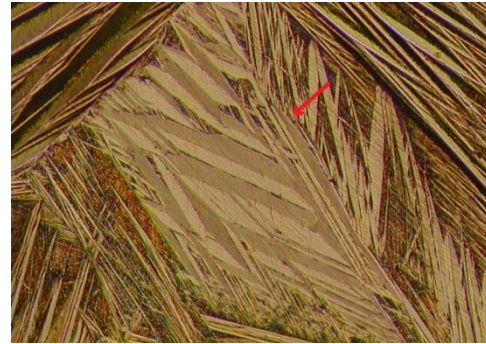


Fig. 72 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig.72

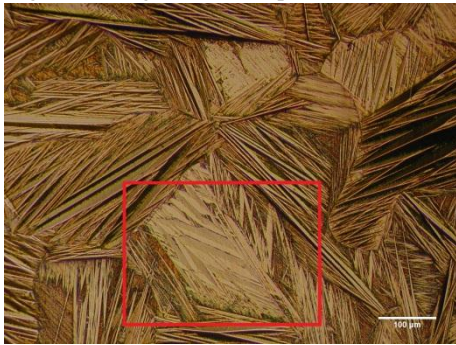
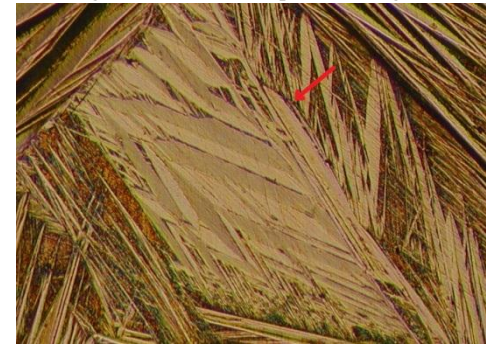


Fig. 73 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.73

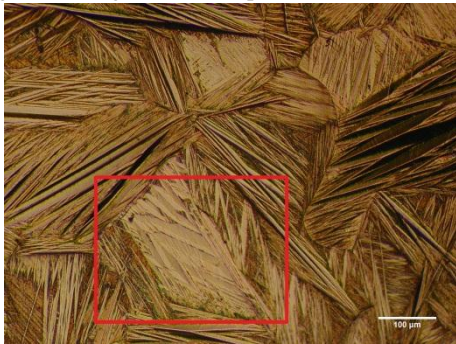
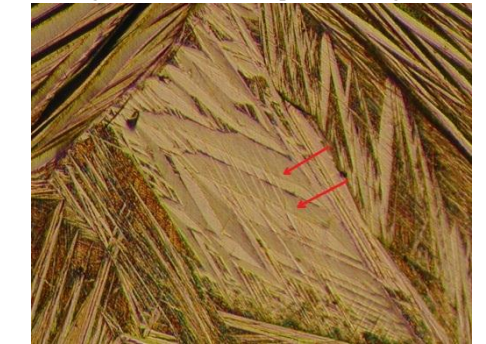


Fig. 74 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.74

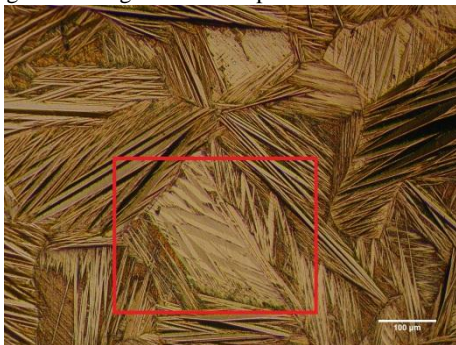
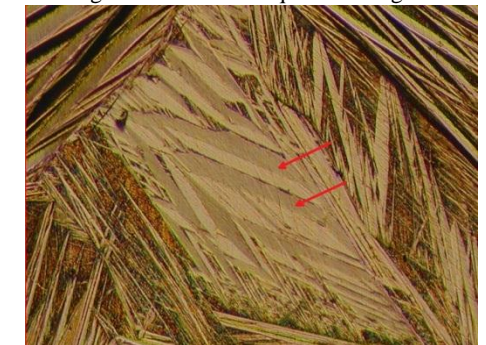


Fig. 75 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig. 75

4.7 Campione trattato a 850°C e temprato in acqua e ghiaccio

Il campione è stato inizialmente omogeneizzato alla temperatura di 850°C, e dopo cinque minuti è stato temprato in acqua e ghiaccio ossia, analogamente al caso precedente, ad una temperatura minore di martensite finish ($M_f=14,11^\circ\text{C}$)

La micrografia di figura 77 mostra la microstruttura del campione indeformato nella quale sono chiaramente visibili quattro grani che presentano varianti martensitiche con diversi orientamenti. La martensite è del tipo a lamelle e rivela delle striature interne distribuite irregolarmente che hanno l'aspetto di microtwins.

Quando la microstruttura martensitica è deformata fino al 2,5%, figura 78 avvengono dei cambiamenti morfologici. Si assiste alla nascita della martensite indotta da stress che si presenta sotto forma di lamelle aghiformi, le varianti di questa martensite che riescono a enucleare e crescere sono quelle che risultano più favorevolmente orientate rispetto alla sollecitazione imposta. Inoltre, le lamelle di martensite termica mostrano dei profili più 'affilati' causati verosimilmente dalle tensioni che si trasmettono lungo i bordi dei grani. Infine, in molti punti del campione si riscontrano delle cricche intergranulari lungo i bordi di grano che risultano meccanicamente più sollecitati.

Purtroppo portando il campione fino alla deformazione del 5% questo giunge a rottura.

In figura 79 è riportata una zona del campione dalla quale si può chiaramente vedere che dopo la rottura del campione è presente una parte rilevante di martensite residua, pur scomparendo alcune lamelle di martensite indotta da stress.

Esaminando lo spettro di diffrazione del campione indeformato, figura 80 si nota come sempre la presenza di due fasi cristalline, la β_3 individuata dalla presenza del picco (422), della martensite termica del tipo M18R individuata dalla presenza dei picchi (029),(202), (205), (208),(209),(-2025), (0412),(3311) e (-4010).

Dall'osservazione dello spettro del campione dopo che è stato sottoposto ad una deformazione nominale del 2,5% possono essere rilevati tre fenomeni:

- sia la presenza di due nuovi picchi della fase austenitica β_3 , il (220) e il (400) sia la riduzione del parametro reticolare della cella, tabella-9, che passa da $a=5,875\text{Å}$ ad $a=5,687\text{Å}$;
- la scomparsa di alcuni picchi della martensite termica, come il (205), (208),(209) (-2025), (3311) e (-4010), è la diminuzione di intensità dei picchi (029) e (0412);



- la presenza di numerosi picchi di martensite indotta da stress come il (0030), (-1129), (2224),(-1324),(2226) e il (-338).

Dallo spettro del provino portato a rottura si nota la formazione di alcuni picchi della martensite termica che erano scomparsi alla deformazione del 2,5% in particolare il (205) ed il (209) scompaiono inoltre i picchi (220) e (400) della fase ordinata β_3 . Infine, per quanto riguarda la martensite indotta da stress portando il provino a rottura si assiste sia alla formazione di nuovi picchi come il (-1117),(-1119),(2224),(244),(-2227), e il (-4010), sia ad una notevole variazione dell'intensità di alcuni picchi come il (2224) che diminuisce oppure il (2226) che aumenta.

Dal confronto tra gli spettri di diffrazione relativi al provino indeformato e al provino rotto si nota, figura 80:

- un sensibile aumento del picco (029) della martensite termica;
- un aumento di intensità del picco (422) della fase austenitica β_3 ;
- la presenza di numerosi picchi di martensite indotta da stress.

In definitiva dopo la rottura del campione si ha solo un parziale recupero della struttura di partenza poiché la deformazione imposta determina, in generale, la nascita di nuovi picchi di martensite ed una variazione dell'intensità degli stessi.

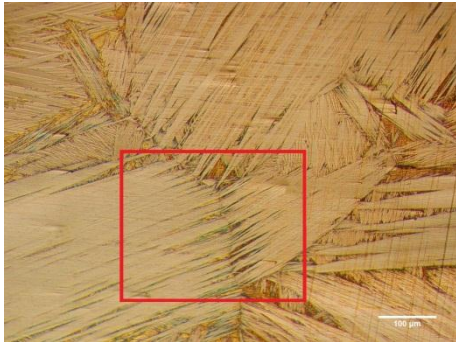
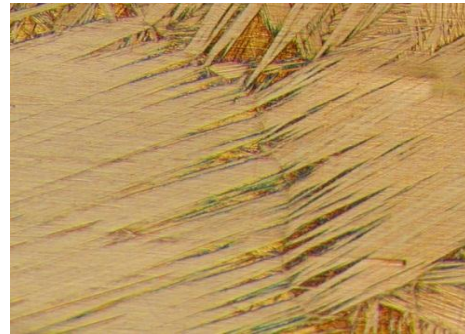


Fig. 77 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig.77

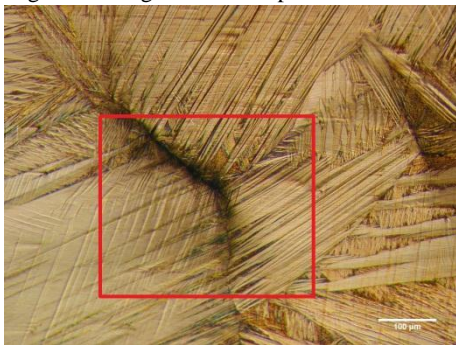
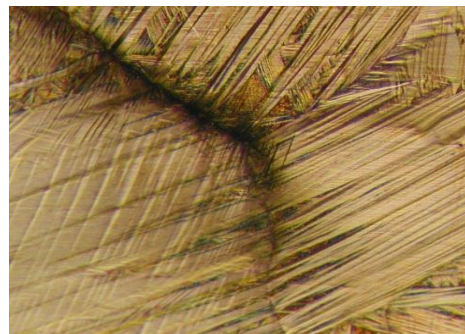


Fig. 78 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.78

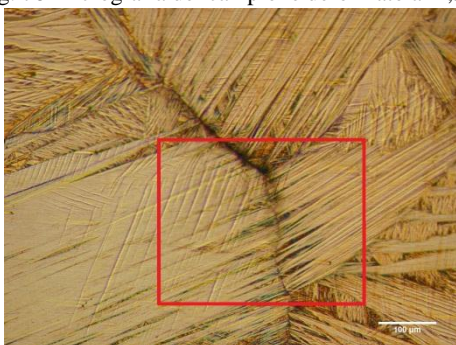
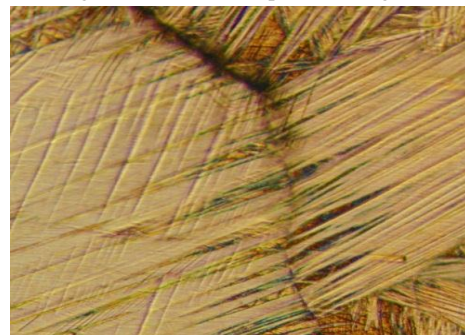


Fig. 79 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.79

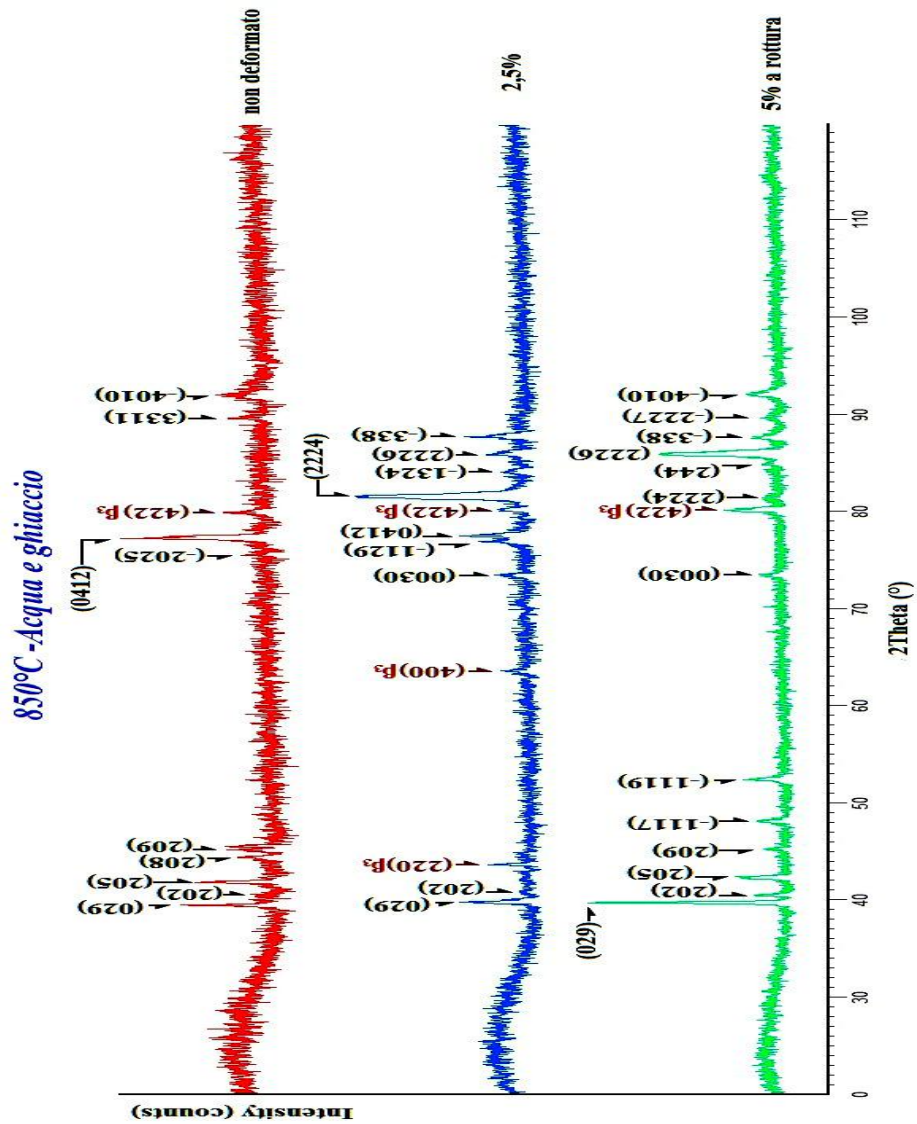


Fig. 80 Diffratogrammi del campione omogeneizzato a 850°C e temprato in acqua e ghiaccio

Tab. 9 – Parametri reticolari delle fasi del campione temprato in acqua e ghiaccio da 850°C

Campione omogeneizzato a 850°C	Fase				
	Martensite M18R				β_3 (L_{21})
Deformazione imposta	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [°]	a[Å]
$\epsilon_g=0\%$	4,485	5,348	38,476	88,956	5,875
$\epsilon_g=2.5\%$	4,4889	5,357	38,676	89,06	5,687
$\epsilon_g=5\%$ a rottura	4,48	5,35	38,63	89,12	5,8687

4.8 Campione trattato a 750°C e temprato in azoto liquido

Su questo campione dopo l'omogeneizzazione a 750°C per 5 minuti è stata eseguita una tempra 'criogenica' in azoto liquido alla temperatura di -196°C ossia ad una temperatura molto inferiore a quella di martensite start $M_f=14.11^\circ\text{C}$. Le microscopie del campione non ancora deformato figura 81 mostrano che la microstruttura, a differenza di quanto ci si può attendere, non è totalmente martensitica infatti sono chiaramente visibili all'interno dei grani delle zone nelle quali è presente la fase austenitica. La presenza di questa austenite residua può essere spiegata tenendo conto del fatto che durante la tempra, a causa dell'eccessivo sbalzo termico, la lega subisce una contrazione del reticolo che porta probabilmente alla stabilizzazione della martensite. La stabilizzazione della martensite sembra essere il motivo per cui quando il campione viene portato da -196°C alla temperatura ambiente (circa 28°C) pur subendo un riscaldamento superiore alla temperatura di austenite finish, $A_f=19.46^\circ\text{C}$, la trasformazione inversa martensite-austenite non avviene totalmente. La struttura della martensite ottenuta tramite il trattamento termico suddetto rispecchia l'ordine della fase genitrice e si presenta con la formazione di numerose varianti aventi direzioni diverse all'interno di ogni singolo grano.

Dalle micrografie eseguite sul campione dopo la deformazione del 2,5%, figura 82, la presenza di martensite indotta da stress è stata trovata solo in limitate zone dello stesso ed in quantità esigua; questa ha una struttura aghiforme caratterizzata da lamelle sottili e parallele disposte in direzione perpendicolare alle piastre di martensite termica.

L'aumento della deformazione al 5%, determina l'accrescimento della struttura martensitica aghiforme precedentemente osservata, la quale, figura 83, in alcuni punti, tende ad addensarsi. Tuttavia, tale aumento di deformazione non determina l'enucleazione di altre strutture aghiformi indotte da stress.

Allo scarico si osserva la scomparsa di queste strutture aghiformi, figura 84. L'analisi diffrattometrica ha confermato che dopo il trattamento termico, nel campione erano presenti due fasi. La fase austenitica $\beta_3(L_{21})$, ed in seguito alla trasformazione austenite-martensite, la fase martensitica M18R con struttura cristallina monoclinica. Osservando il diffrattogramma del campione indeformato, figura 85, si possono vedere i picchi (220), (400), (440) e (620) della fase austenitica ordinata β_3 , mentre i piani di riflessione con

indici di Miller (202),(204),(205),(0018),(209),(2010),(-229),(0225),(0030)(1321),(400),(408),(2411),(4013),e (3133) sono tutti relativi alla martensite M18R ottenuta per via termica.

Dal diffrattogramma del campione deformato al 2,5% si osserva :

- la diminuzione di intensità di tutti i picchi relativi alla fase β_3 , la quale sembra compattarsi poiché il parametro reticolare di cella, tabella-10, passa dal valore $a=5.8707^\circ\text{A}$ al valore $a=5.86^\circ\text{A}$;
- la diminuzione di intensità di tutti i picchi relativi alla martensite termica, ad esclusione del picco (2010) che in controtendenza agli altri aumenta notevolmente. Tale diminuzione di intensità è dovuta ad un accomodamento della struttura che si manifesta con la tendenza delle varianti martensitiche ad orientarsi nel verso della sollecitazione;
- l'esigua presenza della martensite indotta da stress che è confermata solo dal picco (-2028) di piccolissima intensità.

L'analisi dello spettro di diffrazione del campione deformato del 5% conferma con la presenza del picco (0411) l'accrescimento, se pur esiguo, delle strutture aghiformi della martensite indotta da stress osservate in microscopia ottica. Si assiste poi alla scomparsa, per quanto riguarda la fase austenitica, dei picchi (400) e (440) ed alla nascita del picco (422), inoltre osservando la tabella-10 si nota che a tale livello di deformazione la cella della struttura austenitica si ridistende, infatti il parametro reticolare passa dal valore $a=5.86^\circ\text{A}$ al valore $a=5.865^\circ\text{A}$. Per quanto riguarda la martensite termica, l'aumento di deformazione favorisce l'aumento di intensità di alcuni picchi come il (204), (205), (0018) e il (408) e la diminuzione del picco (1321), mentre spariscono i picchi (400), (4013) e (3133) viene in questo modo confermato l'accomodamento della struttura.

Infine osservando lo spettro di diffrazione del campione scarico si vede che la struttura è simile a quella del campione indeformato, infatti, sono presenti:

- i picchi (220), (422) e il (620) che attestano la presenza della fase austenitica.
- i picchi (202) (204) (205) (0018) (2010) (-1321), (408), (2411) e (4013) pur presentando intensità diverse rispetto al campione indeformato confermano la presenza della martensite termica.
- mancano i picchi (0411) e (-2028) relativi alla martensite indotta da stress.

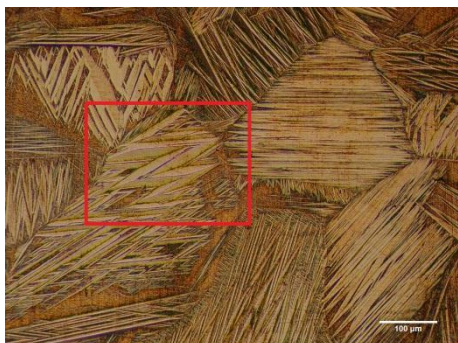


Fig.81 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig.81

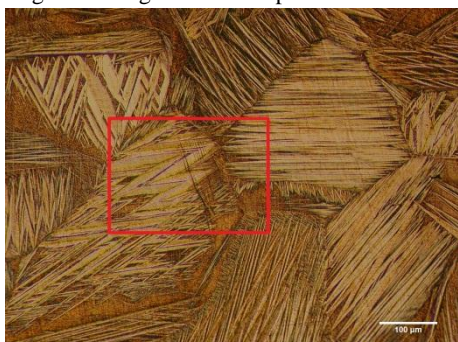


Fig. 82 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.82



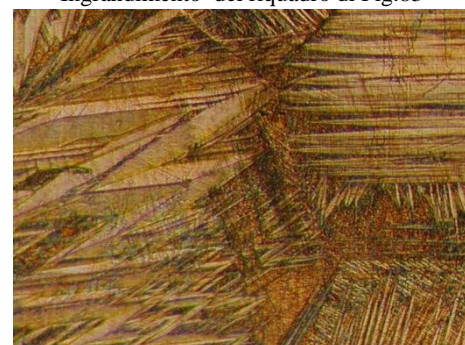
Fig. 83 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.83



Fig. 84 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig.84

4.9 Campione trattato a 850°C e temprato in azoto liquido

Per il campione temprato in azoto liquido partendo dalla temperatura di 850°C, le osservazioni al microscopio ottico evidenziano la presenza di diverse varianti cristallografiche martensitiche, dovute all'effetto dell'elevato salto termico sostenuto dalla lega durante la tempra e di piccole quantità della fase ordinata β_3 .

Se si osserva la micrografia del provino indeformato dopo il trattamento termico figura 86, si nota – analogamente al caso precedente – una struttura costituita da molte varianti di martensite, caratterizzate da martensite di forma a “V” con varianti autoaccomodanti, (V-type self-accommodating), da strutture con morfologia lamellare (twin-like morphology) e da una struttura di placchette a zig zag.

Nelle micrografie eseguite sul campione dopo la deformazione del 2,5%, figura 87, la martensite indotta da stress è testimoniata dalla presenza, in prossimità dei bordi di grano, di una struttura aghiforme caratterizzata da lamelle sottili e parallele, disposte in direzione perpendicolare alle piastre di martensite termica. Si nota, inoltre, un accomodamento della struttura, infatti, la martensite termica del tipo a V che si presenta con piastre dai profili ‘affilati’ o ‘taglienti’, chiaramente visibili in figura 86 appare come appiattita nella micrografia di figura 87.

Quando il campione viene deformato fino al 5%, dalle micrografie è possibile osservare l'aumento della martensite indotta da stress, tale aumento è evidenziato sia dall'enucleazione di nuove strutture aghiformi sia dall'estensione e dall'accrescimento di alcune di quelle già formatesi al precedente livello di deformazione. È possibile, inoltre, osservare nelle zone indicate dalle frecce rosse, in figura 87 e figura 88, un aumento dell'accomodamento della struttura evidenziato peraltro dalla variazione, ad ogni livello di deformazione, dei parametri reticolari riportati in tabella-11. Scaricando il campione, figura 89, la martensite indotta da stress rimane quasi totalmente inalterata ed è possibile notare anche un parziale recupero della situazione iniziale.

Dall'analisi ai raggi X si ha la conferma della presenza di due fasi cristalline, la fase genitrice ordinata β_3 e la martensite M18R. Infatti, analizzando lo spettro del campione indeformato, figura 90, si nota la presenza del picco(400) tipico della struttura β_3 , mentre la martensite termica viene rilevata dalla presenza dei piani con indici di Miller (0017),(205),(0213),(1119),(0218),(228),(0030),(330) e (-405).

Dal diffrattogramma relativo alla deformazione imposta del 2.5% si constata:

- la nascita di nuovo picco di scarsa intensità, il (220), della fase austenitica e la scomparsa del picco (400);
- l'enucleazione della martensite indotta da stress riscontrata in microscopia ottica e confermata dalla presenza di due picchi, non presenti nel campione indeformato, il (119) di piccola intensità ed il picco (3110) di elevata intensità;
- l'accomodamento della struttura della martensite termica che è provato dal fatto che alcuni picchi, relativi a tale fase, come lo (0017), (0213), aumentano di intensità, mentre altri come il (205), (0218), (0030) e il (-405) diminuiscono, infine, spariscono i picchi (1119) (228) e (330).

Osservando lo spettro di diffrazione del campione deformato al 5%, figura 90, si nota che il profilo del diffrattogramma mostra cambiamenti distinti, che interessano entrambe le fasi presenti.

Si può ipotizzare, infatti, di trovarsi di fronte ad un meccanismo specifico, in base al quale le piastre martensitiche si riorientano all'aumentare della deformazione generando una doppia trasformazione 'stress assistita'.

Aumentando la deformazione si assiste da una parte alla trasformazione di una piccola parte della martensite in austenite (che potremmo chiamare trasformazione inversa stress assistita), in quanto aumenta il picco (220) relativo alla fase β_3 , dall'altra alla trasformazione della martensite in una variante più favorevolmente orientata rispetto al campo di sollecitazione applicato (martensite indotta da stress), testimoniata dalla presenza dei picchi (119), (3110) e dal picco di nuova formazione (043). Inoltre, poiché la martensite termica è costituita da varianti autoaccomodanti, la deformazione causa movimenti delle lamelle generando cambiamenti della struttura che sono riscontrabili tramite l'aumento o la diminuzione di alcuni picchi.

Osservando, infine, lo spettro di diffrazione del provino scaricato si nota che i picchi della martensite (sia termica sia indotta da stress) rimangono quelli già osservati alla deformazione del 5% ma presentano intensità relative diverse, mentre il picco (220) relativo alla fase austenitica aumenta di intensità. Quanto osservato prova che allo scarico la struttura continua a riorientarsi, ma al cessare della deformazione la martensite indotta dallo stress non subisce trasformazione inversa.

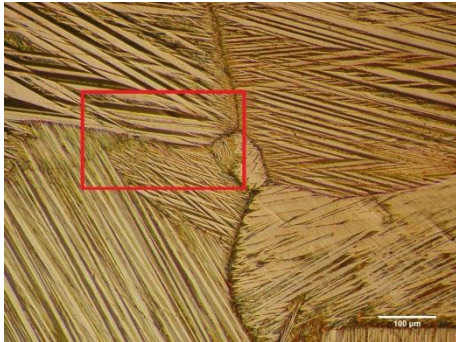


Fig. 86 Micrografia del campione indeformato



Ingrandimento del riquadro di Fig.86

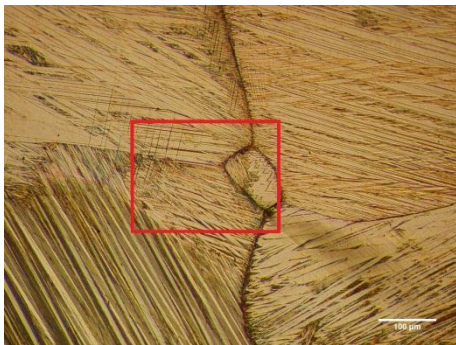
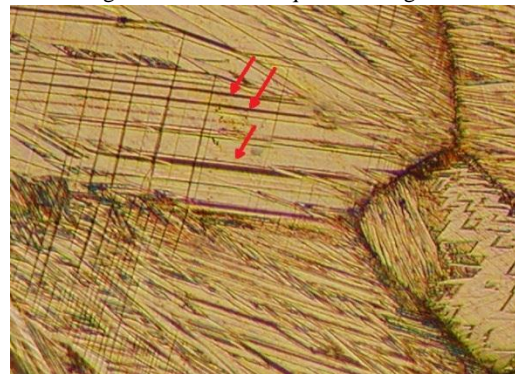


Fig. 87 Micrografia del campione deformato al 2,5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.87

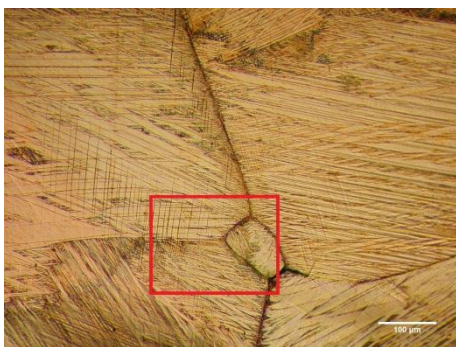
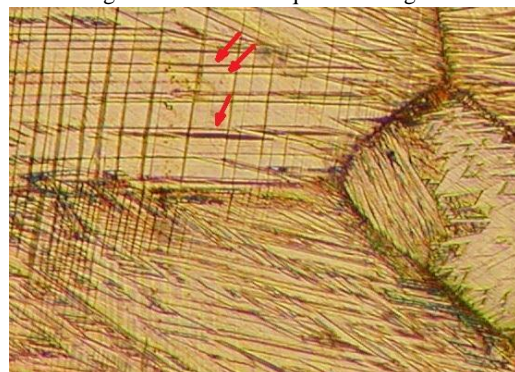


Fig. 88 Micrografia del campione deformato al 5%



Ingrandimento del riquadro di Fig.88

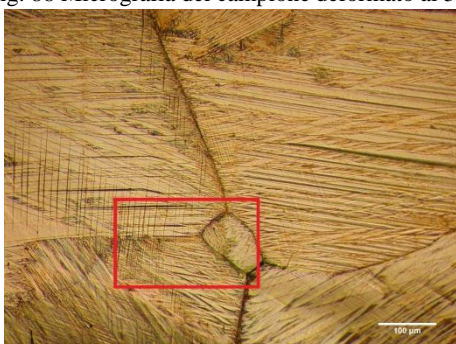
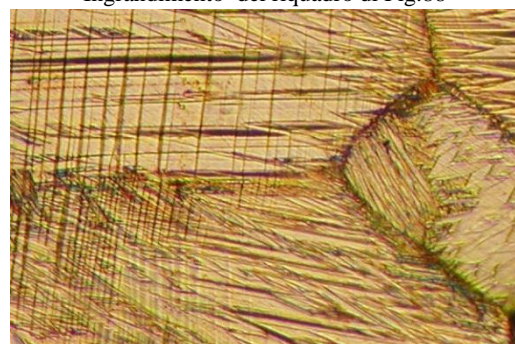


Fig. 89 Micrografia del campione scarico



Ingrandimento del riquadro di Fig.89

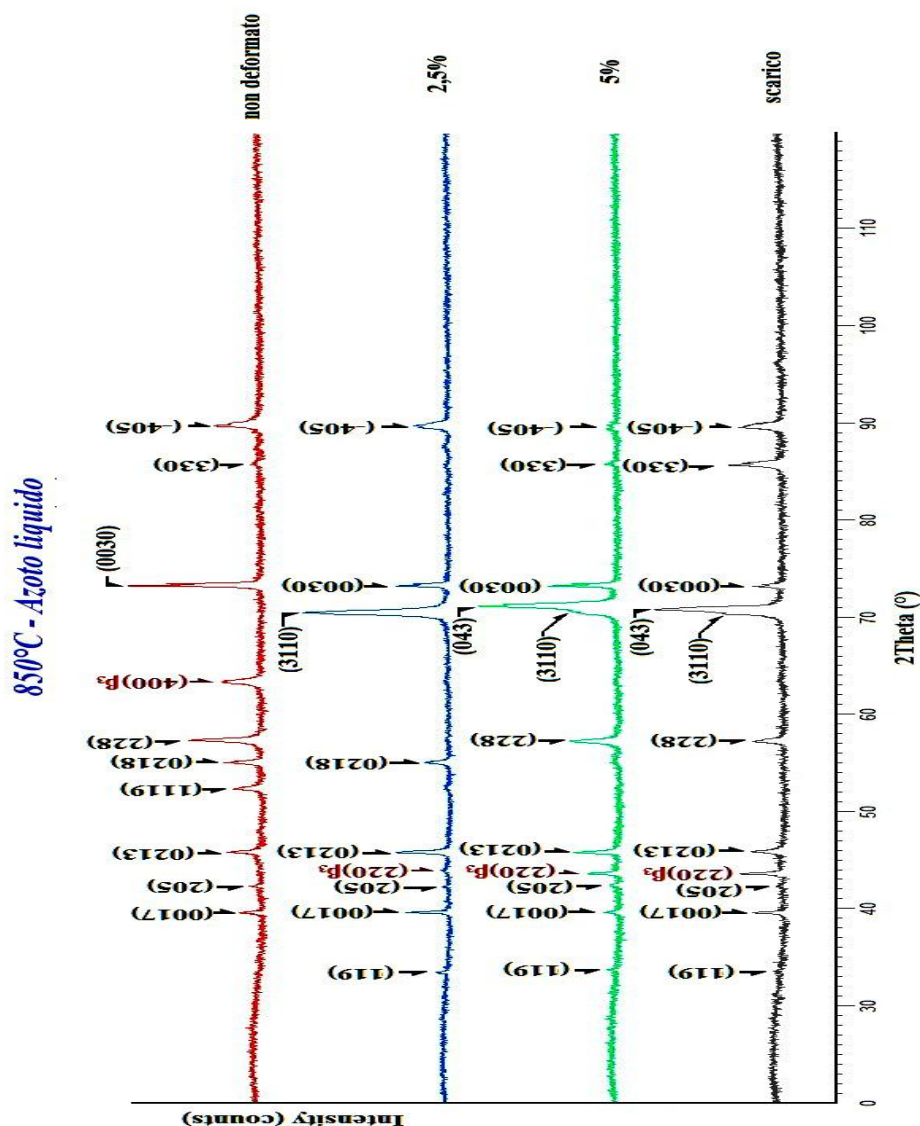


Fig. 90 Diffratogrammi del campione omogeneizzato a 850°C e temprato in azoto liquido

Tab. 11– Parametri reticolari delle fasi del campione temprato in azoto liquido da 850°C

Campione omogeneizzato a 850°C	Fase				
	Martensite M18R				$\beta_3 (L_{21})$
Deformazione imposta	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [°]	a[Å]
$\epsilon_g=0\%$	4,42	5,32	38,69	89,68	5,8707
$\epsilon_g=2.5\%$	4,42	5,32	38,71	89,69	5,85
$\epsilon_g=5\%$	4,4189	5,332	38,8	89,7	5,8707
Scarico	4,42	5,34	38,698	89,73	5,874



Capitolo V

Conclusioni e sviluppi futuri

Quando si applica uno stress ad una lega con struttura martensitica termoelastica si possono verificare diversi tipi di deformazione microscopica.

Come esposto nei precedenti capitoli, il principale obiettivo del presente lavoro è stato quello di individuare le modifiche strutturali apportate dalla deformazione su dei campioni, di una lega Cu-Zn-Al policristallina, nei quali era già presente della martensite indotta termicamente. Nei campioni di leghe policristalline lo stato di sollecitazione a livello locale può essere complesso, per cui le varie modalità di deformazione microscopica possono manifestarsi sia singolarmente che in combinazione, inoltre le varie morfologie sono influenzate da vari fattori, quali: l'orientamento della sollecitazione, il livello di deformazione massima realizzabile, la temperatura, la stabilità energetica di ogni struttura, ecc..

In tutti i campioni analizzati sono state riscontrate due modalità principali di trasformazione:

- (1) coalescenza e/o riorganizzazione di varianti martensitiche tra interfacce martensite-martensite;
- (2) nascita di varianti tra interfacce martensite-austenite con sviluppo di lamelle aghiformi separate le une dalle altre;

Nei campioni raffreddati in aria, a differenza di tutti gli altri, la modalità di trasformazione predominante è stata solamente la seconda delle due descritte.

Altri punti in comune che sono stati riscontrati su tutti i campioni oggetto d'esame, sono i seguenti:

- il confronto tra le micrografie ed i diffrattogrammi ha messo in evidenza che la struttura varia in base al tipo di trattamento termico eseguito e alla deformazione subita dal campione;
- l'applicazione di una sollecitazione esterna ha contribuito all'ordinamento della struttura;
- la struttura austenitica ordinata trovata è un super reticolo del tipo Cu_2MnAl indicato in letteratura come β_3 o (L_{21});
- la trasformazione di fase austenite-martensite è $L_{21} \rightarrow M_{18R}$ per tutte le condizioni di raffreddamento eseguite, infatti dalle tabelle 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, e 11 si può vedere che il rapporto a/b dei parametri reticolari è sempre minore di $\sqrt{3}/2$.

A tal proposito occorre ricordare che, se gli atomi della fase genitrice sono distribuiti in maniera casuale sul piano basale, il rapporto a/b deve essere uguale a $\sqrt{3}$ per la martensite 9R e uguale a $\sqrt{3}/2$ per la 18R. Tuttavia quando la fase genitrice è ordinata ed il piano basale consiste di atomi di differente dimensione il rapporto a/b è minore di $\sqrt{3}$ per la martensite 9R e minore di $\sqrt{3}/2$ per la 18R.

A parità di mezzo temprante, i campioni hanno mostrato le peculiarità di seguito descritte.

Per i campioni raffreddati in aria i risultati sperimentali indicano che la maggior parte della deformazione è stata recuperata mediante trasformazione inversa, avvenuta allo scarico del campione. Il comportamento osservato, assimilabile a quello di un materiale pseudoelastico, è dovuto alla maggior presenza, dopo il trattamento termico, di una fase ordinata ed al fatto che i provini sono stati sottoposti a sollecitazioni meccaniche ad una temperatura di circa 28°C, per cui compresa nell'intervallo ($A_f < T < M_d$).

In particolare, nel campione temprato partendo da 750°C si è notato che:

- ✓ subito dopo la tempra si è in presenza della struttura tipica della fase β_3 caratterizzata da grani uniformemente distribuiti, regolari ed equiassici, all'interno dei quali sono presenti piccole lamelle di martensite termica;



- ✓ all'aumentare della deformazione, aumenta la presenza di martensite indotta da stress; questa si presenta con una morfologia caratterizzata da piccole lamelle aghiformi;
- ✓ quando il campione viene scaricato si assiste ad un parziale recupero della struttura iniziale, spariscono infatti alcune lamelle di martensite, mentre altre rimangono a testimonianza che si è in presenza di una deformazione residua.

Nel campione temprato partendo da 850°C si è notato che:

- ✓ dopo il trattamento termico – analogamente al caso del provino precedente – si è in presenza di una struttura austenitica costituita da grani equiassici uniformemente distribuiti; in questo caso però il maggior salto termico ha favorito la formazione di martensite termica, che è presente in maggior quantità rispetto al campione temprato partendo da 750°C ed ha la tipica struttura a ‘V’ auto-accomodante;
- ✓ all'aumentare della deformazione applicata al campione si assiste ad un riorientamento della martensite termica e alla nascita della martensite indotta da stress che è caratterizzata da una struttura a fasce parallele;
- ✓ allo scarico del provino si è in presenza di una deformazione permanente poiché non tutta la martensite subisce la trasformazione inversa.

Nei campioni temprati in acqua la maggior parte della martensite indotta da stress formatasi durante le fasi di sollecitazione, non subisce – allo scarico – la trasformazione inversa e rimane come martensite residua. La martensite residua sembra aver perso la tipica tridimensionalità che la caratterizza e risulta appiattita. La trasformazione martensitica è avvenuta tramite un accomodamento del reticolo cristallino nella fase matrice, pertanto finché è persistita una componente dello sforzo lungo i piani di twinning, i provini hanno risposto semplicemente cambiando l'orientazione della struttura cristallina, grazie al movimento di due zone limitrofe. L'analisi ai raggi x consente di chiarire il fenomeno di “appiattimento” della struttura, osservato in microscopia, che si spiega mediante la variazione dei parametri reticolari.

Nel campione temprato partendo da 750°C si è osservato che:



- ✓ allo stato indeformato, erano visibili ampie zone di fase austenitica β_3 e le tipiche strutture della martensite termica del tipo a 'V' (V-type self-accommodating);
- ✓ con l'aumento della deformazione sono enucleate numerose piastre di martensite indotta da stress, caratterizzata da lamelle sottili e fittamente distribuite all'interno dei grani. Inoltre, si assiste ad un notevole danneggiamento causato dalla nascita di numerose cricche intergranulari, prodotte da una concentrazione di tensioni al bordo dei grani;
- ✓ lo studio dello spettro di diffrazione del campione scarico, consente di confermare la presenza della martensite residua osservata in microscopia ottica. Bisogna tuttavia ricordare che nel campione erano presenti numerose cricche intergranulari che possono aver influenzato la struttura, scaricandone alcune zone e caricandone altre.

Nel campione temprato partendo da 850°C si è osservato che:

- ✓ le analisi al microscopio ottico del campione indeformato mostrano, anche in questo caso, una struttura non totalmente martensitica, infatti sono presenti ampie zone nelle quali è chiaramente visibile la fase austenitica. Inoltre, sono anche riconoscibili e ben definite, le strutture della martensite del tipo a 'V' e di un'altra variante che si presenta con delle striature aghiformi, conosciuta in letteratura come martensite aghiforme (*Needle martensite*);
- ✓ all'aumentare della deformazione, la maggior parte dei grani presenta una sola variante di martensite indotta da stress. Alcuni di questi, in particolare, sono stati sottoposti ad un complesso stato di sollecitazione trasmesso dai grani circostanti e presentano una sola variante del tipo a diamante (*diamond like*), che è cresciuta preferenzialmente a scapito di altre varianti del tipo aghiforme. Si possono inoltre osservare lamelle di martensite indotta da stress, all'interno di zone con presenza di martensite termica;
- ✓ allo scarico il campione presenta ampie zone nelle quali è visibile la martensite residua, tuttavia, sono presenti delle piccole zone nelle quali alcune lamelle aghiformi di martensite indotta da stress si sono ritrasformate in austenite. L'analisi dello spettro di raggi X relativo al campione scarico, consente di confermare sia la presenza della martensite residua osservata in microscopia

ottica, sia di provare la trasformazione inversa (martensite-austenite) di una parte delle lamelle aghiformi di martensite indotta da stress.

Per i campioni temprati in acqua e ghiaccio si può affermare che, in generale, le deformazioni imposte contribuiscono inizialmente ad ordinare la struttura ed in seguito a renderla totalmente martensitica. In entrambi i campioni, infatti, inizialmente erano presenti due fasi (martensite M18R e austenite $\beta 3$). Nel campione temprato partendo da 750°C allo scarico vi è solo martensite M18R di cui, la maggior parte di tipo termico, era già esistente prima della deformazione, mentre la restante parte è costituita da martensite indotta da stress.

Il campione temprato partendo da 850°C purtroppo, raggiunta la deformazione del 5%, è giunto a rottura. Dopo la rottura si ha solo un parziale recupero della struttura di partenza, poiché la deformazione imposta ha comunque determinato, complessivamente, la nascita di nuovi picchi di martensite ed una variazione dell'intensità degli stessi.

Nel campione temprato partendo da 750°C si è riscontrato che:

- ✓ essendo la tempra eseguita ad una temperatura molto al di sotto della temperatura di martensite finish ($M_f=14,11^\circ\text{C}$), la struttura che si ottiene – in assenza di carico – dopo il raffreddamento, è totalmente martensitica;
- ✓ la morfologia osservata si presenta sia con la struttura a spina di pesce, tipica della martensite a 'V', avente diverse varianti indipendenti, sia con alcune lunghe strisce parallele, che costituiscono un altro tipo di martensite, chiamata lamellare o *twin-like*;
- ✓ dopo la deformazione è stata riscontrata la presenza di piccolissime quantità di martensite indotta da stress di tipo aghiforme, all'interno di placche di martensite termica. Inoltre, si è rilevato un accomodamento della struttura che è chiaramente visibile in alcune zone del provino;
- ✓ scaricando il campione, la martensite indotta da stress scompare quasi totalmente, lasciando solo delle piccole tracce. Lo spettro di diffrazione rilevato allo scarico del campione dimostra, infatti, che la maggior parte della martensite indotta da stress è scomparsa. Al cessare della deformazione, la struttura della martensite



termica si presenta come quella di partenza e si possono osservare gli stessi picchi che erano presenti nel campione indeformato.

Nel campione temprato partendo da 850°C, in acqua e ghiaccio ossia, analogamente al caso precedente, ad una temperatura minore di martensite finish ($M_f=14,11^\circ\text{C}$), si è riscontrato che:

- ✓ la microstruttura del campione indeformato presenta varianti martensitiche con diversi orientamenti. La martensite è del tipo a lamelle e rivela delle striature interne distribuite irregolarmente che hanno l'aspetto di microtwins;
- ✓ quando la microstruttura martensitica è deformata fino al 2,5%, si assiste alla nascita della martensite indotta da stress, che si presenta sotto forma di lamelle aghiformi. Le varianti di questa martensite che riescono a enucleare e crescere sono quelle che risultano più favorevolmente orientate rispetto alla sollecitazione imposta. Inoltre, le lamelle di martensite termica mostrano dei profili più 'affilati' causati verosimilmente dalle tensioni che si trasmettono lungo i bordi dei grani. Infine, in molti punti del campione si riscontrano delle cricche intergranulari lungo i bordi di grano che risultano meccanicamente più sollecitati.
- ✓ portando il campione fino alla deformazione del 5% questo giunge a rottura. Dopo la rottura è presente una parte rilevante di martensite residua, pur scomparendo alcune lamelle di martensite indotta da stress. Dallo spettro di diffrazione dei raggi X del provino portato a rottura, si nota la formazione di alcuni picchi della martensite termica che erano scomparsi alla deformazione del 2,5%, mentre, per quanto riguarda la martensite indotta da stress, si assiste sia alla formazione di nuovi picchi sia ad una notevole variazione dell'intensità di alcuni picchi preesistenti.

Sui *campioni temprati in azoto liquido* pur essendo stata eseguita una tempra 'criogenica' in azoto liquido alla temperatura di -196°C , ossia molto inferiore a quella di martensite start $M_f=14,11^\circ\text{C}$, la microstruttura dei campioni, a differenza di quanto ci si può attendere, non è totalmente martensitica. Infatti, sono chiaramente visibili all'interno dei grani delle zone nelle quali è presente la fase austenitica. La presenza di questa austenite può essere spiegata tenendo conto del fatto che durante la tempra, a causa dell'eccessivo



sbalzo termico, la lega subisce una contrazione del reticolo che porta probabilmente alla stabilizzazione della martensite. La stabilizzazione della martensite sembra essere il motivo per cui, quando il campione viene portato da -196°C alla temperatura ambiente (circa 28°C), pur subendo un riscaldamento superiore alla temperatura di austenite finish, $A_f=19.46^{\circ}\text{C}$, la trasformazione inversa martensite-austenite non avviene totalmente. Quando i campioni vengono deformati si può ipotizzare, inoltre, di trovarsi di fronte ad un meccanismo specifico, in base al quale le piastre martensitiche si riorientano all'aumentare della deformazione generando una doppia trasformazione 'stress assistita'. Infatti, aumentando la deformazione, si assiste da una parte alla trasformazione di una piccola quota della martensite in austenite (che potremmo chiamare trasformazione inversa stress assistita), dall'altra alla trasformazione della martensite in una variante più favorevolmente orientata rispetto al campo di sollecitazione applicato (martensite indotta da stress).

Nel campione temprato partendo da 750°C si è appurato che:

- ✓ la microstruttura, a differenza di quanto ci si poteva attendere, non è totalmente martensitica infatti sono chiaramente visibili all'interno dei grani delle zone nelle quali è presente la fase austenitica. La struttura della martensite ottenuta tramite il trattamento termico rispecchia l'ordine della fase genitrice e si presenta con la formazione di numerose varianti aventi direzioni diverse all'interno di ogni singolo grano;
- ✓ dopo la deformazione del 2,5%, la presenza di martensite indotta da stress è stata trovata solo in limitate zone dello stesso ed in quantità esigua; questa ha una struttura aghiforme caratterizzata da lamelle sottili e parallele disposte in direzione perpendicolare alle piastre di martensite termica;
- ✓ l'aumento della deformazione determina l'accrescimento della struttura martensitica aghiforme già formata ma non comporta l'enucleazione di altre strutture aghiformi indotte da stress;
- ✓ allo scarico si osserva la scomparsa di queste strutture aghiformi, confermata anche dall'analisi diffrattometrica.

Nel campione temprato partendo da 850°C si è appurato che:



- ✓ dopo il trattamento termico– analogamente al caso precedente – la microstruttura è costituita da molte varianti di martensite, caratterizzate dal tipo a “V” con varianti auto-accomodanti, (V-type self-accommodating), da strutture con morfologia lamellare (twin-like morphology) e da una struttura di placchette a zig zag;
- ✓ dopo la deformazione del 2,5%, si ha martensite indotta da stress, in prossimità dei bordi di grano, caratterizzata da una struttura aghiforme costituita da lamelle sottili e parallele, disposte in direzione perpendicolare alle piastre di martensite termica. Si nota, inoltre, un accomodamento della struttura, della martensite termica del tipo a ‘V’ che appare come appiattita anziché con piastre dai profili ‘affilati’ o ‘taglianti’;
- ✓ quando il campione viene deformato fino al 5%, si osserva l’aumento della martensite indotta da stress, tale aumento è evidenziato sia dall’enucleazione di nuove strutture aghiformi sia dall’estensione e dall’accrescimento di alcune di quelle già formatesi al precedente livello di deformazione;
- ✓ scaricando il campione, la martensite indotta da stress rimane quasi totalmente inalterata ed è possibile notare anche un parziale recupero della situazione iniziale.

Attraverso i risultati sperimentali ottenuti è stato possibile eseguire, sulla lega realizzata, una prima indagine volta ad individuare le principali caratteristiche microstrutturali, mentre le eventuali possibilità di impiego andranno valutate ed approfondite in studi successivi.

La lega studiata, seppur di facile realizzazione e lavorazione, presenta problemi di ingrossamento del grano cristallino e scarsa resistenza alla frattura, per cui, partendo dai risultati ottenuti, sarebbe interessante per gli sviluppi futuri poter eseguire gli stessi test in una lega della medesima composizione, alla quale però andrebbero aggiunte piccole quantità di un quarto elemento (Titanio o Zirconio) che consentirebbe di affinare il grano e migliorare la risposta alla frattura intergranulare.

Bisognerebbe ripetere i test, sia per la lega ternaria oggetto di studio sia per la lega alla quale è stato aggiunto un quarto elemento, realizzando mini provini piatti ad osso di cane



da sollecitare con la mini macchina di trazione, dotata in questo caso anche di una cella di Peltier. Mediante tale cella, il campione – mentre si trova in un dato stato di deformazione – potrebbe essere sottoposto a cicli di raffreddamento o riscaldamento. La mini macchina di trazione così predisposta andrebbe alloggiata all'interno del diffrattometro, per analizzare, *in situ*, le variazioni strutturali indotte – a parità di deformazione – dalla variazione di temperatura.

Inoltre, al fine di cercare una correlazione tra lo stato di deformazione imposto dalle varie sollecitazioni e le modificazioni strutturali indotte dalle deformazioni stesse, i risultati ottenuti e le microstrutture trovate andrebbero confrontati con quelli ottenuti mediante prove di trazione effettuate su campioni massivi, di forma cilindrica o ad osso di cane, per avere una caratterizzazione globale del comportamento della lega.

Infine, in virtù delle ottime proprietà di smorzamento strutturale, andrebbe svolta una campagna sperimentale che permetta l'individuazione dei parametri fondamentali che governano tale fenomeno.

Bibliografia

- [1] S. Miyazaki, Y. Ohmin e K. Otsuka, «Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys.,» *J de Phys.*, vol. 43, pp. 255-260., 1982.
- [2] S. Miyazaki, Y. Igo e K. Otsuka, «Effect of thermal cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys.,» *Acta Metall.*, vol. 34, pp. 2045-2051, 1986.
- [3] T. Sabur, M. Yoshida e S. Nenno, «Sabur, T., Y Deformation behaviour of shape memory Ti-Ni alloy crystals.,» *Scripta Metall. Mater.*, vol. 18, pp. 363-366., 1984.
- [4] F. Takei, T. Miura e S. Miyazaki, «Stress-induced martensitic transformation in a Ti-Ni single crystal.,» *Scripta Metall. Mater.*, vol. 17, pp. 987-992, 1983.
- [5] C. Zhi, K. Xing e Z. Hong, «Microstructure and Superelasticity of Severely Deformed TiNi Alloy.,» *Mater. Letters*, vol. 57, pp. 1086-1090, 2003.
- [6] N. B. Morgan, «Medical shape memory alloy applications – the market and its product.,» *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 378, pp. 16-23, 2004.
- [7] M. Wu e L. Schetky, «Industrial applications for shape memory alloys.,» *Proc. Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, CA, USA*, pp. 171-182, 2000.
- [8] G. Song, N. Ma e H. Li, «Applications of shape memory alloys in civil structures.,» *Eng. Struct.*, vol. 28, pp. 1266-1274., 2006.
- [9] L. Janke, C. Czaderski, M. Motavalli e J. Ruth, «Applications of shape memory alloys in civil engineering structures – Overview, limits and new ideas.,» *Mater. Struct.*, vol. 38, pp. 578-592., 2005.
- [10] P. Bassani, N. Lecis, A. Lo Conte, M. Carnevale, F. Passaretti e G. Carcano, «leghe SMA Base rame ad alto smorzamento: una scelta promettente.,» *33° convegno nazionale AIM*, 10-12 novembre 2010.
- [11] N. Santopuoli, L. Seccia, E. Troiani e V. Virgilli, «Utilizzo di Materiali a Memoria di Forma per il Restauro di Superfici Musive ed il Consolidamento di Paramenti Murari.,» in *Atti della Giornata di Studio “Rilievo, Modellazione e Restauro di Murature Antiche*, Pompei, 2005.
- [12] E. Patoor, D. Lagouds, P. Entchev, L. Brinson e X. Gao, «Shape memory alloys, Part I: general properties and modeling of single crystals.,» *Mechanics of Materials*, vol. 38, pp. 391-429, 2006.
- [13] L. Delaey, R. Krishnan, H. Tas e H. Warlimont, «Review Thermoelasticity, pseudoelasticity and

the memory effects associated with martensitic transformations,» 1974.

- [14] K. Otsuka e K. Shimizu, «Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys,» *International Metal Reviews*, vol. 31, n. 3, pp. 93-114, 1986.
- [15] A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe e S. Nenno, *Scr. Met.*, vol. 8, pp. 1055-1060, 1974.
- [16] K. Takenazawa e S. Sato, «Proc.Int.Symp. on New aspect of martensitic transformation,» *Suppl. to Trans. Jpn.Inst. Met*, vol. 17, pp. 233-238, 1976.
- [17] R. Oshima e E. Naya, *J. Jpn.Inst. Met.*, vol. 42, pp. 463-469, 1978.
- [18] J. Guilemany e J. Fernández, «On the mechanism of the two way shape memory effect obtained by stabilized stress induced martensite,» *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 30, pp. 319-323, 1994.
- [19] M. Cherkaoui, M. Berveiller e X. Lemoine, «Coupling between plasticity and martensitic phase transformation : overall behaviour of polycrystalline TRIP steels,» *International Journal of Plasticity*, vol. 16, pp. 1215-1241, 2000.
- [20] E. Gautier e E. Patoor, «Experimental observations for shape memory alloys and transformation induced plasticity phenomena,» *Mechanics of Solids with Phase Changes-CISM International Centre for Mechanical Science, Courses and Lectures.*, vol. 7, pp. 69-103, 1997.
- [21] K. Otsuka e X. Ren, «Recent developments in the research of shape memory alloys,» *Elsevier Intermetallics*, vol. 7, pp. 511-528, 1999.
- [22] M. Ahlers, G. Barceló e R. Rapacioli, « A model for the rubber-like behavior in CuZnAl martensites,» *Scripta Metall.*, vol. 12, p. p 1075, 1978.
- [23] K. Marukawa e K. Tsuchiya, «Short-range ordering as the cause of rubber like behavior in alloy martensites,» *Scripta Metall.*, vol. 32, p. p 77, 1995.
- [24] X. Ren e K. Otsuka, «Origin in rubber like behavior in metal alloys,» *Nature*, vol. 389, p. 579, 1998..
- [25] K. Marukawa e K. Tsuchiya, « Two important aging effects on the martensite phase in CuZnAl alloys. Rubber effect and stabilization of martensite,» *J. Phys. IV*, vol. 11, pp. 8-39, 2001.
- [26] Y. Cui, J. Wan, J. Man, J. Zhang e Y. Rong, « Intrinsic origin of rubber-like behavior in thermoelastic alloys,» *Applied Physics Letters*, vol. 102, pp. 1-5, 2013.
- [27] J. Otubo, F. Nascimento, P. Mei, L. Cardoso e M. Kaufman, «J.Otubo; F.Influence of austenite grain size on mechanical properties of stainless shape memory alloy,» *Materials Transactions*, vol. 43, pp. 916-919, 2002.

- [28] N. Bergeon, G. Guenin e C. Esnouf, «Characterization of the stress-induced ϵ -martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: microstructural observation at different scales, mechanism of formation and growth.,» *Materials Science and Engineering A.*, vol. 238, pp. 309-316, 1997.
- [29] K. Worden, W. Bullough e J. Haywood, «Smart technologies,» *World Scientific*, p. 109–135, 2003.
- [30] C. M. Wayman, «Scripta Metall,» vol. 5, p. 489, 1971.
- [31] A. Sato, E. Chishima, K. Soma e T. Mori, *Acta Metall.*, vol. 30, p. 1177, 1982.
- [32] S. Kajiwara, D. Liu, T. Kikuchi e N. Shinya, «Remarkable improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si based shape memory alloys by producing NbC precipitates,» *Scripta Materialia*, vol. 44, n. 12, pp. 2809-2814, 2001.
- [33] M. Sade, K. Halter e E. Hornbogen, «One Way Shape Memory effect in FeMnSi alloys and the effect of thermal cycling on the transformation behaviour of FeMnSi shape memory alloys.,» *Progress in shape memory alloys Transformation behaviour*, pp. 191-201, 1992.
- [34] C. Leinenbach, Z. Dong e A. Bergamini, «Novel Fe-based shape memory alloys with excellent shape recovery properties,» *Empa Activity-Report*, p. 5, 2008.
- [35] Z. Dong, U. Klotz, C. Leinenbach, A. Bergamini, C. Czaderski e M. Motavalli, «A novel Fe-Mn-Si shape memory alloy with improved shape recovery properties by VC precipitation,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, n. 1-2, pp. 40-44, 2009.
- [36] K. Worden, W. A. Bullough e J. Haywood, « Smart technologies,» *World Scientific* , pp. 109-135, 2003.
- [37] J. Van Humbeeck e J. Cederstrom, «The present state of shape memory materials and barriers still to be overcome,» 1994.
- [38] F. J. Gila e J. M. Guilemanyh, « Effect of cobalt addition on grain growth kinetics in Cu-Zn-Al shape memory alloys,» *Elsevier Intermetallics*, vol. 6, pp. 445-450, 1998.
- [39] M. Ahlers, «Proceedings of International Conference on Martensitic Transformations,» Nara, Japan, 1986.
- [40] T. Duerig, A. Pelton e D. Stockel, «Superelastic nitinol for medical devices,» *Medical Plastics and Biomaterials*, pp. 31-42, 1997.
- [41] R. Murray, «Initial Experience in Humans with a New Retrievable Inferior Vena Cava Filter,» *Radiology*, vol. 225, pp. 835-844, 2002.
- [42] K. R. Melton, «General applications of shape memory alloys and smart materials,» in *Shape*

Memory Materials, , Cambridge, Cambridge University Press, 1999, pp. 220-239.

- [43] B. V. Finander e L. Y., «Characterization of the unloading forces of Ni–Ti orthodontic archwires,» in *The first international conference on shape memory and superelastic technologies*, 1994.
- [44] J. V. Humbeeck, R. Stalmans e P. Besselink, «Metals as biomaterials.,» in *Shape memory alloys*, 1998.
- [45] J. Van Humbeeck, «Introduction to shape memory alloys,» in *Proceedings of the School and Symposium on Smart Structural Systems Technologies (S3T)*, Porto, Portugal, 2010.
- [46] M. Wechsler, M. Lieberman e T. Read, «On the theory of the formation of martensite,» *Transactions AIME*, pp. 1503-1515, 1953.
- [47] P. Kelly e L. Rose, «The martensitic transformation in ceramics – its role in transformation toughening,» *Progress in Materials Sc.*, vol. 47, pp. 463-557, 2002.
- [48] O. Blaschko, V. Dmitriev, G. Krexner e P. Toledano, «Theory of the martensitic phase transformations in lithium and sodium,» *Phys. Review*, vol. 59 B, n. 14, 1999.
- [49] R. James e K. Hane, «Martensitic transformations and shape-memory materials,» *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 197-222, 2000.
- [50] J. Perkins e W. E. Muesing, «Martensitic transformation cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloys,» *Metallurgica! Transactions*, vol. A 14, n. 33, 1983.
- [51] F. Fujita, in *Physics of New Materials*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1994, pp. 151-163.
- [52] L. Delay e M. Chandrasekaran, «Nomenclature of martensites in β phase alloys.,» *Journal de Phys IV*, vol. 5, n. Coll. C8, Suppl. Au Journal de Phys. III, p. 25, 1995.
- [53] M. Zolliker, W. Bührer, R. Gotthardt e J. V. Humbeeck, «Crystal Structure of Cu-Zn-Al Martensite,» *ESOMAT*, pp. 105-108, 1989.
- [54] V. Loconsolo e L. Nobili, *Manuale degli Ottoni*, S. Giuliano Milanese (Mi) : Pirorano Tecnologie Grafiche srl, 1995 .
- [55] F. Lanzini, R. Romero, M. Stipcich e M. Castro, «Long-range ordering in β -Cu-Zn-Al: Experimental and theoretical study.,» *Physical Review*, vol. B, n. 77, p. 134207, 2008.
- [56] R. Rapacioli e M. Ahlers, «The influence of short range disorder on the martensitic transformation in Cu.Zn and Cu.Zn.Al alloys,» *Acta Met.*, vol. 27, pp. 777-784, 1978.
- [57] S. Singh, Y. Murakami e L. Delaey, «Remarks on ordering in ternary β Cu.Zn.Al alloys,» *Scripta Met.*, vol. 12, pp. 435-438, 1978.

- [58] R. Rapacioli e M. Ahlers, «Ordering in ternary β Cu.Zn.Al alloys,» *Scripta Met.*, vol. 11, pp. 1147-1150, 1977.
- [59] W. Arneodo e M. Ahlers, *Acta Metallurgica*, vol. 22, pp. 1475-1480, 1974.
- [60] J. Ball e R. James, «Fine phase mixtures as minimizers of energy,» *Arch. Ration.Mech. Anal.*, vol. 100, pp. 13-52, 1987.
- [61] R. James e K. Hane, «Martensitic transformations and shape-memory materials,» *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 197-222, 2000.
- [62] B. G. Mellor, «Engineering properties of shape memory alloys,» *The science and technology of shape memory alloys*, pp. 334-339, 1987.
- [63] J. M. Guilemany e F. J. Gil, «Efecto de la temperatura sobre el comportamiento pseudoelástico de aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma,» *Revista Metalúrgica*, vol. 26, n. 3, p. 64, 1990.
- [64] H. Funakubo, «Precision machinery and robotics,» in *Shape memory alloys*, Ed. H.Funakubo, 1987, p. 7.
- [65] K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. . Sakamoto e S. K., «Otsuka, Superelasticity effects and stress induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys,» *Acta Metall* , vol. 24 , p. 207, 1976 .
- [66] K. Gall, H. . Sehitoglu, H. J. Maier e K. Jacobus, «Stress-Induced martensitic phase transformations in polycrystalline Cu-Zn-Al shape memory alloys under different stress states,» *Metall. And Mater. Trans.*, vol. A, n. 29, p. 765 , 1998.
- [67] H. Tong e C. Wayman, *Acta Metall.* , vol. 22, p. 887, 1974.
- [68] C. Wayman e H. Tong, *Scripta Metall.*, vol. 11, p. 341, 1977.
- [69] S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, E. H. J. Cesari e R. De Batist, «Influence of martensite stabilization on the low-temperature non-linear anelasticity in Cu-Zn-Al shape memory alloys,» *Acta Materialia*, vol. 50, p. 3023–3044, 2002.
- [70] A. Cuniberti, R. Romero e M. Stipcich, «Stabilization kinetics and defects retained by quenching in 18R Cu–Zn–Al martensite,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 472, pp. 162-165, 2009.
- [71] S. Husain e P. Clapp, «The effect of aging on the fracture behavior of Cu-Al-Ni β phase alloys,» *Metall. Trans.*, vol. A, n. 19, p. 761, 1988.
- [72] Y. Nakata, Y. O. e K. Shimizu, «Effect of aging in Cu-Zn-Al shape memory alloys.,» *Mat. Trans. JIM* , vol. 34, p. 429, 1993.

- [73] N. F. Kennon, D. P. Dunne e L. Middleton, «Aging effects in copper-based shape memory alloys,» *Metall. Trans.*, vol. A, n. 13, p. 551, 1982.
- [74] T. M. Wang, B. Y. Wang, B. X. Feng, C. L. Liu, B. H. Jiang e Z. Y. Xu, « The recovery behavior of quenched-in vacancies in Cu-Zn-Al alloy,» *Phys. Stat. Sol.*, vol. a, n. 114, p. 451, 1989.
- [75] S. Miyazaki e K. Otsuka, *Shape Memory Alloys Edited*, Edited By H. Funakubo, Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
- [76] T. Tadaki, *Shape Memory Materials*, Edited By K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, 1988.
- [77] M. Chandrasekaran, L. Cooreman, J. . Yan Humbeek e L. Delaey, « Martensitic transformation in Cu-Zn-Al : Changer in transformation entropy due to post-quench ageing in the β or martensitic condition,» *Scripta Met.* , vol. 23, pp. 237-239, 1989.
- [78] J. Macqueron, R. Rapacioli, G. Guenin e A. Planes, « Cinétiques de mise en ordre et d'élimination de lacunes dans un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al,» *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, vol. 9, p. 505, 1987.
- [79] Y. Dazhi e W. Zhongguo, «Aging effects of Cu-based Shape memory alloys.,» in *Shape memory materials'94. Proceedings of the international symposium on shape memory materials.*, Beijing, China, 1994.
- [80] J. Van Humbeeck, D. Segers e L. Delay, « The stabilization of step-quenched copper-Zinc aluminium martensite. Part II: The annealing-out of vacancies measured by positron annihilation.,» *Scripta Metall.*, vol. 19, p. 477, 1985.
- [81] S. Miyazaki, K. Otsuka e Y. Suzuki, «Transformation pseudoelasticity and deformation behaviour in a Ti-50.6 at%Ni alloy.,» *Scripta Metall.*, vol. 15, pp. 287-292., 1981.
- [82] M. Mantel, R. Rapacioli e G. Guenin, «Ageing of quenched Cu-Zn-Al alloy in the beta and in the martensitic state,» in *Proceedings of the international conference on martensitic transformation*, NARA (Japan), 1987.
- [83] S. Natali, V. Volpe, F. Iacoviello e V. DI Cocco, «Leghe a memoria di forma Cu-Zn-Al, variazioni strutturali indotte dalla deformazione.,» in *34° Convegno Nazionale AIM*, Trieste, 2012.
- [84] M. Wu, J. Perkins e C. M. . Wayman, *Acta Met.*, 37, p. 1821, 1989.
- [85] M. Mantel, R. Rapacioli e G. Guerin, in *Proceeding ICOMAT*, Nora (Japan), 1986.
- [86] Y. Han e Y. Kim, *Journal of Mater Sci.*, vol. 21, p. 2711, 1986.

- [87] D. Porter e K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, London: Chapman and Hall, 1990.
- [88] S. Natali, V. Volpe, L. Zortea, F. Iacoviello e V. DI Cocco, « Martensitic phase transformation of Cu-Zn-Al alloy, induced by cold rolling deformation.,» in *XXII Convegno nazionale IGF*, Roma (Italia), 2013.
- [89] N. Kayalı, S. Özgen e O. Adıgüzel, *Mater. Res. Bull.*, vol. 32, p. 569, 1997.
- [90] K. Adachi e J. Perkins, *Metall. Mater. Trans.*, vol. A, n. 17, p. 945, 1986.
- [91] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, New York : Academic Press, 1978.