

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea in
Ingegneria Meccanica



Trattamento Termico Laser di Shape Setting su Fili Sottili in NiTi
a Memoria di Forma

Relatore: Ing. Carlo Alberto BIFFI

Co-relatori: Dott. Ausonio TUISSI

Tesi di Laurea di:

Samuele RUELLA

Matr. 787390

Anno Accademico 2013 - 2014

*Alla mia famiglia
e ad Emma*

Ringraziamenti

Alla fine di questo lungo e sudato, ma allo stesso tempo stimolante e ricco di soddisfazioni, percorso di laurea, sento di dover ringraziare le persone che hanno reso possibile tutto questo. Il vostro supporto e la vostra vicinanza mi hanno permesso di andare avanti e concludere con successo la mia carriera di studente.

Ringrazio prima di tutto il professor Carlo Alberto Biffi che mi ha dato la possibilità di intraprendere questo lavoro all'interno delle strutture del CNR di Lecco, seguendomi in ogni fase dell'attività con estrema disponibilità e passione. Sono certo che nel prossimo futuro saprò sfruttare al meglio l'inestimabile valore delle conoscenze acquisite e dell'esperienza professionale qui maturata.

Un grazie particolare è rivolto al Dott. Ausonio Tuissi ed a tutto lo staff del CNR che con pazienza e dedizione mi hanno assistito nell'utilizzo degli strumenti e delle attrezzature necessarie. In particolar modo ringrazio Marco Pini, Giordano Carcano ed Enrico Bassani per il loro contributo tecnico e per la realizzazione di attrezzature specifiche per questo progetto.

Ringrazio anche tutti i miei compagni di studio, fedelissimi ed occasionali. Insieme abbiamo preparato esami e progetti, ci siamo dati una grossa mano, superando così anche gli esami più difficili.

Il ringraziamento più grande va però alla mia famiglia. Senza il loro incoraggiamento ed il loro sostegno non avrei di certo combinato nulla di tutto questo.

Grazie davvero!

Indice

RINGRAZIAMENTI	II
INDICE	III
ELENCO DELLE FIGURE.....	VI
ELENCO DELLE TABELLE	XIII
SOMMARIO.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUZIONE.....	3
1 LEGHE A MEMORIA DI FORMA	6
1.1 Struttura Cristallina: trasformazioni di fase	8
1.2 Temperature Caratteristiche	13
1.3 L'Effetto della Memoria di Forma – una e due vie.....	16
1.3.1 Training del Materiale – due vie	17
1.3.2 Training del Materiale – una via	19
1.4 L'effetto della Pseudoelasticità o Superelasticità.....	20
1.5 Effetti del trattamento termico convenzionale sul materiale a memoria di forma	23
1.6 Applicazioni dei Materiali SMA	27
1.6.1 Elementi di Giunzione, Dispositivi di Fissaggio e Connettori	27
1.6.2 Smart Materials.....	27
1.6.3 Sistemi di Smorzamento	29
1.6.4 Dispositivi Biomedicali	32
1.6.5 Industria Aerospaziale.....	35
1.6.6 Robotica ed Attuazione.....	36
1.6.7 Applicazioni Varie.....	41
2 LAVORAZIONI LASER SU MATERIALI A MEMORIA DI FORMA	43

2.1	Rivestimenti Laser	45
2.1.1	Deposizione Laser di Film Sottili	45
2.1.2	Rivestimento Massivo – Laser Cladding	50
2.2	Processi Additivi	53
2.2.1	Fusione/Sinterizzazione Laser Selettiva	53
2.2.2	Deposizione Diretta di Metallo	56
2.3	Laser Forming	59
2.4	Trattamento Termico Laser	62
2.5	Taglio Laser	65
2.6	Foratura Laser	73
2.7	Saldatura Laser	76
2.7.1	Saldatura Laser Omologa	76
2.7.2	Saldatura Laser Eterologa	83
2.7.3	Brasatura Laser	86
2.8	Modifica Superficiale Laser	88
2.8.1	Miglioramento della Biocompatibilità	88
2.8.2	Indurimento Laser per onda d’urto	91
3	OBIETTIVI	98
4	DEFINIZIONE DEI MATERIALI, DEI PROCESSI E DEI METODI	99
4.1	Materiale	99
4.2	Processi Tecnologici	101
4.2.1	Trafilatura	101
4.2.2	Trattamento Termico Convenzionale	102
4.2.3	Decapaggio.....	104
4.2.4	Sistema Laser per Trattamento Termico.....	105
4.2.5	Definizione degli Esperimenti: trattamento termico laser	112
4.4	Analisi Calorimetrica	116
4.5	Analisi Termomeccanica	119
4.5.1	Caratterizzazione Sforzo-Deformazione	119
4.5.2	Caratterizzazione di Isteresi Termica	121
4.5.3	Prova di Fatica	123
5	PRESENTAZIONE E ANALISI DEI RISULTATI	127

5.1	Preparazione del Materiale.....	127
5.2	Trattamento Termico Convenzionale	130
5.3	Trattamento Termico Laser di Shape Setting	137
5.3.1	Analisi Tecnologica.....	137
5.3.2	Caratterizzazione Calorimetrica	142
5.3.3	Caratterizzazione Meccanica	159
5.3.4	Caratterizzazione del Recupero di Deformazione.....	171
5.3.5	Caratterizzazione a Fatica	178
5.3.6	Modalità di Trattamento – Passata Multipla	183
6	CONCLUSIONI	192
	BIBLIOGRAFIA	195
	APPENDICE A	204
	APPENDICE B	206
	APPENDICE C.....	207

Elenco delle Figure

<i>Figura 1.1 Schema riepilogativo sulle trasformazioni allo stato solido nei materiali metallici</i>	9
<i>Figura 1.2 Meccanismo di deformazione a taglio di Bain: trasformazione della fase austenitica a) in martensitica (d) progredendo distintamente per singoli piani atomici</i>	9
<i>Figura 1.3 Rappresentazione dei meccanismi di slip (a) e twinning (b)</i>	10
<i>Figura 1.4 Rappresentazione del bordo di geminazione (twin boundary)</i>	10
<i>Figura 1.5 (a) Fase austenitica, (b) accomodamento delle varianti A, B, C, D in seguito a raffreddamento e trasformazione in martensite (twinned), (c) martensite deformata (detwinned) con prevalenza della variante A. Riscaldando il materiale avviene la trasformazione inversa con recupero della forma originale (heim.ifi.uio.no)</i>	11
<i>Figura 1.6 Rappresentazione delle celle Austenitica B2 e Martensitica B19'</i> (K. Otsuka, 1999) ..	12
<i>Figura 1.7 Trasformazione di fase nelle leghe NiTi</i> (S. Nemat-Nassera, 2006)	13
<i>Figura 1.8 Sequenza delle temperature di transizione al variare della temperatura</i>	14
<i>Figura 1.9 Andamento di M_s al variare del contenuto di Ni nelle leghe binarie Ni-Ti. Simboli diversi si riferiscono a dati riportati da differenti autori. La linea continua è ottenuta attraverso un modello termodinamico</i> (K. Otsuka, 2005)	14
<i>Figura 1.10 Evoluzione del comportamento di un materiale SMA nel piano sforzo-deformazione al variare della temperatura</i> (ing.unitn.it)	15
<i>Figura 1.11 Rappresentazione dell'effetto di memoria di forma (SME)</i>	16
<i>Figura 1.12 Rappresentazione del meccanismo TWSME per sovra-deformazione</i> (labs.mete.metu.edu.tr)	18
<i>Figura 1.13 Rappresentazione dei processi di training che originano l'effetto TWSME</i> (unipv.it)	19
<i>Figura 1.14 Deformazioni plastiche a-c e c-e a seguito del primo e del secondo ciclo di carico rispettivamente</i>	20
<i>Figura 1.15 Rappresentazione dell'effetto della superelasticità</i>	21
<i>Figura 1.16 Rappresentazione dell'effetto della pseudoelasticità (sinistra) e della superelasticità (destra)</i>	21
<i>Figura 1.17 Confronto curve carichi-allungamenti tra Acciaio Inox e Nitinol in fase austenitica</i> ..	22
<i>Figura 1.18 Evoluzione del comportamento calorimetrico di Ni-Ti incrudito (R = 40%) trattato termicamente (T = 425°C e 505°C) al variare del tempo di permanenza in forno</i>	26
<i>Figura 1.19 Manicotto di NiTiFe montato su tubo di acciaio</i> (ing.unitn.it)	27
<i>Figura 1.20 Chevron: dispositivo in SMA per la riduzione del rumore nei motori jet, sviluppato da Boeing, General Electric e NASA</i> (B. Herkes, 2006)	28
<i>Figura 1.21 Allo scopo di prevenire la formazione di cricche superficiali, tramite un rivestimento SMA, è stato indotto uno stato di compressione nella saldatura del componente cilindrico</i> (ing.unitn.it)	29
<i>Figura 1.22 Rappresentazione di isolatori SMA: a) per ponti trafficati ad alto scorrimento, b) per edifici</i> (G. Song, 2006)	30
<i>Figura 1.23 Rappresentazione dissipatori di energia SMA: a,c) smorzatori per ponti, b) barre di ancoraggio per colonne, d) connettori per strutture in acciaio</i> (G. Song, 2006).....	30
<i>Figura 1.24 Trave di cemento rinforzata con 14 cavi SMA superelastici: caricata a flessione (sinistra) ed in seguito al test con il recupero elastico della forma (destra)</i> (G. Song, 2006).....	31

<i>Figura 1.25 Rappresentazione della struttura del composito in Fibra di Vetro con inserti SMA di CuZnAl per applicazioni ad alto smorzamento (C.A. Biffi, 2012).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 1.26 Stent periferico autoespandibile in Nitinol con applicatore (medicalexpo.it)</i>	<i>32</i>
<i>Figura 1.27 Rappresentazione inserimento del Simon Filter in Nitinol: 1) introduzione del catetere, 2) fuoriuscita del filtro, 3) espansione per effetto del calore corporeo e adesione della parte anteriore del filtro, 4) completa fuoriuscita e filtro in posizione (ing.unitn.it)</i>	<i>33</i>
<i>Figura 1.28 Dispositivi chirurgici in Nitinol: a) HammerLock™ sistema di fissaggio per la correzione del dito a martello, b) graffa per fratture ossee, c) dispositivo di fissaggio ossei (footandanklefixation.com, iawa-medical.com)</i>	<i>33</i>
<i>Figura 1.29 Applicazione dentale del Nitinol (keytometals.com).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 1.30 Impianto NiTi commercialmente disponibile prodotto per sinterizzazione (self-propagating high-temperature synthesis – SHS) (A. Bansiddhi, 2008)</i>	<i>34</i>
<i>Figura 1.31 Prototipo di sistema per interventi gastro-intestinali costituito da una struttura vertebrale (a) costituita da attuatori flessionali SMA (b) (D. Reynaerts, 1999)</i>	<i>35</i>
<i>Figura 1.32 Dispositivo di rilascio aerospaziale Frangibolt: (a) assiale, (b) trasversale (tiniaerospace.com)</i>	<i>35</i>
<i>Figura 1.33 Schema di funzionamento antenna regolata termicamente</i>	<i>36</i>
<i>Figura 1.34 Immagine SEM di microattuatore a serpentina (sinistra) e lineare (destra) (C.A. Biffi, 2013)</i>	<i>37</i>
<i>Figura 1.35 Serpentina in filo NiTi H=5.27mm, R=0.54mm, D=0.82mm (sinistra) ed attuatore rotativo azionato da due serpentine NiTi antagoniste (destra) (A. Nespoli, 2012).....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 1.36 Attuatori lineari basati su molle SMA (sinistra) e fili SMA (destra) (A. Nespoli, 2010)</i>	<i>38</i>
<i>Figura 1.37 Sistema di micro-afferraggio SMA: ciclo di produzione (sinistra), modello e componente finito (destra) (Y. Bellouard, 2008).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 1.38 Micropompa (0,4 µl per ciclo, 100 kPa)con diaframma in SMA per microanalisi o microdosaggio: a) schema di funzionamento, b) componente realizzato (E. Makino, 2001)</i>	<i>39</i>
<i>Figura 1.39 Prototipo di dito artificiale con flessione ed estensione tramite attuatori SMA (J. Ko, 2011)</i>	<i>39</i>
<i>Figura 1.40 a) Varie configurazioni di celle elettriche SMA per compiere differenti traiettorie; b) HexRoller: robot a cingolo azionato da 24 celle flessibili SMA (E. Torres-Jara, 2010).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 1.41 FlexiBot - robot azionato da attuatori SMA: a) assieme costruttivo, b) modulo realizzato (A. Hadi, 2010).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 1.42 Prototipo di robot-pesce basato su SMA (Z. Wang, 2008).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 1.43 Valvola deviatrice impianto idraulico: schema di funzionamento (a), assieme (b) (G. Magri, 2006).....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 1.44 Montature per occhiali in Ni-Ti che sfruttano il principio della superelasticità (materialdesign.it).....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 1.45 Impiego di materiali a memoria di forma a scopo decorativo. V/a.g.r.a. Light designed by di Romolo Stanco (sinistra), Hanabi Light designed by Oki Sato (destra) (romolostanco.blogspot.it).....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2.1 Criticità nella lavorazione della lega NiTi per asportazione di truciolo: elevata usura dell'utensile (a), elevata truciolabilità (b), formazione di bave dopo la tornitura (c) e la molatura (d) (K. Weinert, 2004).....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.2 Panorama dei processi sulle lavorazione laser (J. Meijera, 2002)</i>	<i>44</i>
<i>Figura 2.3 Classificazione delle tecniche di rivestimento laser in funzione della quantità di materiale apportato.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 2.4 Schema di funzionamento per tecnologia PLD (K. Ikuta, 1994)</i>	<i>47</i>

<i>Figura 2.5 Analisi R-T su strato sottile di NiTi depositato su Al₂O₃ a T_{amb}=600°C (F. Ciabattari, 1997)</i>	<i>48</i>
<i>Figura 2.6 (a) Spettro XRD di strato NiTi depositato su Al₂O₃ a T_{sub}=600°C, registrato a T_{amb} (b) Spettro XRD dello stesso strato a T_{amb}, linea tratteggiata, e a T=120K, linea continua (F. Ciabattari, 1997)</i>	<i>48</i>
<i>Figura 2.7 Composizione e spessore dello strato sottile di NiTi depositato su substrato di Si a T_{amb} a diverse distanze target-substrato (J.O. Cha, 2012).....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2.8 Rappresentazione schematica del processo di Cladding (industrial-lasers.com)</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2.9 Schematizzazione delle tecniche additive per la realizzazione di geometrie tridimensionali</i>	<i>53</i>
<i>Figura 2.10 Rappresentazione schematica del funzionamento SLM/SLS.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 2.11 Rappresentazione schematica del funzionamento LENS™ (uni.edu)</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.12 Rappresentazione Temperature Gradient Mechanism (liv.ac.uk).....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 2.13 Media dell'angolo di piegatura e frazione di martensite in funzione del numero di passate a diversi gradienti di temperatura (A.J. Birnbaum, 2010).....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 2.14 (a) Evoluzione del comportamento di una lamina NiTi: (i) completamente ricotta (923K per 1.8 ks); (ii) incrudita; (iii) ricottura laser a 0,9 ms; (iv) ricottura laser a 1,1 ms (b) micrografia SEM della sezione trasversale dopo ricottura laser a 0,9 ms (Q. Meng, 2011)</i>	<i>63</i>
<i>Figura 2.15 Sistema laser adottato per il taglio di una lamina NiTiCu impiegata come elemento smorzante per materiale composito in fibra di vetro (sinistra). Diverse configurazioni realizzate per testarne il comportamento (destra) (S. Arnaboldi, 2011).....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 2.16 Illustrazione degli aspetti qualitativi riportati nello studio (R. Pfeifer, 2010).....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 2.17 Immagini SEM delle superfici superiore, inferiore e laterale di microattuatori realizzati in seguito a taglio laser (a), decapaggio (b) e pulizia elettro-chimica (c) (A. Nespoli, 2014).....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 2.18 Tecniche di taglio laser di tipo pulsato: confronto tra impulso lungo ed ultra-breve (A. Schuessler, 2003)</i>	<i>69</i>
<i>Figura 2.19 Prove di durezza su Nitinol a diverse distanze dalla superficie di taglio (N. Muhammad, 2012)</i>	<i>70</i>
<i>Figura 2.20 Spettro XRD e profilo di durezza – confronto taglio Nd:YAG e Ti:sapphire (H. Huang, 2004).....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 2.21 Schema taglio a laser a secco e in acqua (N. Muhammad, 2012).....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 2.22 Rappresentazione in termini di regolarità dello spigolo di taglio inferiore ottenuta tramite uso di Argon 5 bar, 10 mm/s (sinistra) e di Azoto 5 bar, 15 mm/s (destra) (B. Previtali, 2010)</i>	<i>72</i>
<i>Figura 2.23 Immagine SEM del cratere prodotto con un singolo impulso laser (potenza di picco di 500 W, durata dell'impulso di 1 ms): immagine globale del foro (sinistra) ed ingrandimento dell'area interna (destra) (C.A. Biffi, 2014)</i>	<i>73</i>
<i>Figura 2.24 Andamento del diametro dei fori ottenuti con una potenza di 1000 W variando la durata dell'impulso (C.A. Biffi, 2014)</i>	<i>74</i>
<i>Figura 2.25 Immagini SEM delle superfici di entrata (sopra) ed uscita (sotto) dei fori: s = 10 ms, a Pp = 500 W (a, b) e Pp = 1 kW (c, d); s = 25 ms a Pp = 500 W (e, f) e Pp = 1 kW (g, h) (C. A. Biffi, 2014).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 2.26 Rappresentazione della dimensione minima della sezione di saldatura ed effetto della variazione di potenza su essa (M.I. Khan, 2008)</i>	<i>76</i>
<i>Figura 2.27 Confronto curve sforzo-deformazione di NiTi prima e dopo la saldatura (A. Falvo, 2005)</i>	<i>77</i>
<i>Figura 2.28 Cicli di sforzo-deformazione con: (a) ε_T = 2.7%; (b) ε_T = 6,2% (A. Falvo, 2005)</i>	<i>78</i>

Figura 2.29 Andamento della curva di trazione al variare della frequenza degli impulsi ($P=0.6kW$) e della potenza ($f=10pps$) (M.I. Khan, 2008)	78
Figura 2.30 Curva sforzo-deformazione su provini saldati trasversalmente (sinistra) e longitudinalmente (destra) alla direzione di laminazione (L. Alberty Vieira, 2011)	79
Figura 2.31 Comportamento a memoria di forma e deformazione plastica su materiale termicamente alterato al variare del numero di cicli: (a) materiale base; (b) materiale saldato (A. Falvo, 2008)	79
Figura 2.32 Micrografia ottica della zona di saldatura (filo NiTi $d=0,05$ mm) (C.W. Chan, 2013)	81
Figura 2.33 Curve sforzo-deformazione su provini saldati con l'aggiunta di elementi leganti (X. Zhao, 2010)	81
Figura 2.34 Analisi SEM del centro della saldatura: (a) Non-additive, (b) Ce-additive, (c) Nb-additive (X. Zhao, 2010)	82
Figura 2.35 Differenza nella saldatura di materiali dissimili alternando la posizione degli elementi (J. Pouquet, 2012).....	83
Figura 2.36 Micrografia SEM della giunzione NiTi-AISI 304: (a) interfaccia NiTi/WZ, (b) fusion zone, (c) interfaccia WZ/AISI 304 (H. Gugel, 2009)	84
Figura 2.37 Mappatura della distribuzione e dimensione dei grani (sinistra) e delle fasi presenti (destra) (H. Gugel, 2009).....	84
Figura 2.38 Rappresentazione schematica della saldatura laser tra NiTi e SS con interposizione di Cu (H. Li, 2013)	85
Figura 2.39 Profilo della frattura localizzata nella HAZ della giunzione NiTi/Inconel 625 in seguito a prova di trazione (A. Tuissi, 2003)	86
Figura 2.40 Zone di resistenza meccanica in funzione dei parametri laser: (a) (c) bassa resistenza, (b) migliore resistenza (X.M. Qiu, 2006).....	87
Figura 2.41 Differente porosità superficiale di NiTi in seguito a trattamento laser con diverse energie: (a) $10 \mu J$, (c) $100 \mu J$, (e) $400 \mu J$ e rispettivi ingrandimenti (C.Y. Liang, 2008).....	89
Figura 2.42 Schema di legame adesivo tra due superfici LGN dopo attacco acido selettivo (H.C. Man, 2006).....	91
Figura 2.43 Schema della prova LSP (X. Wang, 2013).....	92
Figura 2.44 Curve sforzo-deformazione su provini NiTi trattati con densità di potenza diverse (X. Wang, 2013).....	93
Figura 2.45 Schema del meccanismo di deformazione del NiTi tramite LSP (Y. Liao, 2012)	94
Figura 2.46 Percentuale di martensite in seguito a LSP con $12 GW/cm^2$ al variare della temperatura (Y. Liao, 2012)	94
Figura 2.47 Curve sforzo-deformazione su provini non-peened, LSP e LSP+Ricottura (C. Ye, 2011)	95
Figura 2.48 Rappresentazione schematica del processo LSAID (C. Ye, 2011).....	96
Figura 2.49 (a) immagine SEM della griglia utilizzata come sagoma, (b) immagine SEM dei solchi tracciati col processo LSAID, (c) media della profondità dei solchi lasciati con l'incisione, dopo il riscaldamento e dopo il raffreddamento (C. Ye, 2011)	97
Figura 4.1 Andamento Temperatura - deformazione a $172 MPa$ per fili Flexinol di tipo: LT ($A_s = 70 \text{ }^\circ C$), HT ($A_s = 90 \text{ }^\circ C$) (dynalloy.com)	99
Figura 4.2 Analisi calorimetrica DSC su campione di filo Flexinol LT ($d=150\mu m$)	100
Figura 4.3 Serie di filiere impiegate per ridurre la sezione del filo con sequenza di diametri: $130\mu m$, $110\mu m$, $100\mu m$, $90\mu m$	102
Figura 4.4 Forno a muffola utilizzato per eseguire il trattamento termico convenzionale.....	103

Figura 4.5 Ingrandimento al microscopio ottico del campione di filo NiTi incrudito $\varphi = 90 \mu\text{m}$, prima (a) e dopo decapaggio (b).....	105
Figura 4.6 Sorgente Laser IPG Photonics - YLR-300/3000-QCW-MM-AC-Y12.....	106
Figura 4.7 Rappresentazione del fascio laser in uscita dalla fibra ottica e attraverso il gruppo ottico nella testa di lavoro	106
Figura 4.8 Schema della testa di taglio (Laser Mech - Fiber Mini TM).....	107
Figura 4.9 Caustica del fascio laser oltre la lente di focalizzazione e rappresentazione della profondità di campo (arancione)	109
Figura 4.10 Andamento del valore di Irradiazione del fascio laser in funzione della distanza dalla posizione focale.....	109
Figura 4.11 Curva di calibrazione: potenza laser in uscita rispetto al valore in percentuale impostato sulla sorgente laser.....	110
Figura 4.12 Movimentazione x-y della tavola portapezzo (Aerotech - PRO165LM)	110
Figura 4.13 Sistema laser completo (a) e due ingrandimenti della zona di lavoro (b-c)	111
Figura 4.14 Schema del trattamento termico laser: vista longitudinale (a) e vista trasversale (b)	112
Figura 4.15 Sistema di bloccaggio del filo durante un trattamento termico laser.....	113
Figura 4.16 Schema rappresentativo della camera di analisi DSC (hitachi-hitec-science.com) .	116
Figura 4.17 Diagramma DSC durante le fasi di riscaldamento e raffreddamento per una generica lega a memoria di forma.....	117
Figura 4.18 Sistema DSC utilizzato: unità DSC-Q100 TA Instruments (sinistra) e Dewar LNCS per lo stoccaggio di Azoto (destra).....	118
Figura 4.19 Sistema DMA utilizzato: unità DMA-Q800 TA Instruments (sinistra) e Dewar GCA per lo stoccaggio di Azoto (destra).....	119
Figura 4.20 DMA-Q800 TA Instruments: schema di funzionamento.....	120
Figura 4.21 Curva ideale che rappresenta la deformazione in funzione della temperatura di un materiale SMA sottoposto a carico di trazione costante (heim.ifi.uio.no).....	121
Figura 4.22 Curva deformazione-temperatura ottenuta con due cicli termici di un elemento SMA sotto carico costante (scielo.br)	122
Figura 4.23 Struttura con sistema di afferraggio del filo metallico (a) e camera termica ACS-Angelantoni Industrie contenente la struttura (b)	123
Figura 4.24 Sistema di prova utilizzato per la caratterizzazione della vita a fatica dei fili NiTi .	124
Figura 5.1 Analisi DSC su filo metallico Flexinol incrudito, trafilato a freddo: da $\varphi = 150 \mu\text{m}$ a $\varphi = 130 \mu\text{m}$, rapporto di riduzione sull'area del 25% (rosso) da $\varphi = 130 \mu\text{m}$ a $\varphi = 90 \mu\text{m}$, rapporto di riduzione sull'area del 52% (blu)	128
Figura 5.2 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti).....	131
Figura 5.3 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico in forno su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$).....	132
Figura 5.4 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti) durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)	134
Figura 5.5 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento al variare della condizione di trattamento termico in forno	135
Figura 5.6 Individuazione del range di potenza globale utilizzato nella sperimentazione, riportato sulla curva di taratura della sorgente laser (IPG Photonics - YLR-300/3000-QCW-MM-AC-Y12).....	137

<i>Figura 5.7 Individuazione del campo di lavoro globale e delle macro aree relative alle condizioni di trattamento termico laser sperimentate (indicate col simbolo x).....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 5.8 Rappresentazione del fascio laser incidente sul filo SMA durante il trattamento: vista trasversale (a) e vista dall'alto (b).....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 5.9 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=45mm/s al variare della potenza.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 5.10 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$): v=45mm/s singola passata al variare della potenza</i>	<i>144</i>
<i>Figura 5.11 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=45mm/s al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)...</i>	<i>146</i>
<i>Figura 5.12 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità v=45mm/s del trattamento laser al variare della potenza.....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 5.13 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=50mm/s al variare della potenza.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 5.14 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$): v=50mm/s singola passata al variare della potenza</i>	<i>150</i>
<i>Figura 5.15 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=50mm/s al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)...</i>	<i>152</i>
<i>Figura 5.16 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità v=50mm/s del trattamento laser al variare della potenza.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 5.17 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=55mm/s al variare della potenza.....</i>	<i>154</i>
<i>Figura 5.18 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$): v=55mm/s singola passata al variare della potenza</i>	<i>155</i>
<i>Figura 5.19 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=55mm/s al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)...</i>	<i>157</i>
<i>Figura 5.20 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità v=55mm/s del trattamento laser al variare della potenza.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 5.21 Analisi meccanica su campioni NiTi nelle condizioni: as received, cold worked e trattato termicamente in forno (T=400°C per 15 minuti) in seguito ad incrudimento.....</i>	<i>160</i>
<i>Figura 5.22 Rappresentazione dell'analisi meccanica relativa alle singole condizioni di trattamento termico in forno su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$)</i>	<i>162</i>
<i>Figura 5.23 Analisi meccanica su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=50mm/s al variare della potenza.....</i>	<i>163</i>
<i>Figura 5.24 Rappresentazione dell'analisi DMA relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$): v=50mm/s singola passata al variare della potenza</i>	<i>164</i>
<i>Figura 5.25 Schema rappresentativo delle grandezze misurate sul plateau di trasformazione martensitica sulla curva sforzo-deformazione</i>	<i>166</i>
<i>Figura 5.26 Analisi quantitativa dei parametri di sforzo σ e deformazione ϵ relativi al plateau della trasformazione martensitica durante l'analisi meccanica dei campioni trattati laser al variare della potenza</i>	<i>167</i>
<i>Figura 5.27 Analisi quantitativa dei parametri deformazione ϵ e modulo elastico E in campo austenitico durante l'analisi meccanica dei campioni trattati laser al variare della potenza....</i>	<i>168</i>

<i>Figura 5.28 Analisi quantitativa dei parametri deformazione ε e modulo elastico E in campo martensitico durante l'analisi meccanica dei campioni trattati laser al variare della potenza .</i>	169
<i>Figura 5.29 Prova di recupero di deformazione su campione NiTi incrudito sottoposto a carico di trazione (200MPa)</i>	173
<i>Figura 5.30 Prove di recupero di deformazione su campione NiTi (Flexinol LT $\varphi=150\ \mu\text{m}$) nella sua condizione originale (as received) e trattato termicamente in forno ($T=400^\circ\text{C}$ per 15 min) a seguito di incrudimento ($\varphi=90\ \mu\text{m}$)</i>	174
<i>Figura 5.31 Prove di recupero di deformazione su campione NiTi (Flexinol- $\varphi=90\ \mu\text{m}$) trattato termicamente laser al variare della potenza e a velocità costante ($v=50\text{mm/s}$)</i>	176
<i>Figura 5.32 Prova di recupero per la condizione migliore del trattamento termico laser ($v=50\text{mm/s}$, $P=40\%$)</i>	177
<i>Figura 5.33 Training (a) a fatica (b) del filo trattato laser con potenza pari al 42,5%.....</i>	180
<i>Figura 5.34 Training (a) a fatica (b) del filo trattato laser con potenza pari al 45%.....</i>	181
<i>Figura 5.35 Curve a deformazione imposta crescente fino a rottura.....</i>	183
<i>Figura 5.36 Schema del trattamento laser a doppia passata</i>	184
<i>Figura 5.37 Individuazione del campo di lavoro globale e delle macro aree al variare del numero di passate durante il trattamento termico laser</i>	186
<i>Figura 5.38 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati laser con doppia passata a $v=45\text{mm/s}$ al variare della potenza.....</i>	187
<i>Figura 5.39 Misure DSC relative alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW - $\varphi=90\ \mu\text{m}$): $v=45\text{mm/s}$ doppia passata al variare della potenza</i>	188
<i>Figura 5.40 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati laser con doppia passata a $v=45\text{mm/s}$ al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)...</i>	190
<i>Figura 5.41 Andamento dell'ampiezza dei picchi di trasformazione durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità $v=45\text{mm/s}$ del trattamento laser a doppia passata al variare della potenza</i>	191
<i>Figura 0.1 Andamento della dimensione diametro del fascio laser, calcolato al variare della distanza dalla lente di focalizzazione</i>	206

Elenco delle Tabelle

<i>Tabella 0-1 Attuazione: prestazioni e tecnologie a confronto (R.G. Gilbertson, 1996)</i>	4
<i>Tabella 1-1 Leghe a memoria di forma (T. Tadaki, 1988)</i>	6
<i>Tabella 1-2 Proprietà delle leghe NiTi ed a base di rame a confronto</i>	7
<i>Tabella 4-1 Sequenza delle operazioni richieste con la trafilatura del filo Flexinol ai due livelli di incrudimento</i>	101
<i>Tabella 4-2 Modalità del trattamento termico convenzionale di confronto su campione di Nitinol: Cold Worked $\varphi = 90 \mu\text{m}$, Riduzione Area $R = 52\%$, decapato</i>	103
<i>Tabella 4-3 Parametri tecnici del sistema laser: sorgente, sistema di trasporto e di focalizzazione</i>	107
<i>Tabella 4-4 Parametri di processo variabili durante la campagna di trattamento termico laser</i>	114
<i>Tabella 4-5 Parametri di processo fissi durante la campagna di trattamento termico laser</i>	114
<i>Tabella 4-6 Caratteristiche principali del sistema DSC (artisanng.com)</i>	118
<i>Tabella 4-7 DMA Instrument: Caratteristiche (tainstruments.com)</i>	120
<i>Tabella 4-8 Parametri relativi alla prova di fatica</i>	125
<i>Tabella 5-1 Valori di temperatura ed entalpia dei termogrammi DSC relativi ai due livelli di incrudimento ($R=25\%$ e $R=52\%$) - fase di raffreddamento</i>	128
<i>Tabella 5-2 Valori di temperatura ed entalpia dei termogrammi DSC relativi ai due livelli di incrudimento ($R=25\%$ e $R=52\%$) - fase di riscaldamento</i>	128
<i>Tabella 5-3 Relazione tra valori di potenza espressi in [%] ed i corrispettivi valori in [W] ed effetto della potenza sul materiale, in relazione alla velocità di processo</i>	138
<i>Tabella 5-4 Parametri numerici per l'individuazione del campo di lavoro relativi ad ogni condizione di trattamento</i>	139
<i>Tabella 5-5 Parametri geometrici del fascio laser e del filo SMA in corrispondenza dell'area di lavoro durante il trattamento termico</i>	141
<i>Tabella 5-6 Valori numerici relativi alle potenza emessa dalla sorgente ed assorbita dal campione durante il trattamento termico laser</i>	142
<i>Tabella 5-7 Riassunto della variabili misurate nelle prove meccaniche su campioni Flexinol nelle condizioni: originaria, incrudito, trattato in forno e trattato a laser</i>	165
<i>Tabella 5-8 Dati relativi all'analisi meccanica su campioni NiTi in fase austenitica, al variare della potenza</i>	170
<i>Tabella 5-9 Dati relativi all'analisi meccanica su campioni NiTi su campioni NiTi in fase martensitica, al variare della potenza</i>	170
<i>Tabella 5-10 Riassunto delle prove di recupero di deformazione su campioni Flexinol nelle condizioni: originaria, incrudito, trattato in forno e trattato a laser</i>	172
<i>Tabella 5-11 Parametri di azionamento relativi alla prova nelle due fasi: training e fatica</i>	178
<i>Tabella 5-12 Valore del numero di cicli eseguiti su campioni NiTi trattati termicamente a laser al variare della potenza</i>	179
<i>Tabella 5-13 Numero di cicli sopportati dal campione trattato a laser ($v=50\text{mm/s}$ P42,5%) aumentando gradualmente il valore della deformazione imposta</i>	182
<i>Tabella 5-11 Tabella riassuntiva tra la potenza laser ed il risultato ottenuto mediante analisi DSC, a seguito del trattamento laser a due passate</i>	185

<i>Tabella 0-1 Specifiche tecniche del materiale Flexinol™ al variare del diametro del filo, fornite dall'azienda produttrice</i>	<i>205</i>
<i>Tabella 0-1 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti) – fase di raffreddamento</i>	<i>207</i>
<i>Tabella 0-2 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi (CW – $\varphi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti) – fase di riscaldamento.....</i>	<i>207</i>
<i>Tabella 0-3 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata al variare della velocità e della potenza - fase di raffreddamento</i>	<i>208</i>
<i>Tabella 0-4 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con doppia passata al variare della velocità e della potenza - fase di raffreddamento.</i>	<i>208</i>
<i>Tabella 0-5 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata al variare della velocità e della potenza - fase di riscaldamento ...</i>	<i>209</i>
<i>Tabella 0-6 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con doppia passata al variare della velocità e della potenza - fase di riscaldamento.....</i>	<i>209</i>

Sommario

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di studiare l'effetto del trattamento termico laser di *shape setting* su fili sottili di materiale commerciale a memoria di forma in lega NiTi.

Questa attività ha previsto la realizzazione del trattamento termico, effettuato tramite sorgente laser ad Itterbio in fibra utilizzata in modalità continua, per indurre la trasformazione di fase martensitica su fili da 90 μ m di diametro, a partire da una condizione di materiale incrudito. Nella campagna sperimentale è stato valutato l'effetto della potenza del fascio laser e della velocità di scansione sulle proprietà calorimetriche dei fili. Successivamente, definito un valore di velocità di scansione più promettente, è stato valutato l'effetto della potenza laser sulle proprietà funzionali dei fili con prove meccaniche sforzo-deformazione, prove di recupero di deformazione e prove di fatica. Tali risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti da un trattamento termico analogo, operato in modo convenzionale in forno. I principali risultati raggiunti hanno mostrato come sia possibile utilizzare un fascio laser per indurre le proprietà funzionali della lega SMA NiTi in modo estremamente rapido rispetto a quanto si può fare in modo convenzionale in forno. Le prestazioni ottenute dai fili risultano essere almeno paragonabili rispetto a quanto ottenuto con tecnica convenzionale.

Parole Chiave: NiTi, SMA, materiali a memoria di forma, micro-attuatori, trattamento termico laser, shape setting, laser in fibra, caratterizzazione termo-meccanica, calorimetria.

Abstract

The goal of this work consists in studying a new approach for performing the shape setting heat treatment on thin wires in commercial NiTi shape memory alloy.

In this work a unconventional *shape setting*, performed using an Ytterbium fiber laser source in continuous wave modality, was approached in order to induce the martensitic phase transformation on 90 μ m diameter wires, starting from cold worked condition. During the experimental campaign it was evaluated the effect of process speed and laser power on the calorimetric properties of the NiTi wire. After the identification of the most promising process speed, it was evaluated the effect of laser power on the functional properties of the wire through stress-strain mechanical tests, strain recovery tests and fatigue tests. This results were compared with the ones obtained from a conventional heat treatment, performed in the traditional way by oven. The most important results showed how the employment of a laser beam was able to induce the NiTi SMA functional properties in extremely fast way with respect to the traditional oven heat treatment method. The wires performance obtained were found to be at least comparable with the ones obtained from the traditional technique, or sometime higher due to the rapid heating of the laser process. It can be finally affirmed that the investigated unconventional *shape setting* could be applied on thin wires for industrial applications in actuation field with success and it can be considered a real competitor of traditional *shape setting* processes.

Key Words: NiTi, SMA, shape memory alloys, micro-actuator, laser heat treatment, shape setting, fiber laser, thermo-mechanical characterization, calorimetry.

Introduzione

Il processo di *shape setting* della lega NiTi è il processo di configurazione attraverso il quale vengono stabilite la forma e le proprietà finali del materiale a memoria di forma (*Shape Memory Alloy*, SMA). Questo richiede dei procedimenti specifici in funzione dell'utilizzo finale e della particolare lega che si sta considerando, e quindi temperature di esercizio e caratteristiche di funzionamento proprie della specifica applicazione.

Le leghe SMA mostrano due distinte fasi allo stato solido, l'austenite e la martensite che esibiscono due proprietà esclusive in funzione della temperatura ambiente e delle condizioni di carico: l'effetto della memoria di forma (*Shape Memory Effect* – SME) e l'effetto della superelasticità (*Superelasticity Effect* – SE).

I diversi tipi di leghe, superelastiche e a memoria di forma, sono generalmente disponibili sotto forma di barre, lamiere, strisce, nastri o fili. Quest'ultima categoria viene prevalentemente impiegata nel campo dell'attuazione, dove l'attivazione elettrica induce una variazione di lunghezza dell'elemento, consentendo così la movimentazione di un carico. Per tali scopi si trovano in commercio fili SMA con diametri sottili che vanno fino a 25 μ m.

Una delle principali sfide nel processo di *shape setting* della lega NiTi consiste nella determinazione dei parametri di trattamento termico che consentono di ottenere la forma finale e le proprietà desiderate dalla parte in lavorazione.

Queste sono strettamente collegate alle modalità con cui avviene il passaggio del materiale tra le due forme austenitica e martensitica e quindi alle rispettive temperature di inizio e fine trasformazione.

I parametri del trattamento termico che definiscono le modalità con cui avvengono le trasformazioni di fase, vengono generalmente determinati per via sperimentale in funzione delle caratteristiche di progetto finali.

Il trattamento termico sul materiale viene eseguito per modificarne le proprietà, quali: la microstruttura, la dimensione e il bordo del grano, la durezza, lo stato tensionale interno, la duttilità e la resistenza meccanica. In genere l'esecuzione del trattamento termico, coinvolge l'intero componente, ma talvolta sarebbe preferibile effettuarlo in maniera localizzata così da modificare le proprietà solamente di una limitata area del componente.

Il trattamento localizzato offre il grande vantaggio di poter ottenere differenti proprietà fisiche sul medesimo oggetto e quindi di realizzare un unico componente in grado di svolgere molteplici funzioni.

La tecnologia laser è una tecnologia molto interessante per poter effettuare un trattamento localizzato, grazie alla sua capacità di concentrare una grande quantità di energia su una ristretta area. Riducendo al minimo la zona termicamente alterata è possibile ottenere profili ben definiti che racchiudono aree con proprietà differenti. L'eccezionale qualità e l'alta potenza del raggio del laser in fibra, ne fanno per questo scopo il tipo di laser più indicato.

Per le loro caratteristiche, i materiale SMA trovano largo impiego nel campo dell'attuazione, soprattutto in micro sistemi elettro meccanici (*Micro Electro Mechanical System – MEMS*), dove l'utilizzo delle tecnologie tradizionali risulta sconveniente. Rispetto ai sistemi di tipo elettrostatico, elettromagnetico e piezoelettrici, la densità di potenza esercitata dei materiali SMA è nettamente superiore. Questo significa che le leghe a memoria di forma NiTi sono in grado di esercitare grandi forze su lunghe distanze, seppur con velocità non troppo elevate. Lo svantaggio di avere risposte relativamente lente, tipiche di componenti di grosse dimensioni, viene aggirato nel caso di impiego di film sottili di materiale con un elevato rapporto superficie-volume. In Tabella 0-1 si riportano le prestazioni nel campo dell'attuazione relativi alle tecnologie più comuni.

Actuator Method and Device	Voltage	Work per Unit Vol.	Typical Response	Temperature Sensitive?	Power Use
Electromagnetic (theoretical)	100 volts	0.9 J/cm ³	<<1 ms	No	Very Low
Electrostatic (theoretical)	100 volts	0.4 J/cm ³	<<1 ms	No	Very Low
Thermomechanical Micro valve	12 volts	0.02 J/cm ³	100 ms	Yes	Medium
Phase Change Micro valve	15 volts	4 J/cm ³	300 ms	Yes	Medium
Piezoelectric Micro valve	90 volts	0.02 J/cm ³	<20 ms	No	Low
Piezoelectric Meander line actuator	2 volts	0.01 J/cm ³	<1 ms	No	Low
Shape Memory Micro valve	5 volts	6 J/cm ³	30 ms	Yes	Medium

Tabella 0-1 Attuazione: prestazioni e tecnologie a confronto (R.G. Gilbertson, 1996)

Il crescente interesse generale verso questo tipo di tecnologia unito alla scarsa disponibilità in letteratura di studi e sperimentazioni sul trattamento termico laser di materiali a memoria di forma e sulle sue potenzialità, hanno contribuito alla realizzazione di questo lavoro di tesi.

Nello specifico, si sono voluti studiare gli effetti dei parametri di processo del trattamento termico laser di *shape setting* eseguito su fili sottili di materiale (NiTi), con diametro inferiore ai 100 μm . Il materiale acquistato e preparato per acquisire le caratteristiche idonee al trattamento termico, è stato costantemente analizzato dal punto di vista calorimetrico e termomeccanico in ogni fase del processo e al variare dei parametri di processo. Al contempo, è stata studiata l'evoluzione degli effetti del trattamento termico convenzionale sullo stesso materiale. In questo modo si ottiene un elemento di confronto per valutare l'energia assorbita dal materiale con le differenti tecnologie. L'intera attività di ricerca viene svolta presso i laboratori del CNR-IENI (*Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto per l'Energetica e le Interfasi*) di Lecco.

Il primi due capitoli di questo lavoro costituiscono lo stato dell'arte. La prima parte è destinata alla presentazione generale delle leghe a memoria di forma: la struttura, i meccanismi che ne regolano il funzionamento e le applicazioni. Con la seconda parte si vuole invece riassumere lo stato attuale della documentazione disponibile in letteratura ad oggi, riguardante la tecnologia laser ed il suo impiego su questo particolare tipo di materiali.

Il terzo capitolo definisce gli obiettivi della sperimentazione, mettendo in risalto gli aspetti innovativi nella realizzazione di questa attività di ricerca.

Nel quarto capitolo si descrivono il materiale, i processi tecnologici impiegati nelle varie fasi di lavoro e le modalità di analisi effettuate sui campioni prodotti.

Il quinto capitolo è dedicato alla presentazione e all'analisi dei risultati relativi allo studio calorimetrico e termomeccanico dei campioni in ogni fase della sperimentazione: la preparazione del materiale ed i trattamenti termici laser e convenzionali.

Nel sesto ed ultimo capitolo si riportano le principali conclusioni di questo lavoro con uno sguardo volto verso le possibili applicazioni della tecnologia impiegata. Si illustrano infine i possibili sviluppi futuri relativamente a questa attività di ricerca.

Capitolo 1

1 Leghe a memoria di forma

In alcuni materiali, al contrario di quello che accade in quelli considerati tradizionali, è possibile osservare un completo recupero della deformazione plastica imposta, una volta rimosso il carico responsabile di tale deformazione, quando questi vengono riscaldati al di sopra di una certa temperatura. Il fenomeno citato prende il nome di *effetto a memoria di forma* (*Shape Memory Effect – SME*) e fu osservato per la prima volta su leghe Au-Cd e In-Tl nella prima metà degli anni '50. Tuttavia l'effetto SME non destò particolare interesse nella comunità scientifica finché non fu riscontrato su leghe Ni-Ti nel 1962 da parte della *US Navy* presso il *Naval Ordnance Laboratory* che attribuì il nome di NITINOL alla lega in questione.

Il fenomeno fu riscontrato successivamente anche su leghe Cu-Al-Ni, trovando una corrispondenza tra la trasformazione termoelastica martensitica rilevata e il fenomeno SME. Benché le leghe Ni-Ti, sino ad oggi, siano quelle più ampiamente studiate e più interessanti dal punto di vista applicativo ed industriale, esistono altre leghe che manifestano l'effetto a memoria di forma.

Legha	Composizione	Campo della temperatura di trasformazione °C	Isteresi di trasformazione (appross.) °C
Ag-Cd	44/49 at.% Cd	-190 to -50	15
Au-Cd	46.5/50 at.% Cd	30 to 100	15
Cu-Al-Ni	14/14.5 wt.% Al 3/4.5 wt.% Ni	-140 to 100	35
Cu-Sn	approx. 15 at.% Sn	-120 to 30	
Cu-Zn	38.5/41.5 wt.% Zn	-180 to -10	10
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al)	a few wt.% of X	-180 to 200	10
In-Ti	18/23 at.% Ti	60 to 100	4
Ni-Al	36/38 at.% Al	-180 to 100	10
Ni-Ti	49/51 at.% Ni	-50 to 110	30
Fe-Pt	approx. 25 at.% Pt	approx. -130	4
Mn-Cu	5/35 at.% Cu	-250 to 180	25
Fe-Mn-Si	32 wt.% Mn, 6 wt.% Si	-200 to 150	100

Tabella 1-1 Leghe a memoria di forma (T. Tadaki, 1988)

Le leghe Ni-Ti sono, tra i materiali a memoria di forma, quelle impiegate per il 90% nelle varie applicazioni grazie alle loro ottime proprietà meccaniche, termiche e alla loro biocompatibilità; di contro, queste leghe presentano un

pessimo comportamento durante le lavorazioni convenzionali (B. Donohue, 2009) oltre ad essere particolarmente costose. Un'alternativa più interessante dal punto di vista economico risiede nelle leghe a base di Cu che risultano essere anche più facili da fondere, ma con caratteristiche meccaniche e termiche generalmente inferiori a quelle Ni-Ti.

Proprietà	NiTi 48-52 di %Ni	CuAlNi 10-14 di %Al 2-5 di %Ni	CuZnAl 15-30 di %Zn 3-7 di %Al
Temperatura di fusione (°C)	1300	da 650 a 1020	da 1020 a 1100
Densità (g/cm ³)	6.45	7.64	7.12
Resistività (μΩ*cm ³)	austenite: -100 martensite: -70	da 8.5 a 9.7	da 11 a 13
Conduktività termica (W/cm*°C)	austenite: 18 martensite: 8.5	120	da 30 a 43
Capacità termica (J/Kg*°C)	837	400	da 373 a 574
Modulo di Young (GPa)	austenite: da 70 a 100 martensite: da 28 a 41	fase beta: 72 martensite: 70	fase beta: 85 martensite: 80
Limite di Snervamento (MPa)	austenite: da 200 a 700 martensite: da 70 a 150	fase beta: 350 martensite: 80	fase beta: 400 martensite: 80
Ultimate tensil strenght (MPa)	da 900 (annealed) a 1900 (not annealed)	600	da 500 a 800
Temperatura di trasformazione (°C)	da -200 a 110	≤ 120	≤ 200
Shape Memory Strain	max 8,5%	4%	4%
Isteresi termica (°C)	da 12 a 50	da 15 a 25	da 15 a 20

Tabella 1-2 Proprietà delle leghe NiTi ed a base di rame a confronto

Una seconda importante proprietà di queste leghe a memoria di forma (*Shape Memory Alloy* – SMA), risiede nella pseudoelasticità (*Super Elasticity* – SE), ovvero nella capacità di recuperare deformazioni fino all'8-9%, contro lo 0,2% dei materiali metallici ordinari (K. Otsuka, 1999).

1.1 Struttura Cristallina: trasformazioni di fase

I materiali SMA godono principalmente di due proprietà, che li differenziano rispetto agli altri materiali e che li rende unici: (i) l'effetto a memoria di forma, ovvero quello di ricordare una determinata forma macroscopica (SME) in seguito a deformazioni a freddo fino a venti volte superiori a quella elastica; (ii) superelasticità o pseudo elasticità (SE), ovvero la capacità di poter recuperare deformazioni nell'ordine del 10%, senza essere deformati plasticamente.

Entrambe queste proprietà citate avvengono in seguito ad una transizione di fase allo stato solido tra due fasi cristallografiche, martensite ed austenite. Tale trasformazione può essere indotta da una variazione di temperatura o da uno sforzo imposto al materiale. Nella trasformazione di fase da austenite (A, stabile ad alta temperatura) a martensite (M, stabile a bassa temperatura) si ha cessione di calore ed il processo è accompagnato da un'isteresi termica. Come schematizzato in Figura 1.1, in generale nei materiali allo stato solido possono avvenire due tipi di trasformazioni di fase. La trasformazione di tipo *diffusivo* comporta un movimento migratorio degli atomi nel materiale su distanze generalmente elevate generando una nuova fase con composizione chimica differente da quella originaria. La trasformazione di tipo *displasivo* è caratterizzata, invece, da un riarrangiamento degli atomi secondo una nuova fase cristallina più stabile, senza però variare la composizione chimica della fase. Gli spostamenti coinvolti avvengono su scala interatomica, senza compromettere l'integrità dei legami chimici.

È proprio questo secondo tipo di trasformazione che caratterizza il passaggio dalla fase austenitica a quella martensitica nei materiali SMA. A livello reticolare, i meccanismi responsabili di tale trasformazione (diretta, A→M) prendono il nome di deformazione di Bain (*Bain Strain*) e conseguente accomodamento (*Lattice-Invariant Shear*).

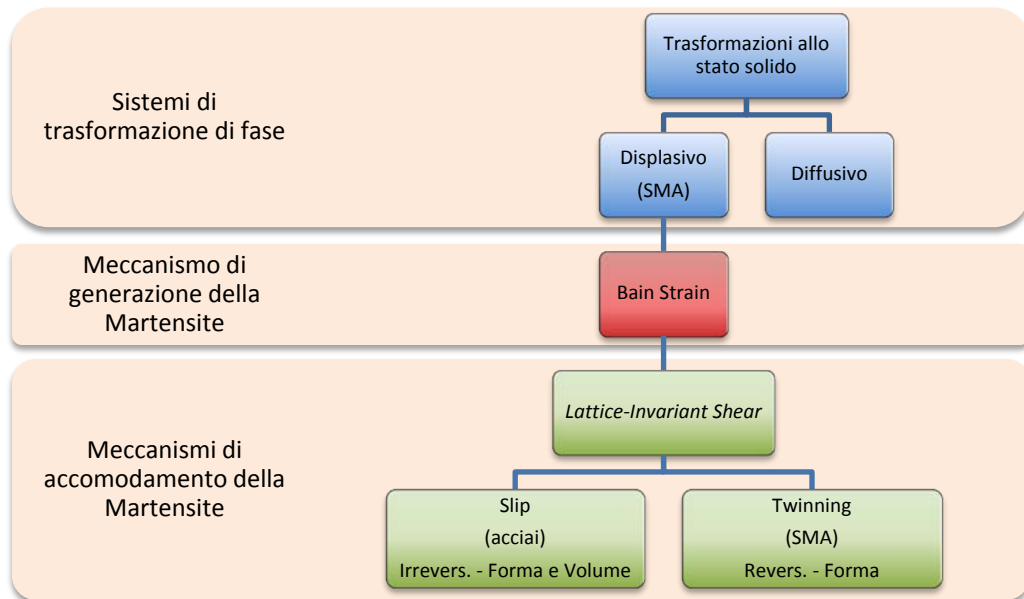


Figura 1.1 Schema riepilogativo sulle trasformazioni allo stato solido nei materiali metallici

La deformazione a taglio di Bain porta alla creazione della nuova fase martensitica attraverso piccoli movimenti degli atomi tali da non rompere i legami chimici e interessando un piano atomico alla volta (Figura 1.2).

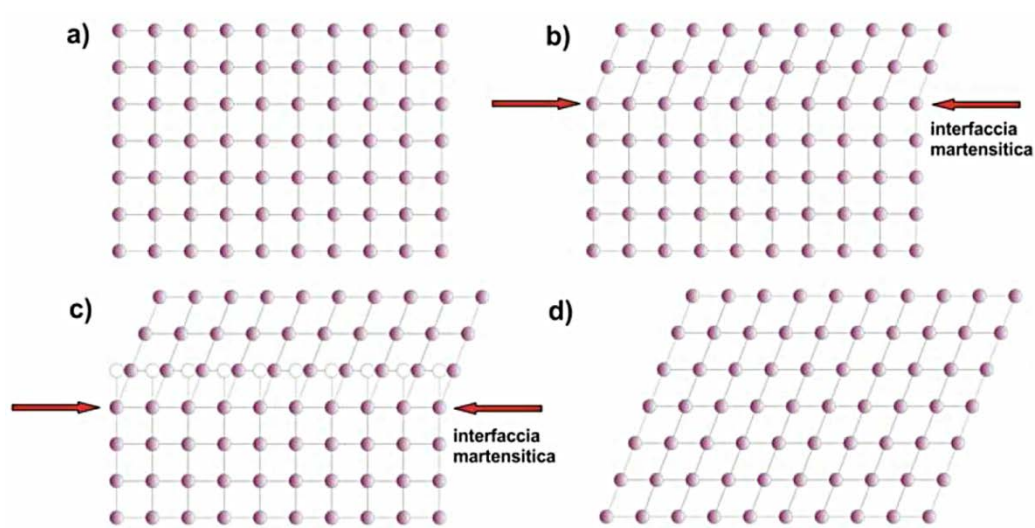


Figura 1.2 Meccanismo di deformazione a taglio di Bain: trasformazione della fase austenitica a) in martensitica (d) progredendo distintamente per singoli piani atomici

La martensite così generata deve essere accomodata all'interno della fase genitrice (o austenite) che deve quindi assecondare i cambiamenti di forma (ciò

che avviene negli SMA) o forma e volume (ciò che avviene negli acciai) della nuova fase. Questo accomodamento può avvenire secondo due meccanismi: lo scorrimento delle dislocazioni (*slip*) e la formazione di geminati (*twins*), come schematizzato in Figura 1.3.

Il primo meccanismo (*slip*), tipico degli acciai, può assecondare i cambiamenti di volume e di forma, ma in modo permanente poiché modifica in maniera irreversibile la microstruttura del materiale attraverso la rottura, lo slittamento e la ricostruzione dei legami. Il secondo meccanismo (*twinning*) è invece in grado di assecondare in modo reversibile le sole variazioni di forma rendendo possibile la reversibilità della trasformazione tipica delle leghe SMA.

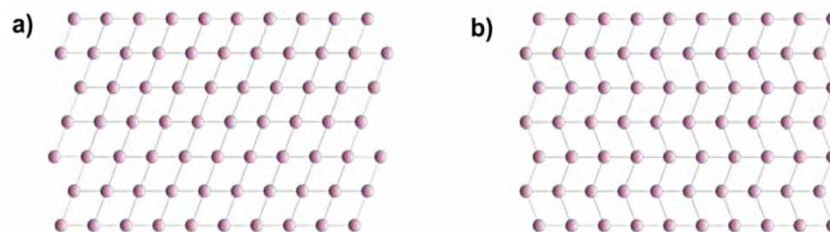


Figura 1.3 Rappresentazione dei meccanismi di *slip* (a) e *twinning* (b)

La geminazione avviene attraverso un piano di simmetria chiamato bordo di geminazione (*twin boundary*) ed è caratterizzata da una debolezza di legame che, a differenza dello slittamento, comporta che la stabilità della martensite creata non dipenda dal numero e dalla posizione di questi legami (Figura 1.4).

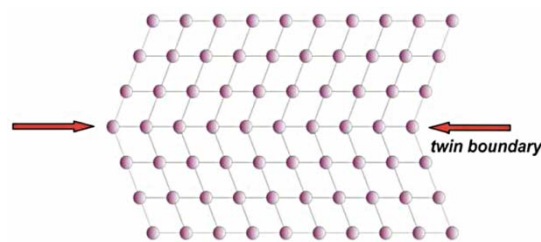


Figura 1.4 Rappresentazione del bordo di geminazione (*twin boundary*)

Il materiale, che quindi è sottoposto a sollecitazioni esterne, è in grado, attraverso il movimento dei *twin boundary*, di accomodare al meglio le deformazioni disponendo questi piani caratteristici secondo una variante preferenziale. Il fenomeno secondo cui le diverse varianti vengono raccolte in un'unica variante, prende il nome di degemminazione (*detwinning*) e comporta una variazione di forma macroscopica.

Avendo a disposizione nella cella austenitica sei piani diagonali che possono scorrere lungo quattro diverse direzioni, nelle leghe Ni-Ti possono verificarsi 24 diversi tipi di varianti che danno luogo a diverse configurazioni della martensite in base alla direzione della sollecitazione imposta.

Fornendo calore al materiale, grazie alla reversibilità del meccanismo di accomodamento della martensite, la configurazione assunta può essere ripristinata a quella originale dell'austenite attraverso un processo analogo, ma opposto a quello descritto, dando luogo all'effetto a memoria di forma tipico dei materiali SMA.

Mentre la martensite si forma dall'austenite per nucleazione a bordograno e successivo accrescimento, la trasformazione inversa avviene per *shrinking*, ovvero per progressivo restringimento della martensite. In questo modo, le ultime lamelle di martensite formate, sono le prime a ritrasformarsi nella *parent phase*. Tale meccanismo diretto ed inverso è schematizzato in Figura 1.5.

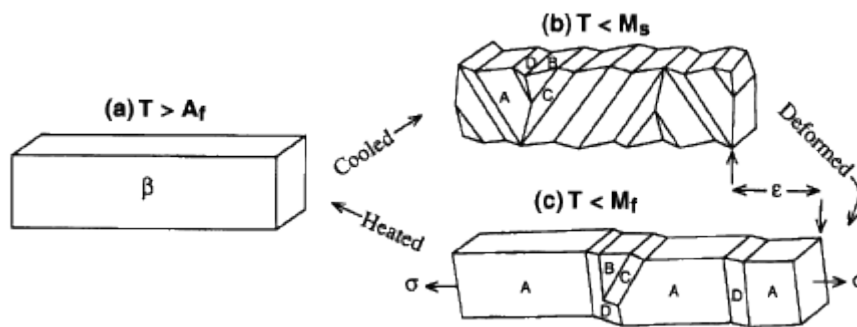


Figura 1.5 (a) Fase austenitica, (b) accomodamento delle varianti A, B, C, D in seguito a raffreddamento e trasformazione in martensite (twinned), (c) martensite deformata (detwinned) con prevalenza della variante A. Riscaldando il materiale avviene la trasformazione inversa con recupero della forma originale (heim.ifi.uio.no)

Il fenomeno SME viene quindi definito come segue: deformazione plastica apparente indotta nel materiale attraverso una distorsione della martensite per geminazione e/o tramite trasformazione della martensite indotta da sforzo (*Stress Induced Martensite – SIM*) nell'austenite a temperatura inferiore a A_s , che svanisce completamente con la trasformazione inversa, riscaldando oltre A_f (T. Tadaki, 1988).

Nella trasformazione diretta, il passaggio da austenite a martensite è caratterizzato dalla trasformazione reticolare che deforma la cella austenitica di tipo cubico a corpo centrato B2 nella cella martensitica monoclinica distorta B19', come mostrato in Figura 1.6. La trasformazione martensitica può

avvenire in modo diretto $B2 \rightarrow B19'$ o in due step $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Questo secondo caso è caratterizzato dall'insorgenza della fase romboidale (*R-phase*) a seguito di un ciclaggio termico, incrudimento seguito da ricottura o successivamente a fenomeni di precipitazioni nelle leghe ricche in Ni o Ni-Ti (F. Khelifaoui, 2001).

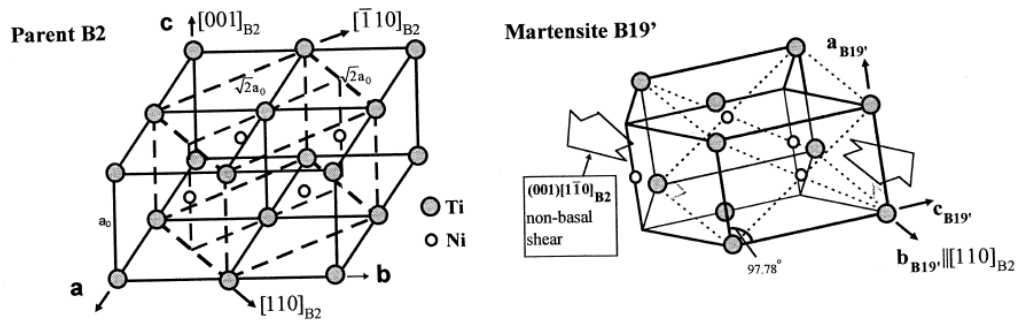


Figura 1.6 Rappresentazione delle celle Austenitica B2 e Martensitica B19' (K. Otsuka, 1999)

1.2 Temperature Caratteristiche

Attraverso l'analisi calorimetrica del materiale, è possibile definire le temperature di transizione, che delineano il passaggio tra due diverse fasi nel materiale al variare della temperatura. La trasformazione di fase non avviene ad un'unica temperatura di equilibrio, ma richiede un sotto-raffreddamento in un senso ed un sovra-riscaldamento nel senso opposto per avvenire, come mostrato in Figura 1.7. Questo è dovuto al contributo di energia di deformazione elastica e interfacciale (differenza di energia libera).

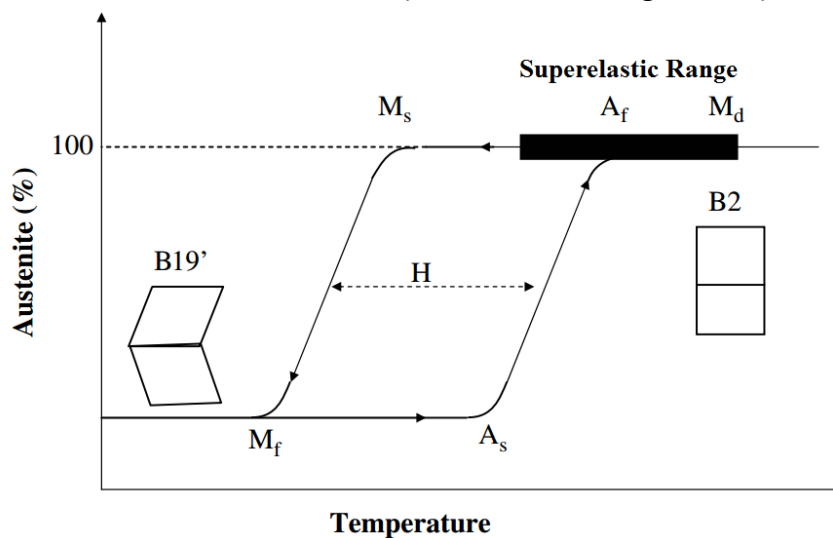


Figura 1.7 Trasformazione di fase nelle leghe NiTi (S. Nemat-Nassera, 2006)

Le trasformazioni di fase nel materiale sono caratterizzate da un'isteresi termica, più o meno ampia in funzione degli elementi di lega. Pertanto, si distinguono quattro temperature di transizione che individuano l'intervallo di trasformazione della martensite (ottenuta per raffreddamento) e dell'austenite (ottenuta per riscaldamento), come schematizzato in Figura 1.8.

- M_s (*Martensite Start*), temperatura di inizio trasformazione della martensite dall'austenite.
- M_f (*Martensite Finish*), temperatura di fine trasformazione della martensite.
- A_s (*Austenite Start*), temperatura di inizio trasformazione dell'austenite dalla martensite.
- A_f (*Austenite Finish*), temperatura di fine trasformazione dell'austenite.

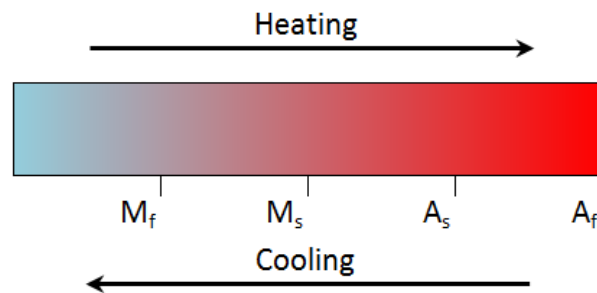


Figura 1.8 Sequenza delle temperature di transizione al variare della temperatura

Il valore delle temperature di transizione dipende dalla composizione chimica del materiale, oltre dal tipo di elementi di lega. Nel caso delle leghe NiTi piccolissime variazioni nella percentuale di Ni e Ti porta a grossi scostamenti delle temperature di transizione, come mostrato in Figura 1.9. Questo rende possibile progettare leghe SMA, ottenendo l'effetto a memoria di forma alla temperatura più opportuna richiesta dall'applicazione considerata.

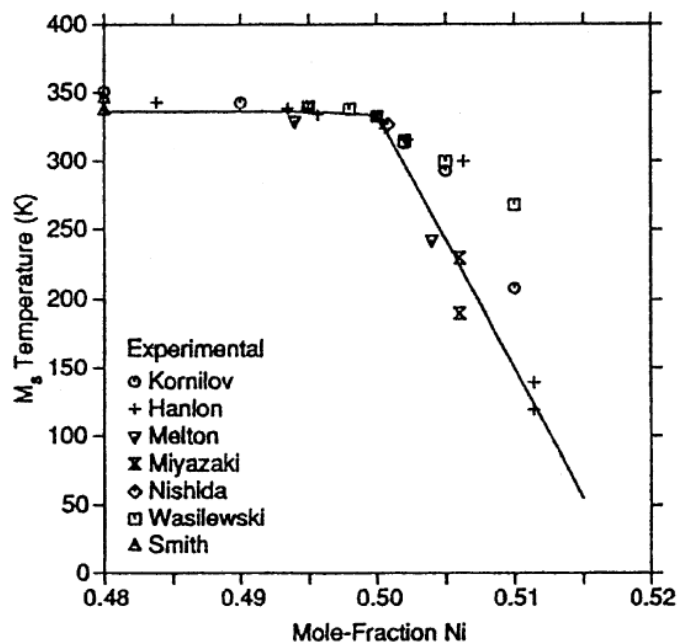


Figura 1.9 Andamento di M_s al variare del contenuto di Ni nelle leghe binarie Ni-Ti. Simboli diversi si riferiscono a dati riportati da differenti autori. La linea continua è ottenuta attraverso un modello termodinamico (K. Otsuka, 2005)

Il valore delle temperature di transizione varia anche in base alla storia di lavorazione del materiale e quindi in funzione dei cicli termo-meccanici subiti in precedenza. Il comportamento meccanico del materiale, differisce in funzione

della temperatura, e quindi della fase, a cui si trova. Per temperature inferiori a M_s , in fase martensitica, il materiale possiede scarse proprietà meccaniche e la proprietà sfruttata in questo campo è la memoria di forma. Portando il materiale in campo austenitico tramite riscaldamento, a seguito della deformazione plastica, si assiste quindi al ripristino della forma originaria precedente alla deformazione.

Aumentando la temperatura, la resistenza meccanica del materiale migliora. Per temperature comprese tra A_f e M_d (temperatura tra la fase austenitica e pseudoelastica, per leghe Ni-Ti circa 50°C oltre A_f), in fase austenitica, si sfrutta il comportamento pseudoelastico del materiale consentendo quindi di recuperare completamente deformazioni nell'ordine del 10%. Tale comportamento è mostrato in Figura 1.10.

Oltre a M_d , il materiale si comporta come un comune materiale metallico ed impartendo sforzi oltre al carico di snervamento, si ottiene la deformazione plastica irreversibile del materiale. Infatti, la relativa curva sforzo-deformazione è quella tipica dei comuni materiali metallici.

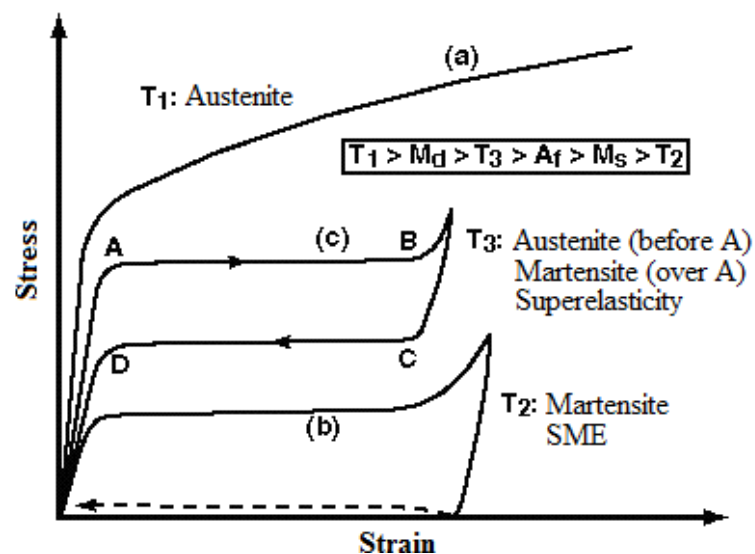


Figura 1.10 Evoluzione del comportamento di un materiale SMA nel piano sforzo-deformazione al variare della temperatura (ing.unitn.it)

Tra le diverse curve è evidente la variazione del carico di snervamento. Nella fase martensitica, la deformazione avviene tramite il moto dei grani *twinned*, dotati di elevata mobilità. Pertanto, il carico di snervamento della struttura martensitica è particolarmente limitato se confrontato con quello dell'austenite, che viene deformata sfruttando il meccanismo della generazione e dello scorrimento.

1.3 L'Effetto della Memoria di Forma - una e due vie

Il materiale che viene deformato in fase martensitica, fase stabile a bassa temperatura ($T < M_f$), è in grado di tornare spontaneamente alla forma originaria, una volta portato in fase austenitica, fase stabile ad alta temperatura ($T > A_f$). Il successivo raffreddamento, che riporta il materiale in fase martensitica, non è invece accompagnato da alcun cambiamento di forma. La deformazione plastica, imposta in fase martensitica, può essere ripristinata utilizzando l'effetto di memoria di forma entro il campo di mobilità dei grani *twinned*, oltre al quale la deformazione diventa irreversibile.

Il fenomeno descritto può interessare deformazioni a freddo fino all'8-10%, oltre alle quali il meccanismo di accomodamento della martensite non è più di tipo *twin*, ma di tipo *slip* coinvolgendo lo scorrimento delle dislocazioni e non più la formazione di geminati.

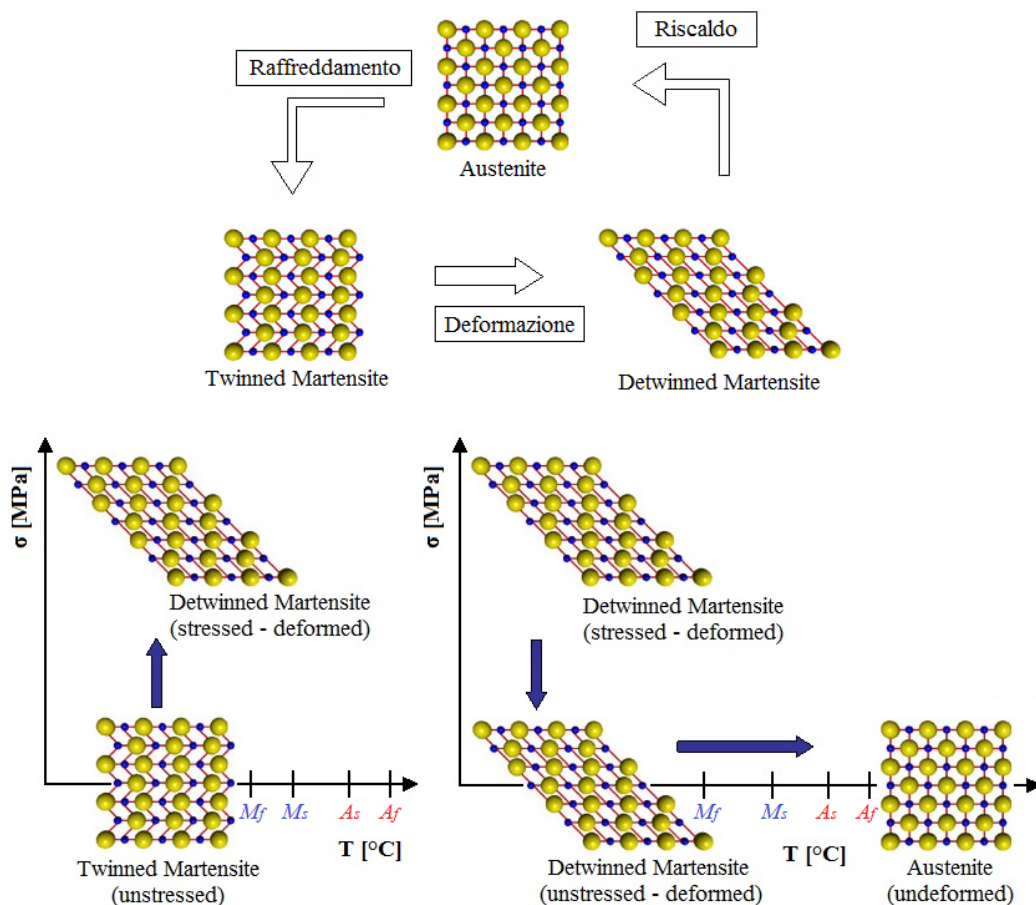


Figura 1.11 Rappresentazione dell'effetto di memoria di forma (SME)

Il processo illustrato in Figura 1.11 prende il nome di effetto di memoria di forma ad una via (*One Way Shape Memory Effect – OWSME*). Questo tipo di materiali consentono di sfruttare anche l'effetto di memoria di forma a due vie (*Two Way Shape Memory Effect – TWSME*) che differisce dal primo per il fatto che è possibile, tramite l'effetto di memoria di forma, far assumere al materiale due forme distinte ad alta e a bassa temperatura, senza impartire manualmente una deformazione.

L'origine del fenomeno va ricercata nell'interazione tra la sottostruttura austenitica anisotropia e la formazione di martensite. La proprietà menzionata, non essendo una proprietà intrinseca dell'austenite, è resa possibile a seguito di un procedimento termomeccanico definito di educazione del materiale, oppure di *training*, attraverso il quale si induce la formazione di martensite mediante l'applicazione di sforzi ciclici in maniera ripetuta. Tale procedimento può essere effettuato secondo varie modalità al fine di ricercare l'effetto ottimale desiderato, in termini di riproducibilità e stabilità del meccanismo TWSME.

1.3.1 Training del Materiale – due vie

Un primo processo di *training* consiste nel deformare in maniera severa, e ben oltre il limite massimo che consente il completo recupero della forma, il materiale in forma martensitica (vedi Figura 1.12). Pertanto, riscaldando il materiale sopra A_f , si assiste ad una perdita della memoria di forma e con il seguente raffreddamento il materiale torna spontaneamente ad una configurazione intermedia tra quella sovra-deformata e quella iniziale.

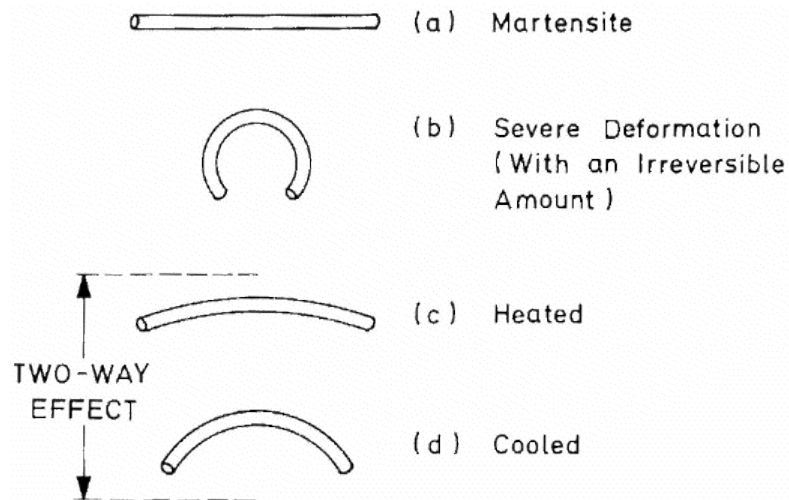


Figura 1.12 Rappresentazione del meccanismo TWSME per sovra-deformazione
(labs.mete.metu.edu.tr)

Un secondo processo di *training* consiste nel ripetere svariate volte il ciclo di recupero di forma, finché l'effetto TWSME incomincia ad apparire. Il ciclo consiste nel deformare il materiale in forma martensitica, entro il limite che consente il completo recupero di forma, per poi portarlo ad alta temperatura ripristinando la forma iniziale. Ripetendo il ciclo diverse volte (in genere 5-10 cicli), il campione inizia a deformarsi spontaneamente in fase di raffreddamento, nella direzione della deformazione imposta fino a stabilizzarsi assumendo spontaneamente un valore di deformazione intermedio tra quello imposto e quello originario.

Un terzo metodo sfrutta, invece, il fenomeno della pseudoelasticità e consiste nel caricare e scaricare ripetutamente il materiale in forma austenitica sopra A_f , ma al di sotto di M_d , dove ci si aspetta il comportamento pseudoelastico (o superelastico) del materiale. Il fenomeno TWSME si verifica in seguito all'applicazione di diversi cicli (in genere 5-10 cicli).

Un ulteriore procedimento combina gli effetti SME e PE; questo consiste nel deformare il campione nel range di pseudoelasticità per poi raffreddarlo sotto M_f mantenendolo costretto nella configurazione deformata. Una volta liberato, il campione viene riscaldato fino al recupero della forma originaria. Il fenomeno TWSME compare ripetendo il procedimento diverse volte.

Per ultimo, il metodo più utilizzato, consiste nel deformare il pezzo in forma martensitica e, mantenendolo costretto nella configurazione deformata, scaldarlo sopra A_f . La ripetizione del ciclo termico e il passaggio dalla fase martensitica a quella austenitica sotto sforzo, porta al crescere del numero di

cicli alla comparsa del fenomeno TWSME. Tali processi vengono riassunti in Figura 1.13.

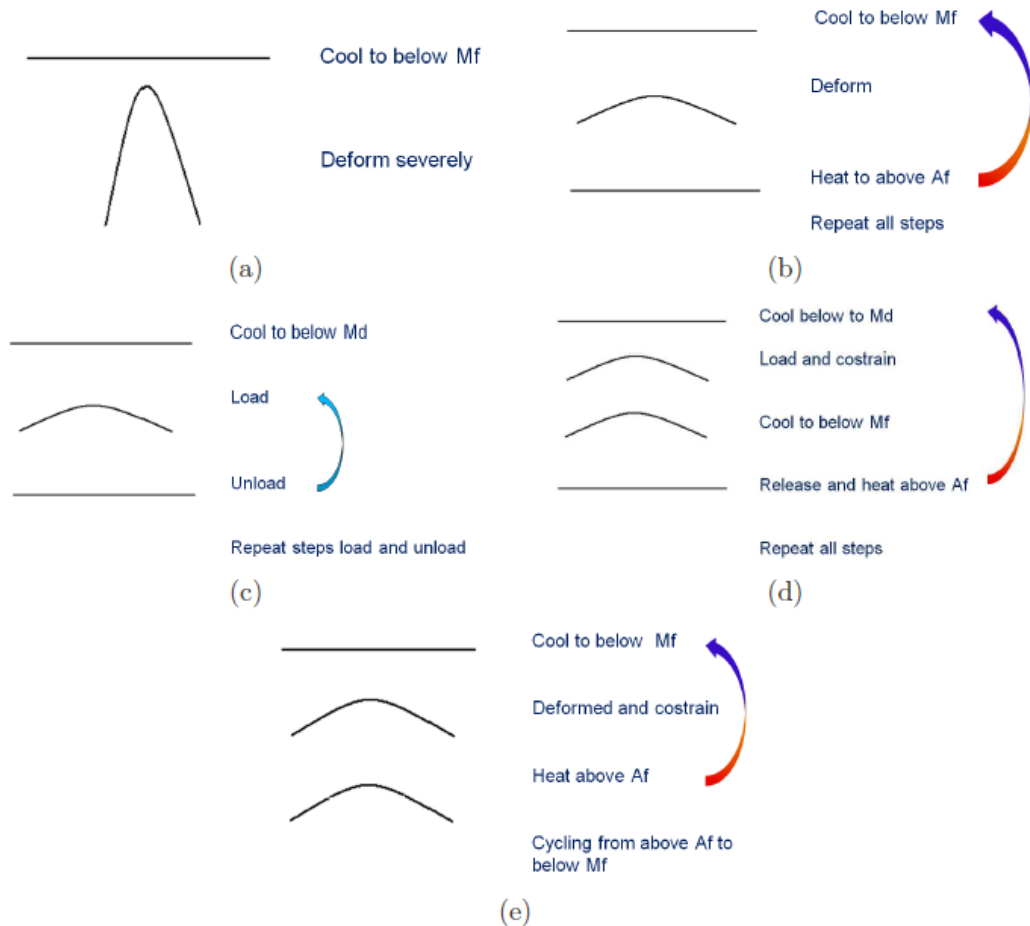


Figura 1.13 Rappresentazione dei processi di training che originano l'effetto TWSME (unipv.it)

1.3.2 Training del Materiale – una via

Si è visto che il comportamento del materiale durante ripetuti cambiamenti di fase (ovvero durante il ciclaggio della trasformazione di fase martensitica), non è stabile, ma mostra un'evoluzione delle proprietà, quali le temperature di transizione e la geometria, al variare del numero di cicli. Questo comportamento, che viene sfruttato durante la fase di *training* per conseguire l'effetto TWSME, deve essere considerato anche qualora si volesse garantire la ripetibilità del comportamento nel OWSME.

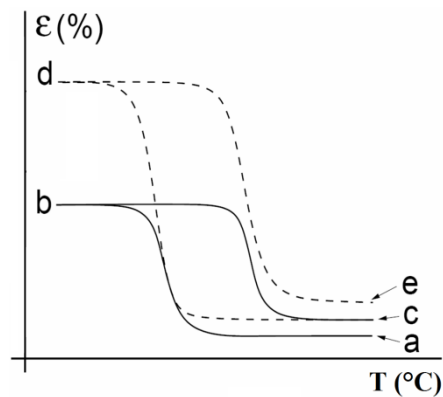


Figura 1.14 Deformazioni plastiche a-c e c-e a seguito del primo e del secondo ciclo di carico rispettivamente

In tal modo, la ripetizione dei cicli, causa un accumulo delle deformazioni plastiche finché il comportamento del materiale viene stabilizzato. Un esempio di tale comportamento viene mostrato in Figura 1.14, dove una curva di recupero di deformazione viene riportata in corrispondenza del primo e del secondo ciclo termico.

1.4 L'effetto della Pseudoelasticità o Superelasticità

Un'altra proprietà esclusiva dei materiali SMA è quella, già menzionata, della superelasticità o più correttamente detta pseudoelasticità. Imponendo uno sforzo al materiale in forma austenitica è possibile ottenere una deformazione di tipo completamente elastico, nell'ordine del 8-9% rispetto alla lunghezza iniziale. Il ripristino della forma originaria avviene quindi in corrispondenza della rimozione del carico e senza variazione di temperatura. Il fenomeno alla base di questo comportamento è la formazione di martensite indotta da sforzo nel materiale (*Stress Induced Martensite - SIM*), che avviene entro un valore di temperatura inferiore a M_d . La schematizzazione di tale fenomeno è mostrata in Figura 1.15.

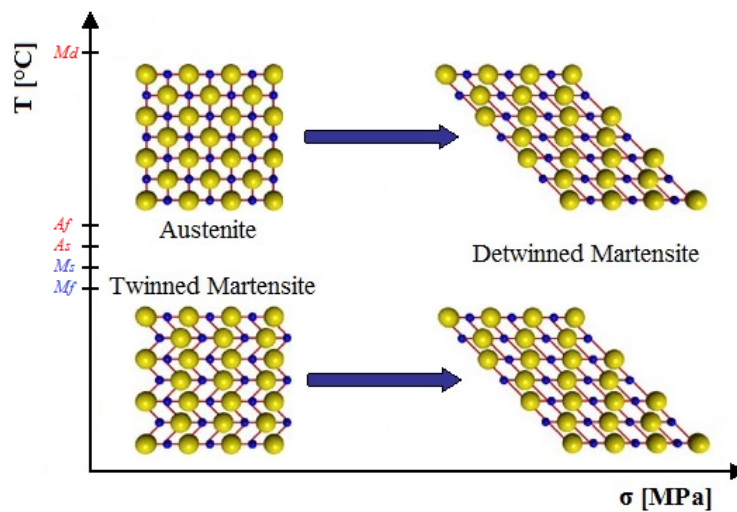


Figura 1.15 Rappresentazione dell'effetto della superelasticità

I due termini, superelasticità e pseudoelasticità, che fino ad ora sono stati considerati equivalenti, in realtà presentano una sottile differenza. A seguito di un recupero della forma di tipo lineare, nel diagramma sforzo-deformazione, si parla di pseudoelasticità. Se invece il recupero della forma segue un andamento di tipo non lineare, si parla di superelasticità (vedi Figura 1.16).

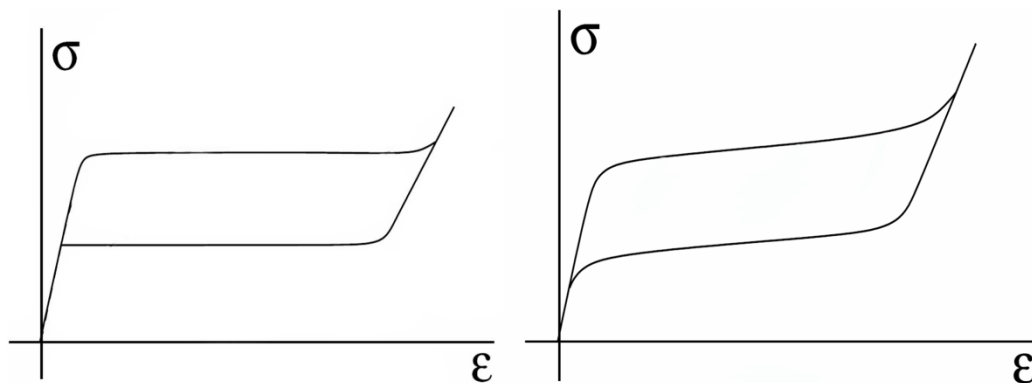


Figura 1.16 Rappresentazione dell'effetto della pseudoelasticità (sinistra) e della superelasticità (destra)

Al di sopra di M_s lo sforzo richiesto per produrre la SIM, aumenta con l'aumentare della temperatura fino ad un valore limite denominato M_d . Oltre a questo valore limite, lo sforzo richiesto per mettere in moto le dislocazione è inferiore a quello richiesto per produrre altra martensite, pertanto, da questo momento in poi, le deformazioni introdotte sono di tipo plastico, e quindi non efficaci per ottenere l'effetto PE.

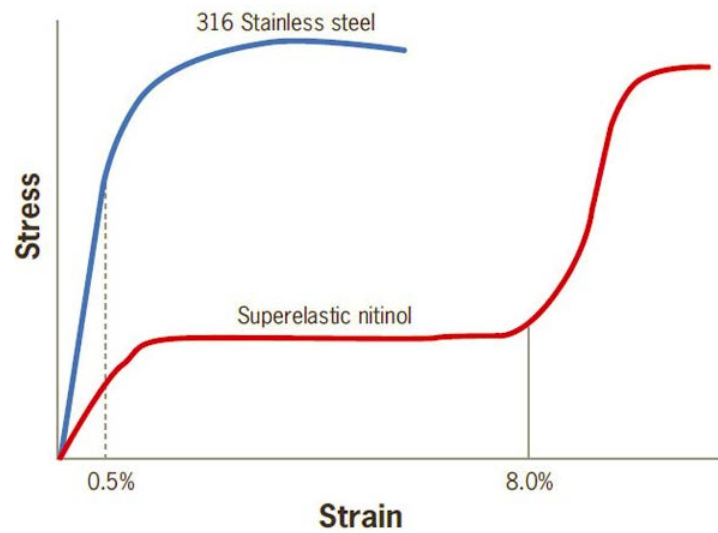


Figura 1.17 Confronto curve carichi-allungamenti tra Acciaio Inox e Nitinol in fase austenitica

Raggiunto lo sforzo critico in grado di generare la SIM, la completa trasformazione avviene a sforzo costante. Sul diagramma sforzo-deformazione, questa regione è individuata dal primo *plateau martensitico* e delinea il campo di superelasticità del materiale. Continuando a deformare il campione, lo sforzo aumenta fino ad incrudire il materiale e giungere alla rottura del campione.

Tale effetto è un elemento di peculiarità delle leghe SMA, che invece i materiali tradizionali non possono mettere in evidenza, come mostrato in Figura 1.17.

1.5 Effetti del trattamento termico convenzionale sul materiale a memoria di forma

Il materiale trattato termicamente partendo dalla condizione incrudita, assume differenti configurazioni in funzione della quantità di energia assorbita durante il trattamento. Superata la soglia minima di energia richiesta per indurre una trasformazione nel materiale, all'aumentare della temperatura del trattamento, la struttura del campione si evolve. L'analisi DSC costituisce un efficace strumento per monitorare tale evoluzione.

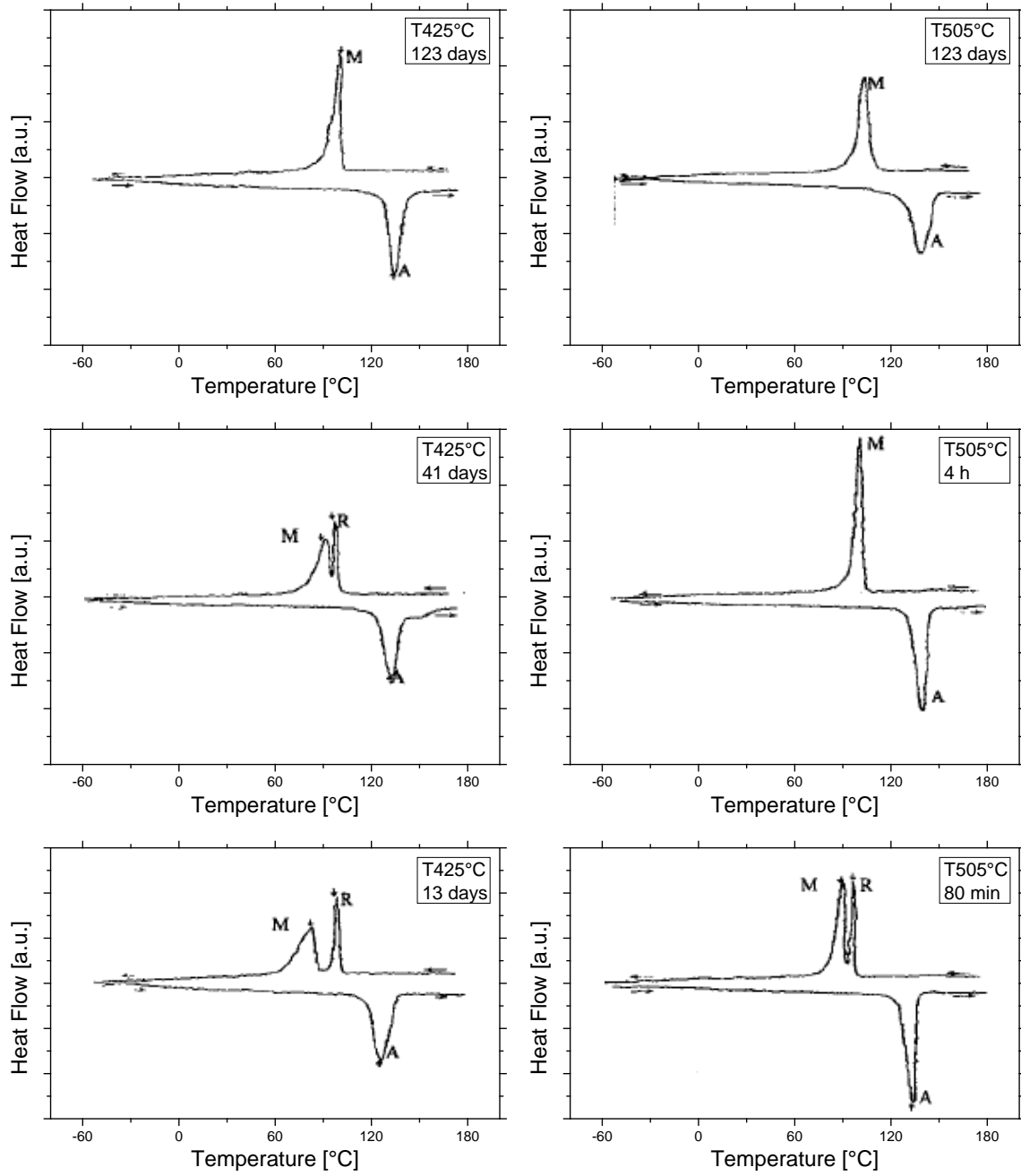
Khelifaoui et al. (F. Khelifaoui, 2001) propone un lavoro in cui viene studiato l'andamento delle temperature di trasformazione di fase di una lega NiTi al variare dei parametri di processo del trattamento termico in forno, riportando l'analisi calorimetrica relativa ad ogni condizione di trattamento del materiale (vedi Figura 1.18).

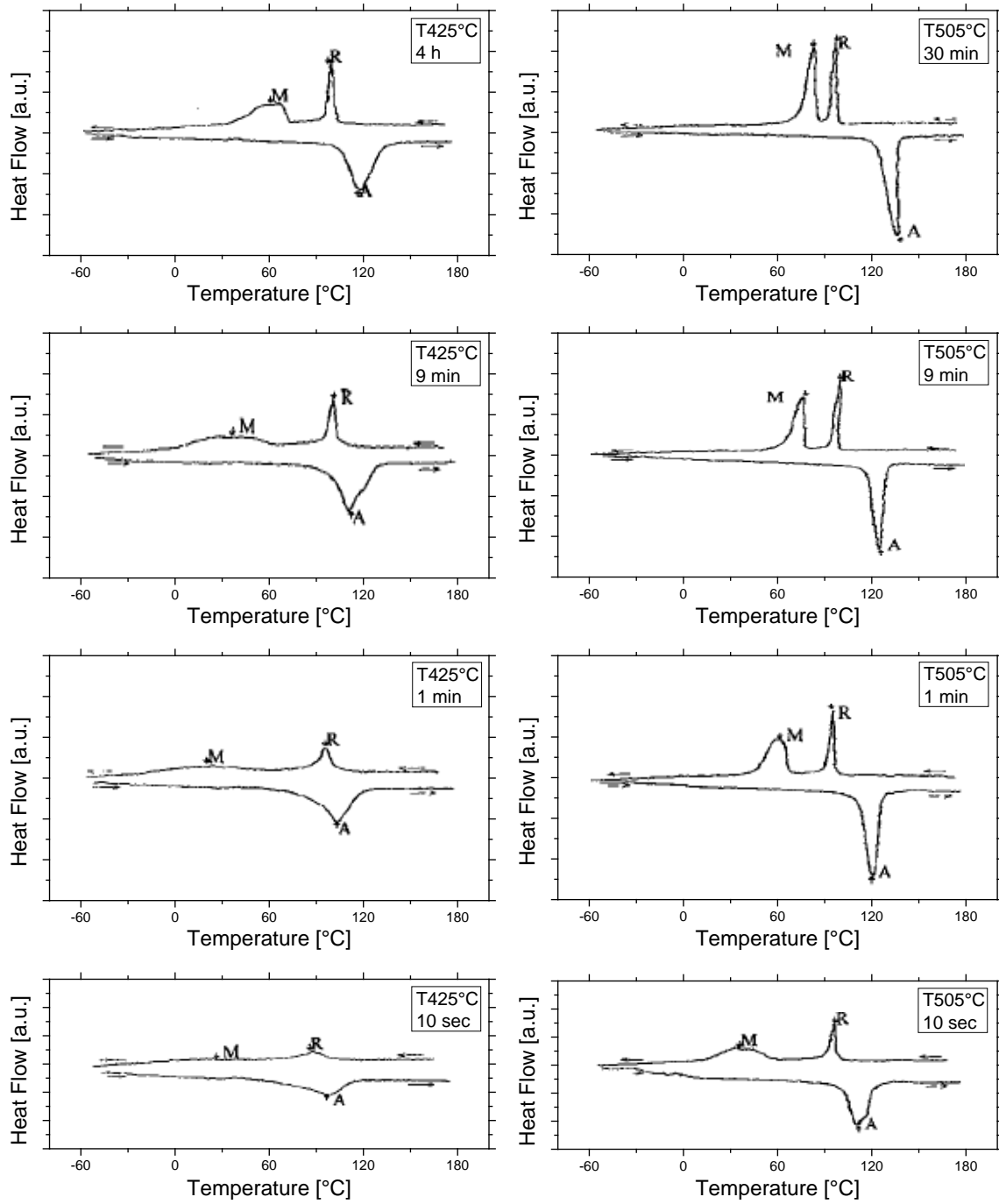
Nel corso dell'analisi calorimetrica, durante il raffreddamento, dapprima compare la fase romboedrica (fase R) che rimane praticamente insensibile alla variazione di energia introdotta col trattamento termico. La fase martensitica invece, presenta un picco largo e poco pronunciato che si stringe e diventa appuntito al crescere dell'energia introdotta col trattamento termico. Il picco martensitico, che inizialmente compare distintamente dalla fase R, tende ad avvicinarsi sull'asse delle temperature al crescere dell'intensità del trattamento termico. I due picchi tendono così ad unirsi e la fase R a scomparire.

La fase di riscaldamento presenta invece un singolo picco inizialmente largo e scarsamente definito che si stringe e diventa marcato all'aumentare dell'energia introdotta col trattamento termico. Anche in questo caso le temperature di inizio e fine trasformazione sono in continua evoluzione.

La sequenza di trasformazione martensitica è tipicamente $A \rightarrow R \rightarrow M$ in fase di raffreddamento e $M \rightarrow A$ in fase di riscaldamento.

Segue, in Figura 1.18, la rappresentazione dell'analisi calorimetrica relativa alla serie di campioni prodotta da Khelifaoui et al. I termici vengono effettuati al variare del tempo e della temperatura di processo ed illustrano l'evoluzione della struttura appena descritta.





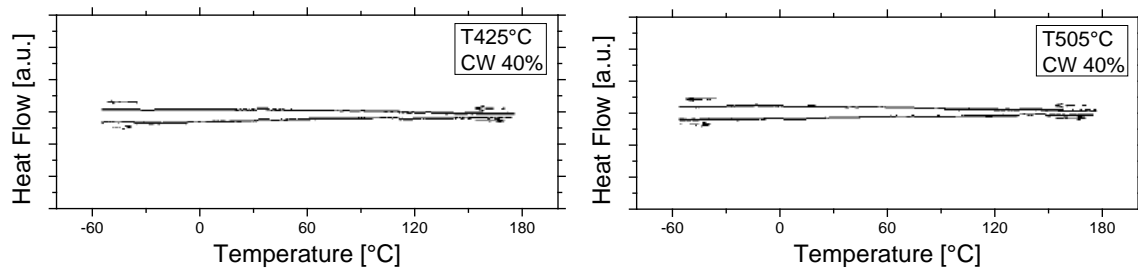


Figura 1.18 Evoluzione del comportamento calorimetrico di Ni-Ti incrudito ($R = 40\%$) trattato termicamente ($T = 425^{\circ}\text{C}$ e 505°C) al variare del tempo di permanenza in forno (F. Khelifaoui, 2001)

Le modalità con cui viene stabilito lo stato di incrudimento iniziale, influiscono anch'esse sulle caratteristiche del materiale al variare dei parametri del trattamento termico subito. Frick et al. esamina l'effetto del trattamento termico al variare della temperatura, su una lega NiTi a seguito della laminazione a caldo e della stessa seguita da trafilatura a freddo (C.P. Frick, 2005). L'alta temperatura della laminazione a caldo induce i fenomeni di *recovery*, ricristallizzazione e formazione di precipitati nel materiale. La trafilatura a freddo porta invece un'alta densità di dislocazioni e la formazione di martensite residua.

La principale variazione microstrutturale in funzione dell'intensità del trattamento termico eseguito sul materiale laminato a caldo, è la crescita dei precipitati di tipo Ti_3Ni_4 . La dimensione di questi influenza direttamente le temperature di trasformazione e quindi le proprietà meccaniche del materiale a temperatura ambiente. Il trattamento termico sul materiale trafilato a freddo influenza il comportamento meccanico del materiale (sforzo-deformazione) allo stesso modo del materiale laminato a caldo. Ciò dimostra che l'effetto dei precipitati influisce maggiormente le caratteristiche meccaniche rispetto alla presenza di martensite e all'alta densità di dislocazioni. I precipitati di dimensioni più piccole, rispetto a quelli più grossi, oltre a portare un aumento di durezza del materiale, hanno un effetto maggiore nell'ostacolare le dislocazioni. I precipitati più grossi minimizzano lo sforzo per indurre la trasformazione martensitica.

1.6 Applicazioni dei Materiali SMA

L'esclusività delle proprietà di questa tipologia di materiali fa sì che essi trovino un notevole impiego per una grande varietà di applicazioni, con l'unico limite imposto dai costi dei materiali impiegati.

1.6.1 Elementi di Giunzione, Dispositivi di Fissaggio e Connettori

L'effetto della memoria di forma può essere sfruttato per costruire elementi di giunzione, dispositivi di fissaggio e connettori. In queste applicazioni viene sfruttata la capacità dei materiali a memoria di forma di generare una forza estremamente elevata, quando il ritorno alla forma originaria ad alta temperatura è meccanicamente impedito.

Nel caso dell'unione di due elementi cilindrici, l'elemento di giunzione è costituito da un manicotto in lega SE, che viene quindi refrigerato e portato in fase martensitica, deformato, installato e lasciato tornare in fase austenitica stabile a temperatura ambiente. In questa ultima configurazione, il manicotto si trova meccanicamente impedito e costretto a mantenere la forma imposta dagli elementi collegati. Si genera così una importante forza in grado di garantire l'azione di fissaggio, come mostrato in Figura 1.19.



Figura 1.19 Manicotto di NiTiFe montato su tubo di acciaio (ing.unitn.it)

1.6.2 Smart Materials

Vengono definiti intelligenti (*Smart Materials*), quei materiali in grado di modificare le proprie caratteristiche di forma e strutturali, in funzione delle sollecitazioni e le condizioni ambientali in cui si trovano.

Integrando fili SMA in strutture di materiale composito, è possibile modificare la cinematica del sistema che, a temperature diverse, reagirà variando lo stato tensionale e il modulo di elasticità del materiale. Si ottiene così un cambiamento nelle condizioni di risonanza e nei modi di vibrare del sistema.

Un'applicazione simile riguarda il controllo attivo di forma (*Shape Memory Alloy Adjustable Camber* - SMAAC) in cui la presenza di elementi SMA consente una variazione di geometria del sistema, come nel caso del profilo alare a sezione variabile o dell'ugello adattivo di uscita dei gas di scarico nei motori a reazione, per l'abbattimento del rumore (vedi Figura 1.20).



Figura 1.20 Chevron: dispositivo in SMA per la riduzione del rumore nei motori jet, sviluppato da Boeing, General Electric e NASA (B. Herkes, 2006)

La resistenza a fatica e la resistenza agli urti può essere migliorata mediante l'integrazione, nella struttura del materiale, di elementi filiformi superelastici precaricati in grado di contrastare la propagazione delle fratture. Una soluzione analoga si ottiene integrando fili SMA precaricati, in fase martensitica, la cui contrazione può avvenire con l'apporto calore (vedi Figura 1.21).

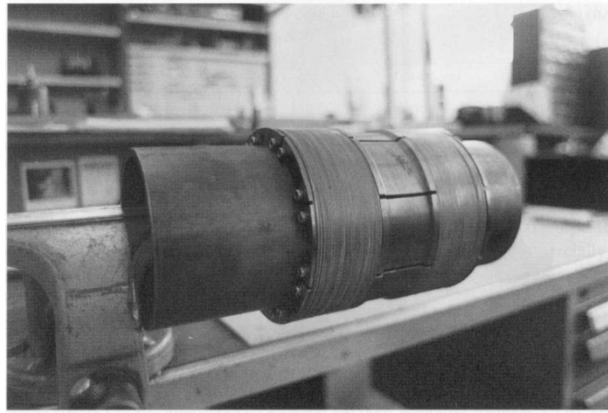


Figura 1.21 Allo scopo di prevenire la formazione di cricche superficiali, tramite un rivestimento SMA, è stato indotto uno stato di compressione nella saldatura del componente cilindrico (ing.unitn.it)

1.6.3 Sistemi di Smorzamento

L'uso di materiali SMA per il controllo delle vibrazioni, risiede nell'elevato valore di smorzamento di cui essi sono dotati e si traduce nella capacità di dissipare le vibrazioni nelle strutture soggette a carichi dinamici. Buone capacità di smorzamento sono proprie di entrambe le fasi, soprattutto martensitica e meno austenitica, consentendone l'impiego come dissipatori sia passivi che attivi, ma anche semi-attivi nella selezione della frequenza. Le proprietà citate ne consentono anche un vasto impiego in campo civile come dispositivi passivi di isolamento, dissipatori di energia come rinforzi strutturali contro i terremoti e per strutture intelaiate, dispositivi superelastici per il recupero di forma, dispositivi attivi per impostare la frequenza strutturale e dispositivi attivi per l'auto-riabilitazione strutturale (G. Song, 2006). Alcuni esempi sono riportati in Figura 1.22, in Figura 1.23 e in Figura 1.24.

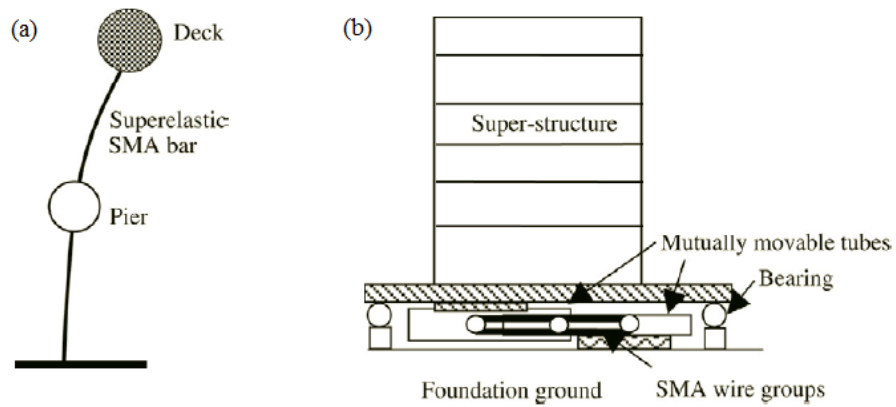


Figura 1.22 Rappresentazione di isolatori SMA: a) per ponti trafficati ad alto scorrimento, b) per edifici (G. Song, 2006)

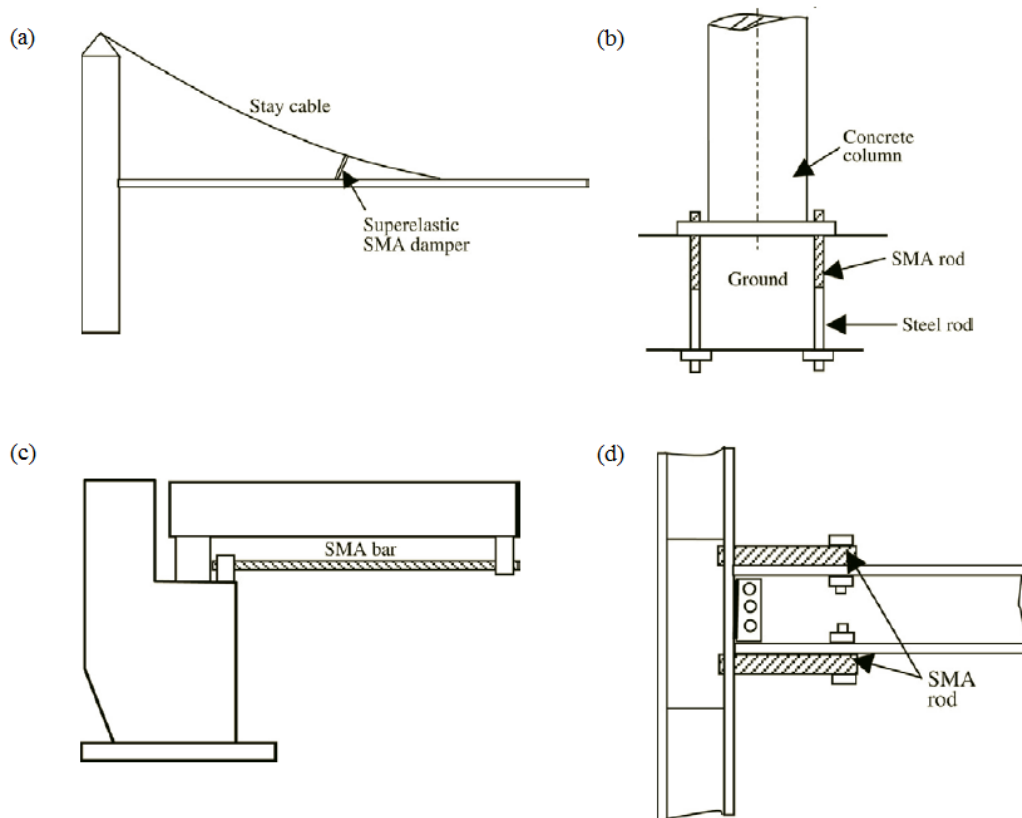


Figura 1.23 Rappresentazione dissipatori di energia SMA: a,c) smorzatori per ponti, b) barre di ancoraggio per colonne, d) connettori per strutture in acciaio (G. Song, 2006)

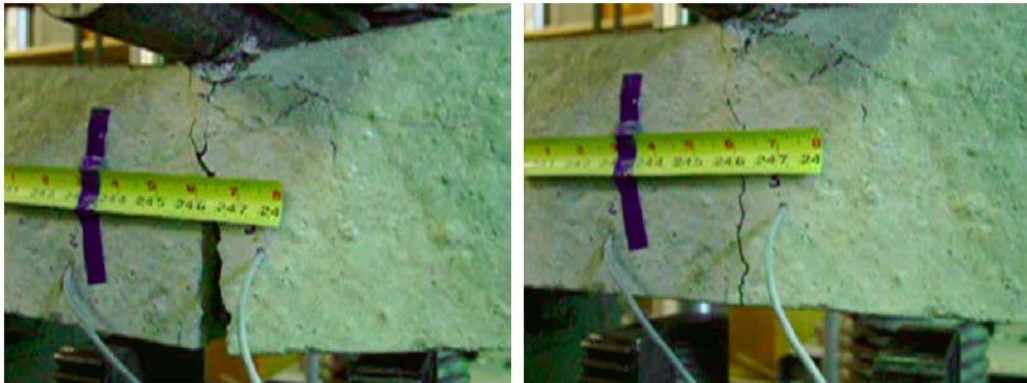


Figura 1.24 Trave di cemento rinforzata con 14 cavi SMA superelastici: caricata a flessione (sinistra) ed in seguito al test con il recupero elastico della forma (destra) (G. Song, 2006)

Lamine di SMA opportunamente lavorate possono essere impiegate per migliorare le proprietà di smorzamento delle vibrazioni di organi in fibra di vetro, andando a costituire un materiale composito rinforzato (*Glass Fiber Reinforced Plastic* - GFRP).

Combinando lamine di fibra di vetro e materiale SMA si crea un materiale composito che abbina la leggerezza della fibra di vetro alla resistenza meccanica del materiale metallico di rinforzo e le ottime proprietà smorzanti della lega SMA in forma martensitica (vedi Figura 1.25). Il materiale così composto trova applicazione come componente di pantografo ferroviario soggetto ad importanti vibrazioni.

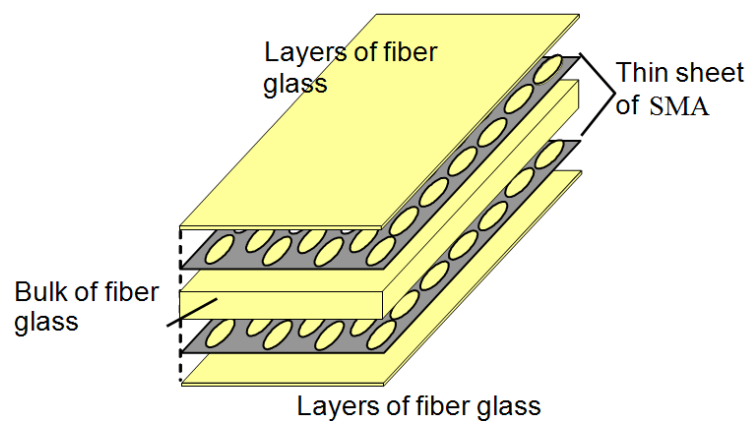


Figura 1.25 Rappresentazione della struttura del composito in Fibra di Vetro con inserti SMA di CuZnAl per applicazioni ad alto smorzamento (C.A. Biffi, 2012)

1.6.4 Dispositivi Biomedicali

Grazie all'ottima biocompatibilità e la buona resistenza alla corrosione delle leghe NiTi unite alle proprietà di superelasticità e di memoria di forma, il settore in cui questi materiali trovano maggior impiego è quello biomedico.

Gli stent per la dilatazione di vasi sanguigni soggetti a stenosi sono dei dispositivi che vengono introdotti nel corpo umano e servono a sostenere settori di vena occlusi. Partendo da elementi tubolari in Ni-Ti e attraverso lavorazioni di taglio laser, vengono realizzati stent permanenti che, in forma martensitica, vengono compressi e deformati plasticamente per essere introdotti in vena. Un volta a contatto col corpo, tramite il calore corporeo, riassumono la forma originaria andando a sostenere le pareti venose danneggiate (vedi Figura 1.26).



Figura 1.26 Stent periferico autoespandibile in Nitinol con applicatore (medicalexp.it)

Con lo stesso principio vengono realizzati dei filtri per emboli per la prevenzione dell'embolia polmonare (*Simon Filter*). I filtri, anche in questo caso, si dilatano per effetto della temperatura corporea aderendo alle pareti vascolari. Il principio di funzionamento è illustrato in Figura 1.27.

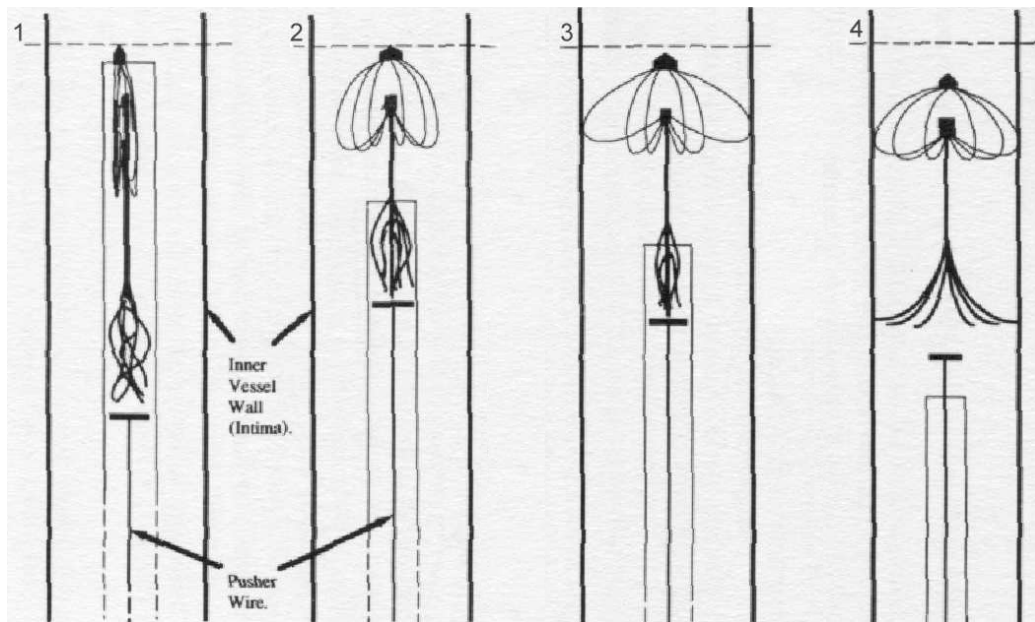


Figura 1.27 Rappresentazione inserimento del Simon Filter in Nitinol: 1) introduzione del catetere, 2) fuoriuscita del filtro, 3) espansione per effetto del calore corporeo e adesione della parte anteriore del filtro, 4) completa fuoriuscita e filtro in posizione (ing.unitn.it)

Negli ancoraggi per sutura vengono collegati i tendini e i legamenti al tessuto osseo mediante un dispositivo SMA che si espande dopo essere stato inserito in un foro praticato nell'osso. In maniera simile vengono realizzate graffette per comprimere diversi tipi di fratture, sistemi di ancoraggio o dispositivi per la correzione della scogliosi e curvature anomale della colonna vertebrale, come mostrato in Figura 1.28.



Figura 1.28 Dispositivi chirurgici in Nitinol: a) HammerLock™ sistema di fissaggio per la correzione del dito a martello, b) graffa per fratture ossee, c) dispositivo di fissaggio ossei (footandanklefixation.com, iawa-medical.com)

Un'altra applicazione nel campo biomedicale riguarda gli apparecchi per ortodonzia, contenenti fili SMA che sfruttano il fenomeno della superelasticità. L'ampio range di deformazione elastica evita interventi di ritensionamento durante il periodo di correzione, in cui avviene un costante movimento dei denti (vedi Figura 1.29). I fili superelastici, in risposta al movimento dei denti, sono in grado di applicare una forza pressoché costante, per un periodo di tempo prolungato.



Figura 1.29 Applicazione dentale del Nitinol (keytometals.com)

I materiali SMA vengono anche impiegati in sistemi di movimentazione per riabilitazione fisiatica come attuatori termo-attivati per la movimentazione di arti soggetti a paralisi allo scopo di mantenere in efficienza il sistema neuromuscolare.

Recenti studi hanno riportato la possibilità di realizzare leghe SMA con diversi valori di porosità e quindi con valori di densità e modulo elastico simili a quelli delle ossa umani. È quindi possibile ottenere protesi permanenti biocompatibili per l'impiantologia, partendo da polveri di Ni-Ti (A. Bansiddhi, 2008), come mostrato in Figura 1.30 e in Figura 1.31.



Figura 1.30 Impianto NiTi commercialmente disponibile prodotto per sinterizzazione (self-propagating high-temperature synthesis – SHS) (A. Bansiddhi, 2008)

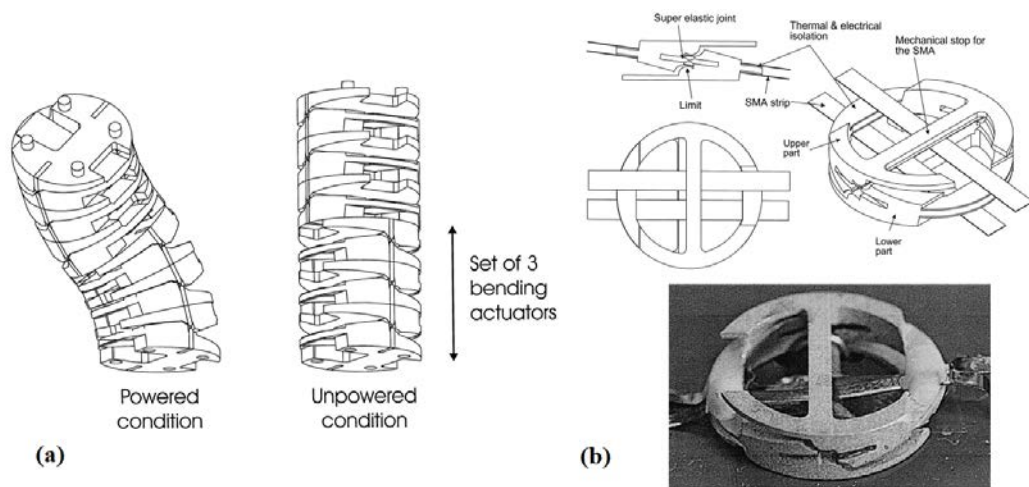


Figura 1.31 Prototipo di sistema per interventi gastro-intestinali costituito da una struttura vertebrale (a) costituita da attuatori flessionali SMA (b) (D. Reynaerts, 1999)

1.6.5 Industria Aerospaziale

I materiali a memoria di forma trovano largo impiego anche nell'industria aerospaziale, dove l'alto costo del materiale è facilmente giustificato a seguito di prestazioni elevate. Le leghe SMA vengono applicate in dispositivi di rilascio, soppiantando i tradizionali bulloni esplosivi o ancora come attuatori lineari (*pinpuller*, *pinpusher*) e rotativi, come mostrato in Figura 1.32.

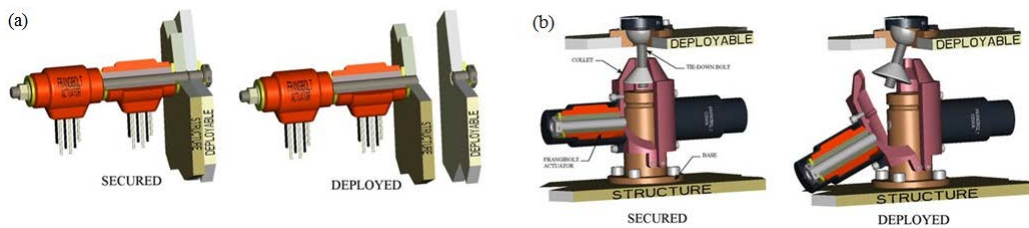


Figura 1.32 Dispositivo di rilascio aerospaziale Frangibolt: (a) assiale, (b) trasversale (tiniaerospace.com)

Altre applicazioni possono vedere l'impiego di SMA per antenne regolate termicamente, sensori e basamenti ad azionamento termico per applicazioni solari (vedi Figura 1.33).

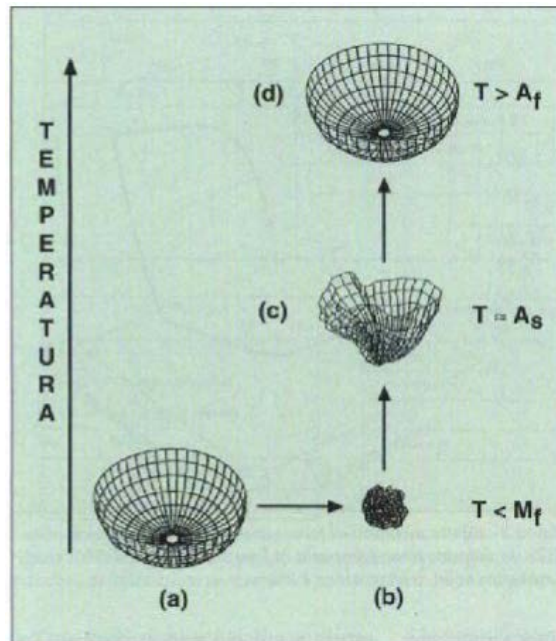


Figura 1.33 Schema di funzionamento antenna regolata termicamente

1.6.6 Robotica ed Attuazione

Un'importante sfida nella progettazione di microsistemi riguarda l'implementazione di attuatori miniaturizzati.

Tramite opportune geometrie create attraverso lavorazioni laser è possibile sfruttare il fenomeno della memoria di forma, ad una o due vie, per realizzare microattuatori azionati termicamente.

L'effetto citato può essere sfruttato in una svariata casistica di operazioni, ma si può affermare che ogni applicazione che richieda un movimento in un piccolo spazio con velocità medio-basse, può essere facilmente compiuto da un attuttore appartenente a questa tipologia.

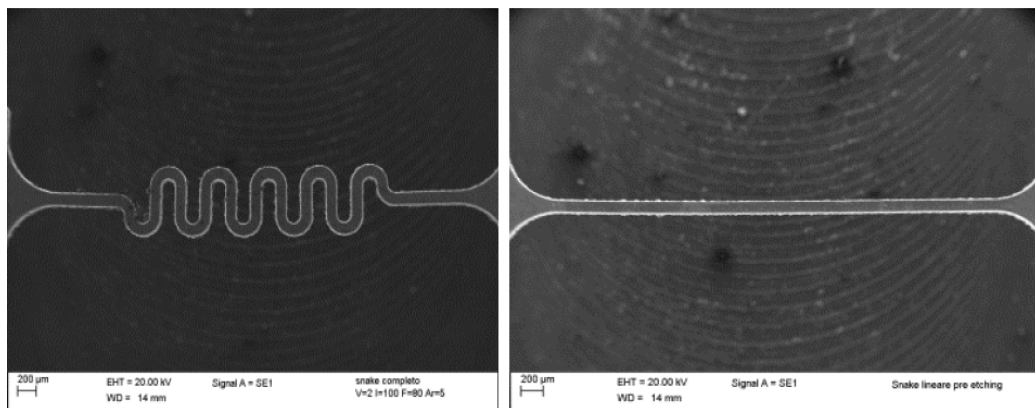


Figura 1.34 Immagine SEM di microattuatore a serpentina (sinistra) e lineare (destra)
(C.A. Biffi, 2013)

È inoltre possibile sagomare opportunamente dei fili SMA in modo da ottenere geometrie che si prestano all'attuazione (*snake-like actuator*), come mostrato in Figura 1.34 e in Figura 1.35.

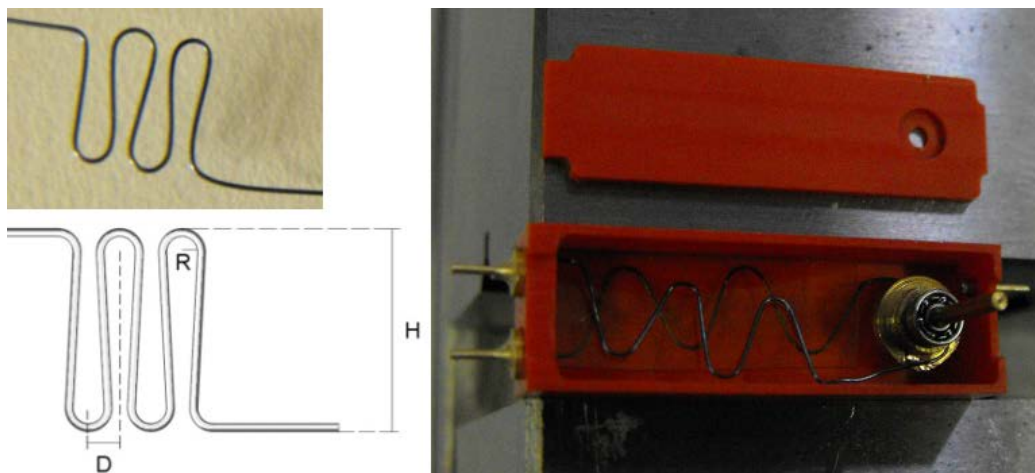


Figura 1.35 Serpentina in filo NiTi $H=5.27\text{mm}$, $R=0.54\text{mm}$, $D=0.82\text{mm}$ (sinistra) ed attuatore rotativo azionato da due serpentine NiTi antagoniste (destra) (A. Nespoli, 2012)

È possibile ottenere un movimento lineare dell'attuatore, oltre che con una geometria a serpentina, anche attraverso un elemento rettilineo o elicoidale. Molti dei compiti correntemente svolti da piccoli motori elettrici o solenoidi, possono essere compiuti egregiamente da fili SMA e con costi inferiori (vedi Figura 1.36).

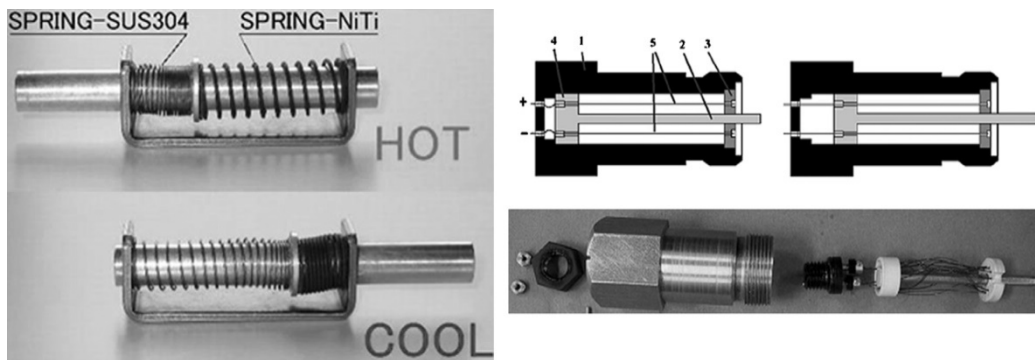


Figura 1.36 Attuatori lineari basati su molle SMA (sinistra) e fili SMA (destra) (A. Nespoli, 2010)

Attraverso lavorazioni laser di lamine sottili a memoria di forma, vengono realizzati anche dei dispositivi di micro-afferraggio, in cui l'effetto di memoria di forma è sfruttato per mettere in moto, sfruttando un'attuazione termica, una ganascia e mantenere in posizione l'elemento afferrato, come riportato in Figura 1.37.

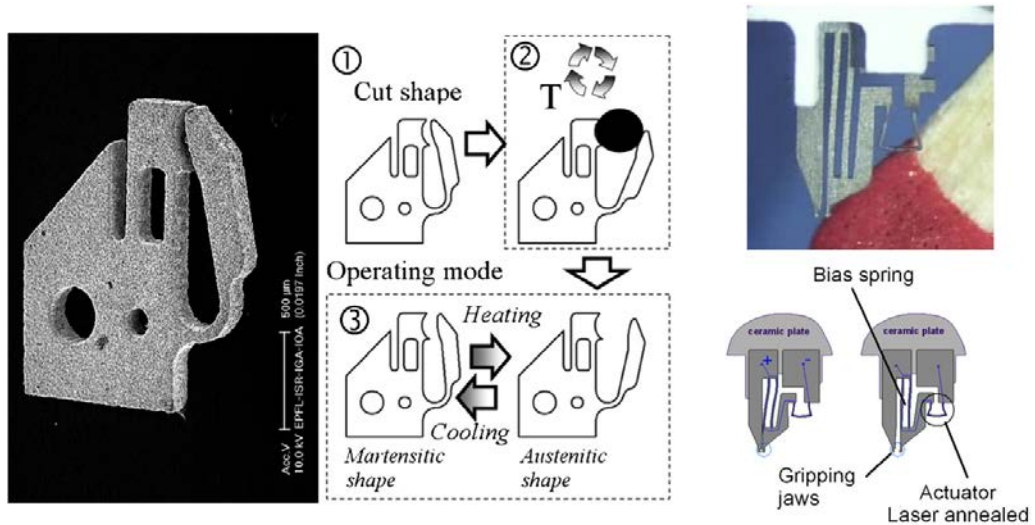


Figura 1.37 Sistema di micro-afferraggio SMA: ciclo di produzione (sinistra), modello e componente finito (destra) (Y. Bellouard, 2008)

Recentemente, sono stati sviluppati diversi micro-dispositivi che utilizzano un diaframma SMA come attuttore consentendo di generare considerevoli spinte e ampi spostamenti. Una micro-pompa basata su questo funzionamento è in grado di esercitare pressioni decine di volte superiori a quelle esercitate da altri dispositivi realizzati secondo altri meccanismi, come mostrato in Figura 1.38.

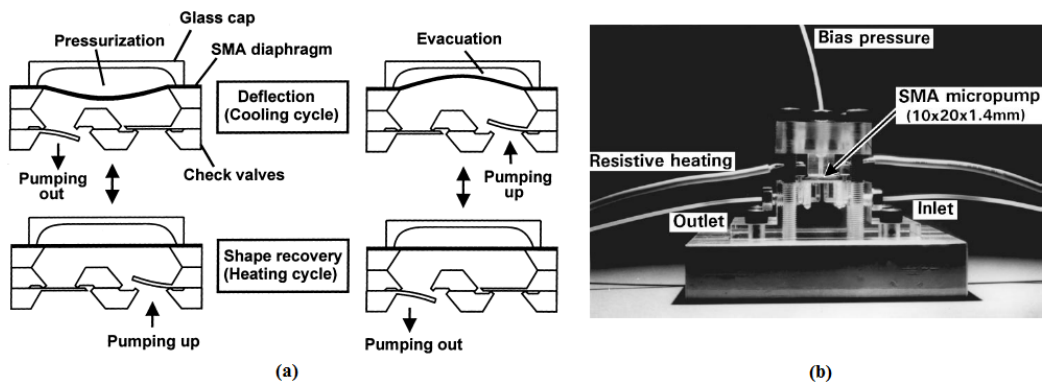


Figura 1.38 Micropompa (0,4 μ l per ciclo, 100 kPa) con diaframma in SMA per microanalisi o microdosaggio: a) schema di funzionamento, b) componente realizzato (E. Makino, 2001)

La robotica è un altro settore interessato agli azionamenti, che i materiali SMA sono in grado di riprodurre. In Figura 1.39, si riporta il prototipo di un dito artificiale la cui estensione e flessione è ottenuta per mezzo di attuatori a memoria di forma attivati termicamente tramite il passaggio di corrente elettrica.

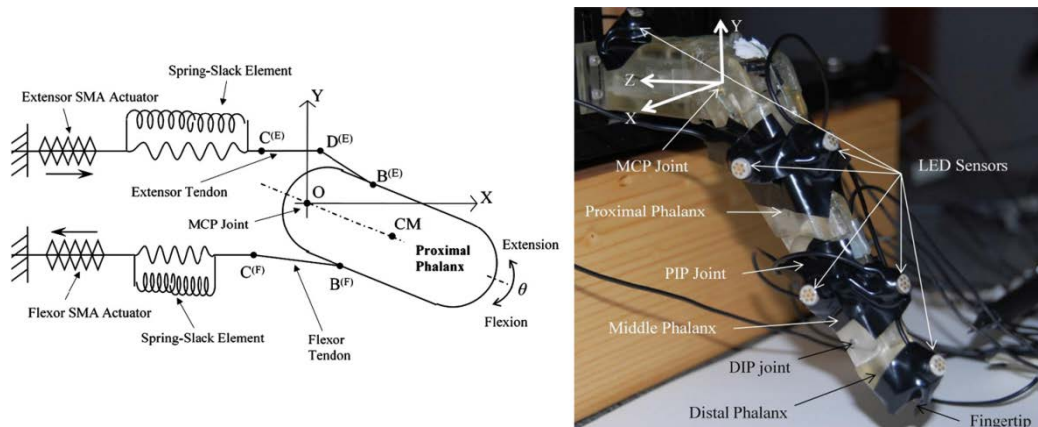


Figura 1.39 Prototipo di dito artificiale con flessione ed estensione tramite attuatori SMA (J. Ko, 2011)

Sempre nell'ambito della robotica, si vede l'impiego di attuatori SMA come dispositivi che consentono il moto di piccoli robot, o ancora, per movimentare piattaforme orientabili attorno a più assi di rotazione, come mostrato in Figura 1.40 e in Figura 1.41.

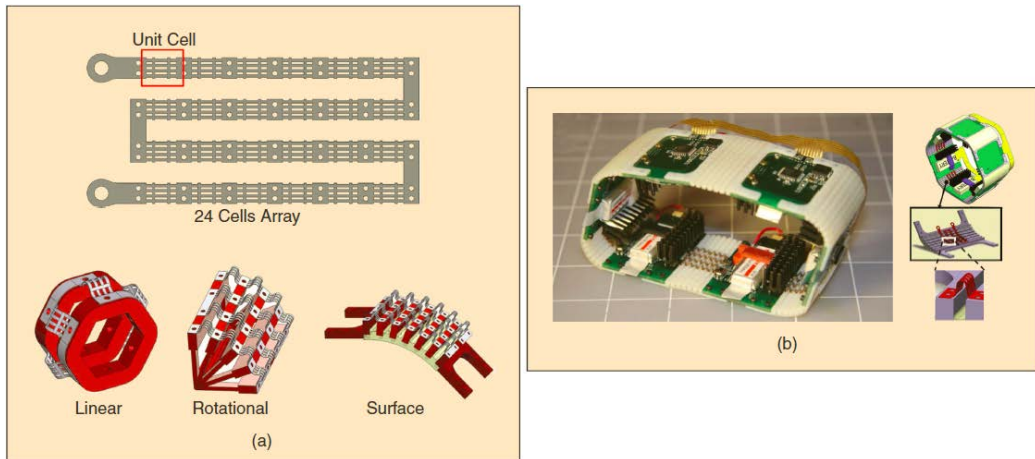


Figura 1.40 a) Varie configurazioni di celle elettriche SMA per compiere differenti traiettorie; b) HexRoller: robot a cingolo azionato da 24 celle flessibili SMA (E. Torres-Jara, 2010)

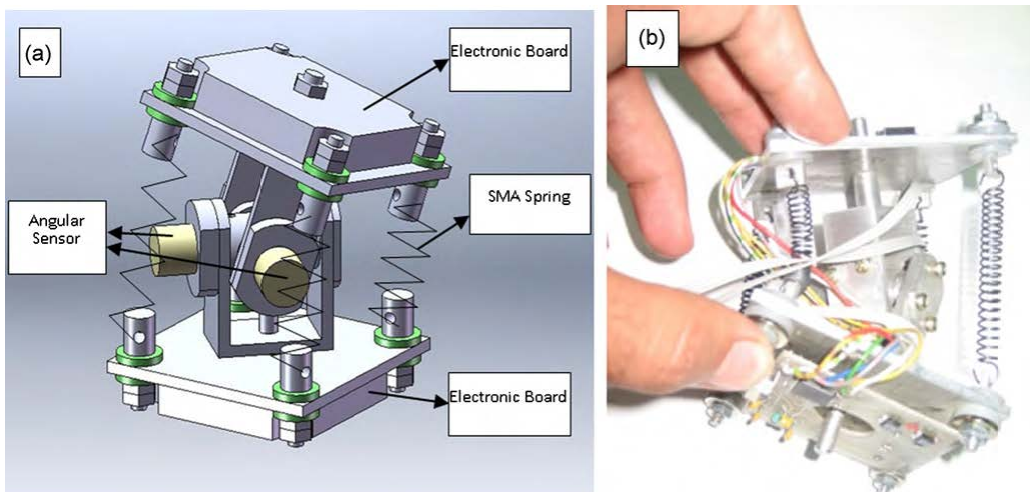


Figura 1.41 FlexiBot - robot azionato da attuatori SMA: a) assieme costruttivo, b) modulo realizzato (A. Hadi, 2010)

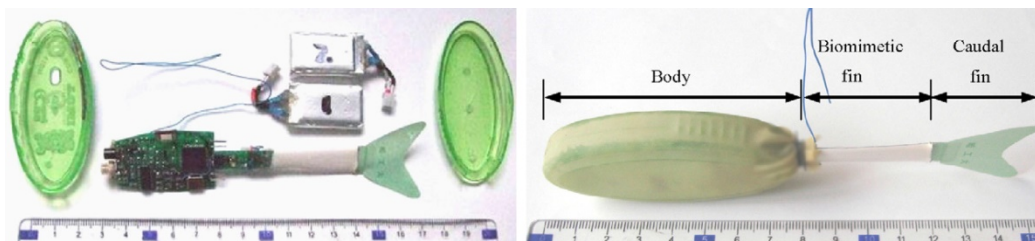


Figura 1.42 Prototipo di robot-pesce basato su SMA (Z. Wang, 2008)

Gli attuatori SMA trovano impiego anche in ambito domestico, come nel caso di dispositivi per regolare il flusso dei fluidi negli impianti idraulici (vedi Figura 1.43).

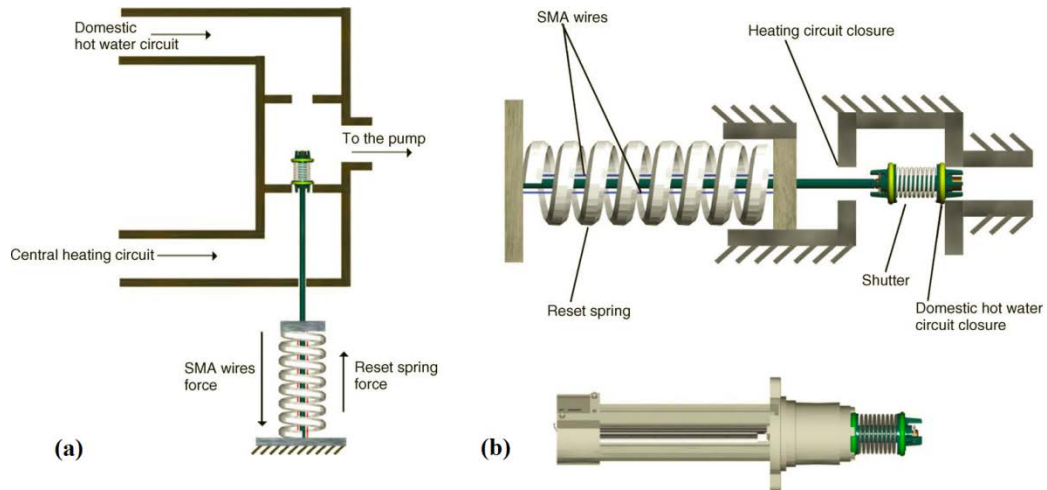


Figura 1.43 Valvola deviatrice impianto idraulico: schema di funzionamento (a), assieme (b) (G. Magri, 2006)

1.6.7 Applicazioni Varie

Il principio della superelasticità viene sfruttato per realizzare montature per occhiali in grado di resistere ad elevate deformazioni e in grado di fornire elevati livelli di comfort a chi li indossa. Le immagini di Figura 1.44 mostrano come l'effetto PE possa consentire di deformazione in maniera decisamente importante gli occhiali, senza portare alla loro rottura.

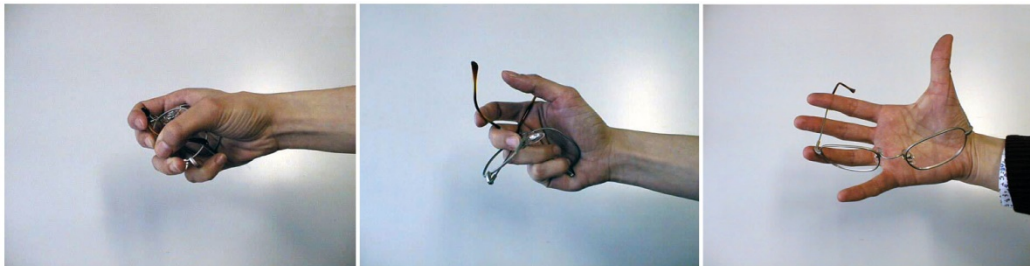


Figura 1.44 Montature per occhiali in Ni-Ti che sfruttano il principio della superelasticità (materialdesign.it)

Sempre sfruttando la superelasticità, si impiegano i materiali SMA per realizzare antenne, o parti di apparecchiature in generale, che sono abitualmente soggette ad urti involontari anche di grande entità.

Si vede l'impiego di materiali SMA anche nel campo del design, dove il mutamento della forma associato alla variazione di temperatura, adempie ad una funzione puramente estetica (vedi Figura 1.45).



Figura 1.45 Impiego di materiali a memoria di forma a scopo decorativo. V/a.g.r.a. Light designed by di Romolo Stanco (sinistra), Hanabi Light designed by Oki Sato (destra) (romolostanco.blogspot.it)

Capitolo 2

2 Lavorazioni laser su materiali a memoria di forma

Il crescente interesse verso le leghe a memoria di forma è dovuto alle eccezionali proprietà che le caratterizzano; purtroppo, tali proprietà si rivelano sconvenienti nel momento in cui si presenta la necessità di lavorare il materiale attraverso tecnologie di lavorazione di tipo convenzionali, quali ad esempio le lavorazioni per asportazione di truciolo (come mostrato in Figura 2.1).

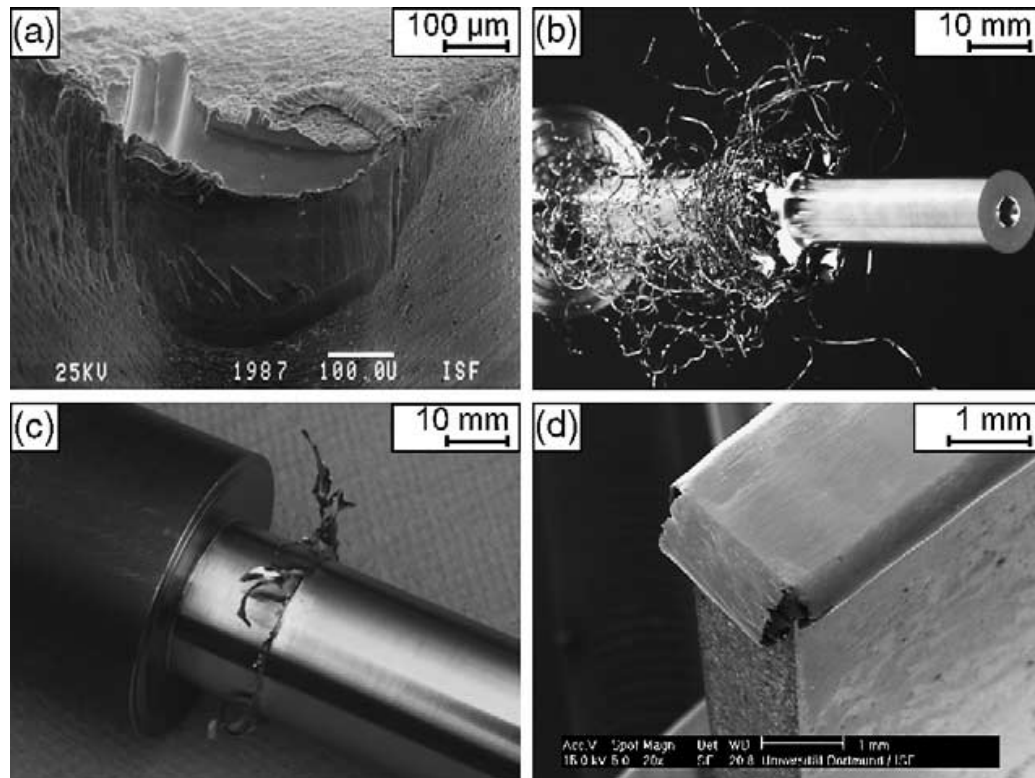


Figura 2.1 Criticità nella lavorazione della lega NiTi per asportazione di truciolo: elevata usura dell'utensile (a), elevata truciolabilità (b), formazione di bave dopo la tornitura (c) e la molatura (d) (K. Weinert, 2004)

La tecnologia laser, grazie al fatto che è una tecnologia non convenzionale di tipo termica, non prevede dunque il contatto fisico tra l'utensile ed il materiale

che rende la lavorazione degli SMA molto difficoltosa. Inoltre, tale tecnologia di lavorazione mostra anche elevata efficienza ed alta produttività e costituisce una valida risposta alle svariate richieste di applicazione delle leghe in questione (E. Capello, 2009).

Tramite questa tecnologia è comune possibile effettuare operazioni di asportazione di materiale, come taglio e foratura, ma anche di apporto di materiale, come saldatura, ed andando a ricostruire parti di componenti danneggiate o persino l'intero componente con tecniche di tipo additivo.

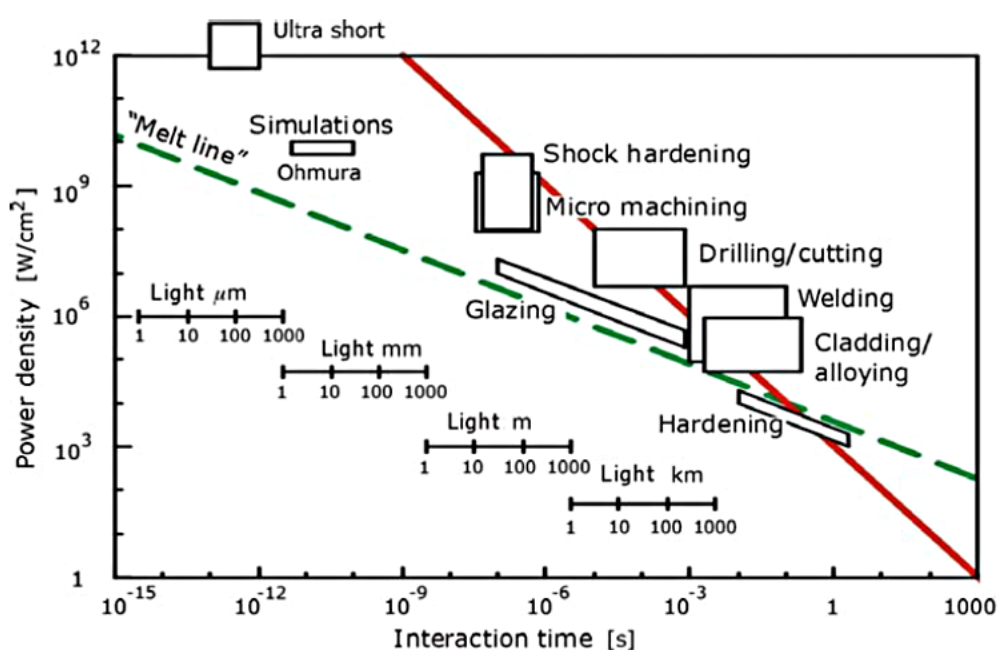


Figura 2.2 Panorama dei processi sulle lavorazioni laser (J. Meijera, 2002)

La versatilità di questa tecnologia non convenzionale consente inoltre di effettuare trattamenti termici più o meno localizzati, in funzione dei parametri di processo adottati. Tale flessibilità della tecnologia laser è proposta nel grafico di Figura 2.2, dove vengono definiti i campi di applicazione dei vari processi laser in funzione dei principali parametri di processo (densità di potenza o irradianza e tempo di interazione).

Nei successivi paragrafi di questo capitolo, saranno illustrati i processi laser, divisi per tipologia, che sono stati studiati nella letteratura scientifica sui materiali SMA.

2.1 Rivestimenti Laser

Il rivestimento di componenti metallici può venire eseguito mediante tecnologia laser attraverso la deposizione di particelle ottenute dalla sublimazione di un materiale base, detto target, oppure utilizzando polveri, paste o fili. Nel primo caso si parla di deposizione di film sottili, mentre nel secondo caso si parla di deposizione massiva in quanto il materiale viene depositato in maggiori quantità.

Per classificare tali processi, si fa riferimento alla Figura 2.3, in cui si riportano le distinzioni tra processi su film sottili e su quantità maggiori.

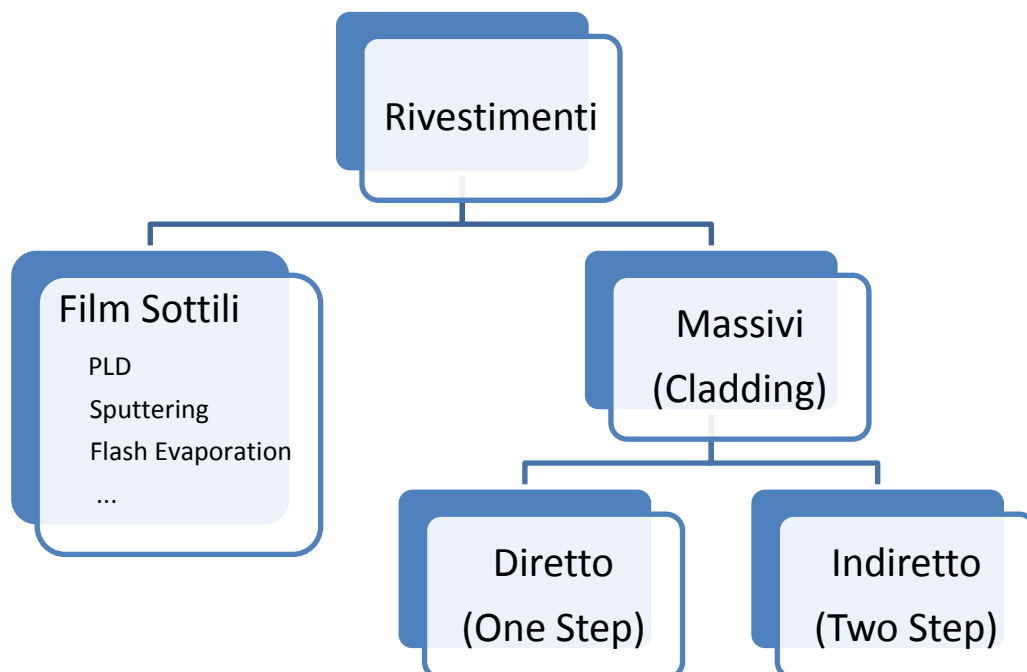


Figura 2.3 Classificazione delle tecniche di rivestimento laser in funzione della quantità di materiale apportato

2.1.1 Deposizione Laser di Film Sottili

La sempre più spinta ricerca di miniaturizzazione dei componenti in ambito elettromeccanico, come la produzione di *Micro Electro Mechanical System* (MEMS), ha posto grande interesse nella realizzazione/deposizione di strati sottili, detti film, di materiali SMA mediante tecniche di deposizione di film sottili. Piccoli spessori di materiale comportano inoltre una minore massa da

scaldare e raffreddare minimizzando così i tempi di risposta e massimizzando la velocità di deformazione dei dispositivi. Si parla di deposizione sottile quando lo spessore interessato è nell'ordine di pochi micron.

Film sottili di SMA possono essere formati mediante diverse tecnologie quali: *Pulsed Laser Deposition* (PLD), *Chemical Vapour Deposition*, *Sputtering*, *Flash Evaporation*, *Cathodic Arc Plasma Ion Plating*. Uno dei principali problemi da considerare è il controllo della composizione del prodotto, che influenza fortemente le temperature di trasformazione del materiale. Una causa di tale scostamento nella composizione con leghe NiTi è da attribuire alla diversa pressione di vapore tra i due elementi; vista la particolare reattività del Titanio con l'Ossigeno, è bene evitare ogni possibilità di ossidazione, che porterebbe a contaminazioni dannose alle prestazioni del film sottile. Bisogna inoltre garantire la cristallizzazione del materiale, affinché assuma le proprietà di memoria di forma ed eliminare il rischio di contaminazione del materiale durante il processo.

La tecnologia PLD consiste nell'ablazione di un materiale base continuo *target*, posto all'interno di una camera sotto vuoto o in atmosfera controllata, affacciato al substrato su cui si vuole depositare il materiale vaporizzato (vedi schema di Figura 2.4). Un raggio laser ad Eccimeri (XeCl o KrF, $\lambda=248\text{nm}$) viene introdotto all'interno della camera attraverso una piccola apertura e diretto sul target posto in rotazione tramite un supporto rotante. Se la deposizione viene effettuata a caldo, occorre predisporre di un ulteriore dispositivo che mantenga il substrato alla temperatura voluta. L'emissione del raggio laser può essere controllata sia tramite frequenza pulsata che energia pulsata (K. Ikuta, 1994).

Il processo di ablazione che avviene è di tipo fotochimico e non termico, pertanto la deposizione non risente della differenza di pressione di vapore tra Ni e Ti. Per questo motivo, la tecnologia PLD permette di mantenere la composizione dello strato realizzato simile a quella del target. Ciò avviene in maniera più evidente quanto più alta è la densità di energia laser impiegata.

Un modo per verificare la coerenza stechiometrica del target con lo strato formato è quello di studiare le trasformazioni di fase austenite-martensite e viceversa misurando la resistenza elettrica del film in funzione della temperatura (R-T), come mostrato in Figura 2.5.

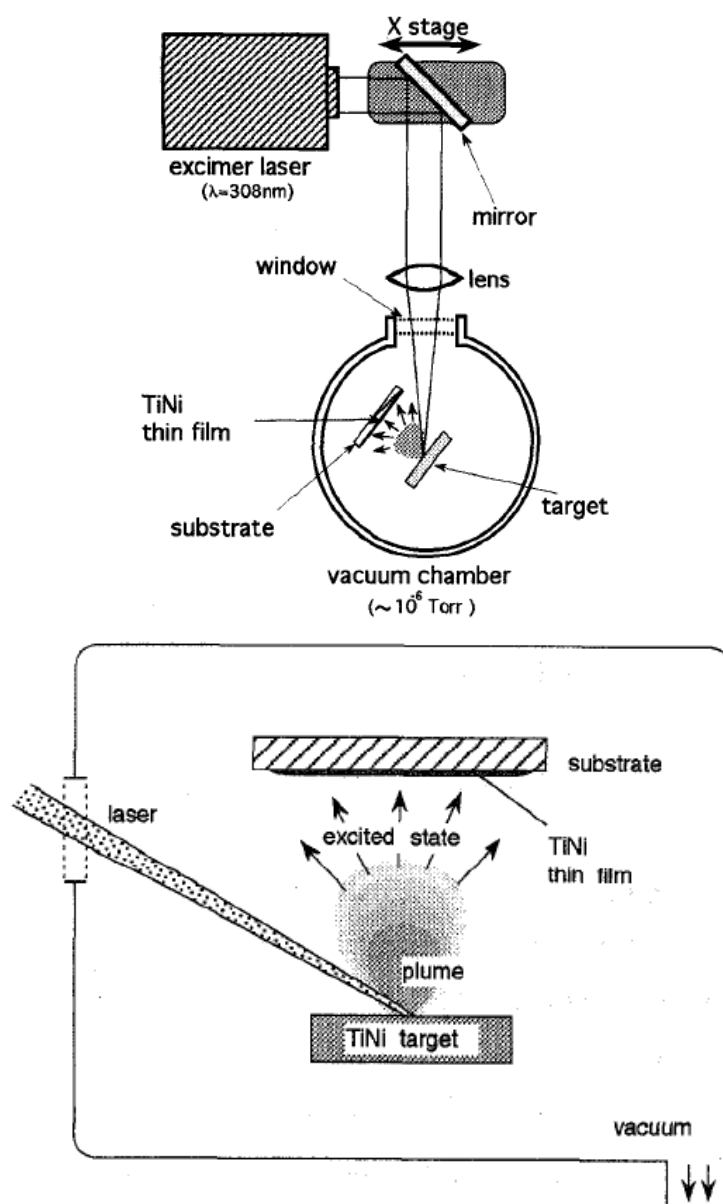


Figura 2.4 Schema di funzionamento per tecnologia PLD (K. Ikuta, 1994)

Il cambiamento di pendenza nella curva R-T permette di ricavare la temperatura alla quale avviene la trasformazione di fase. Incrementi di resistenza elettrica al diminuire della temperatura indicano la presenza di fasi intermedie legate alla presenza di precipitati tipici degli strati *Ni-rich* (F. Ciabattari, 1997).

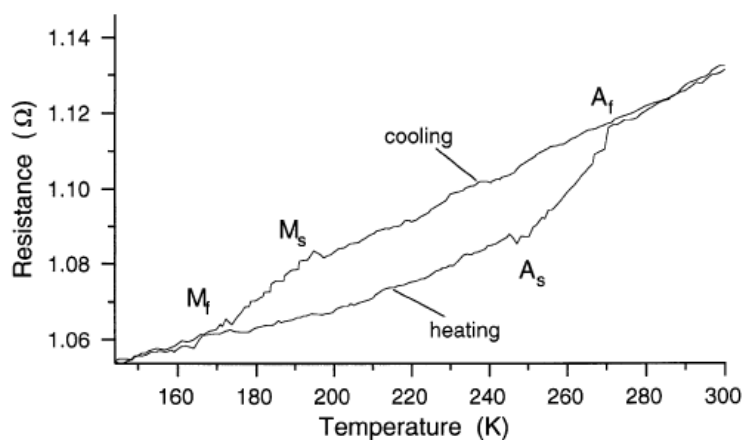


Figura 2.5 Analisi R-T su strato sottile di NiTi depositato su Al_2O_3 a $T_{\text{amb}}=600^\circ\text{C}$ (F. Ciabattari, 1997)

Un altro strumento indiretto per diagnosticare l'effetto della memoria di forma è la comparazione di vari spettri XRD condotti a temperature diverse. L'occorrenza o meno di picchi attribuibili a specifiche strutture, mostra l'evolversi delle fasi al variare della temperatura (F. Ciabattari, 1997), come riportato in Figura 2.6.

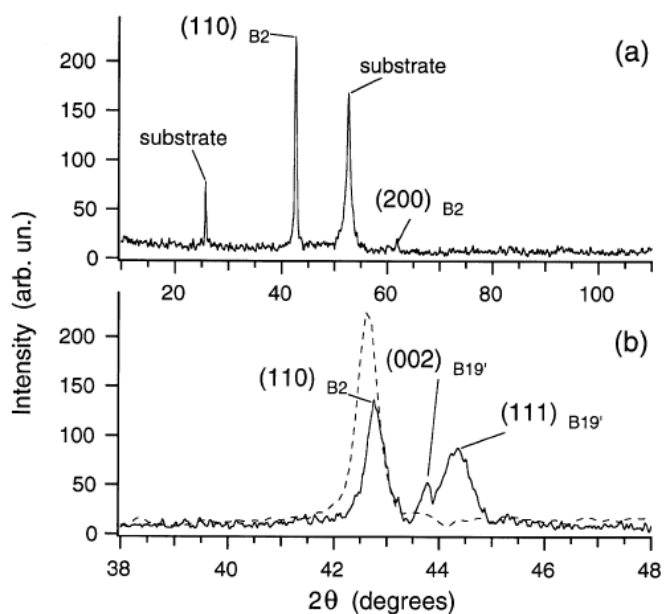


Figura 2.6 (a) Spettro XRD di strato NiTi depositato su Al_2O_3 a $T_{\text{sub}}=600^\circ\text{C}$, registrato a T_{amb}
 (b) Spettro XRD dello stesso strato a T_{amb} , linea tratteggiata, e a $T=120\text{K}$, linea continua (F. Ciabattari, 1997)

Le tecniche di deposizione laser possono avvenire utilizzando substrati di diversa natura in funzione al loro scopo ultimo. Camposeo ha studiato la deposizione su wafer di Si ricoperti da uno strato di SiO_2 che agisce da barriera dielettrica, garantendo misure elettriche affidabili (A. Camposeo, 2003). Substrati a base di Si, o completamente in Si, vengono spesso impiegati in applicazioni MEMS ed inoltre si dispone di un consolidata esperienza nelle microlavorazioni su questo tipo di substrati.

Ciabattari ha mostrato come la temperatura del substrato, su cui viene depositato il materiale, giochi un ruolo importante nell'ottenimento della struttura austenitica desiderata (F. Ciabattari, 1997). Analizzando lo spettro XRD si nota che su un substrato di Al_2O_3 alla temperatura $T_{\text{sub}}=600^\circ\text{C}$ è presente un intenso picco di diffrazione corrispondente alla fase austenitica (B2), cosa che non avviene ad una temperatura inferiore $T_{\text{sub}}=560^\circ\text{C}$ sullo stesso substrato.

In questo studio viene inoltre prodotto uno strato sottile SMA libero depositato inizialmente su un substrato KBr e poi distaccato in un secondo momento mediante immersione in acqua.

In questo modo si osserva come l'interfaccia substrato-film sia in grado di influire sulle proprietà dello strato depositato. Comparando i due campioni, uno depositato su Al_2O_3 ed uno libero, si osservano diverse temperature di transizione a parità di ampiezza di isteresi. Film sottili di SMA sono stati depositati con successo anche su diversi substrati come vetro, quarzo e NaCl.

Un altro vantaggio offerto dalla tecnica PLD è la sua possibilità di essere impiegata sia in condizioni di depressione che in atmosfera controllata. Allo scopo di studiare l'influenza del gas impiegato sulla composizione e sullo spessore dello strato sottile realizzato, Cha ha effettuato prove di deposizione rispettivamente in condizioni di vuoto (5×10^{-6} Torr) e con gas Ar a 200mTor variando anche la distanza del substrato dal target (J.O. Cha, 2012).

Impiegando un'atmosfera di Ar, le particelle in sospensione a seguito dell'ablazione subita dal target per mezzo del raggio laser, entrano in collisione con le particelle del gas e vengono rallentate. Questo causa un addensamento di particelle e molecole di gas visibile ad occhio nudo che prende il nome di *Shock Front*.

In condizioni di vuoto, la composizione più vicina al target si raggiunge alla distanza di 30mm, mentre utilizzando Ar a 200mTor, la composizione dello strato depositato è prossima a quella del target se il substrato viene posto all'interno del Shock Front. Con Ar a bassa pressione lo spessore dello strato risulta inoltre superiore a quello ottenuto sotto vuoto, come riportato nei grafici di Figura 2.7.

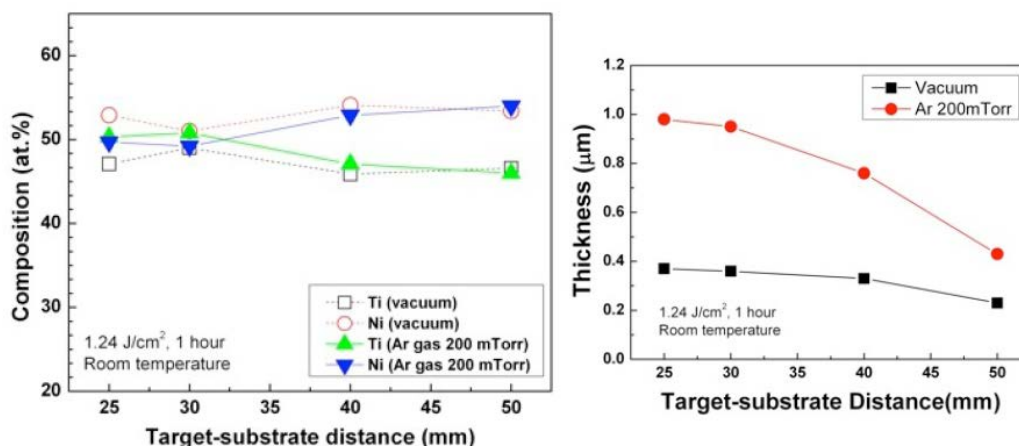


Figura 2.7 Composizione e spessore dello strato sottile di NiTi depositato su substrato di Si a T_{amb} a diverse distanze target-substrato (J.O. Cha, 2012)

Per garantire la ricristallizzazione del materiale, e quindi l'effetto memoria di forma, lo strato sottile NiTi deve essere depositato ad alte temperature. Nello stesso studio, Cha ha impiegato un substrato di Si facendone variare la temperatura da quella ambiente fino a 600°C sotto vuoto ed in atmosfera di Ar. Ne risulta che la temperatura di cristallizzazione del film sottile NiTi preparato internamente allo shock front in atmosfera di Ar è inferiore di circa 100°C rispetto alla temperatura richiesta sotto vuoto.

È stato inoltre riscontrato che a temperature inferiori ai 600°C la composizione del film sottile rimane sempre vicina alla composizione del target a prescindere dalla temperatura del substrato. Oltre i 600°C lo spessore del materiale depositato aumenta vistosamente a causa dell'ossidazione del Ti che forma TiO_2 .

Un altro modo per far avvenire la cristallizzazione del materiale ed ottenere la struttura austenitica desiderata, è quello di far depositare il materiale a temperatura ambiente ed in seguito eseguire un trattamento di ricottura. Infatti, è stato realizzato (H.D. Gu, 1998) un film sottile di NiTi mediante PLD su un substrato di vetro a T_{amb} poi ricotto a 550°C per 30min sotto vuoto per evitare l'ossidazione del Ti.

2.1.2 Rivestimento Massivo – Laser Cladding

Un'altra tipologia di rivestimento è quella che fa riferimento a maggiori quantitativi di materiale e si applica per il trattamento di modifica superficiale di componenti per una vasta scala di applicazioni differenti in cui si utilizza materiale eterologo, oppure per la loro ricostruzione parziale in cui si utilizza

materiale omologo. In questo caso si fa riferimento al processo di *Laser Cladding*, di cui una schematizzazione è riportata in Figura 2.8.

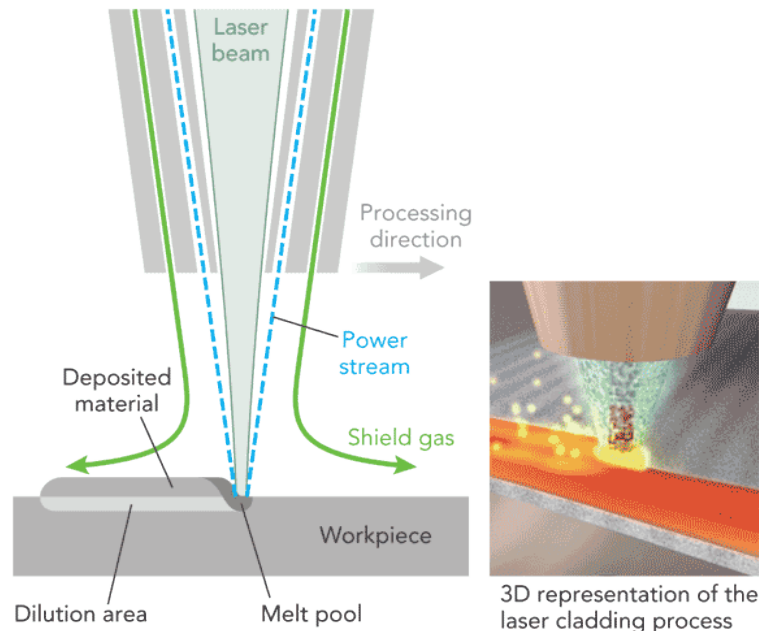


Figura 2.8 Rappresentazione schematica del processo di *Cladding* (industrial-lasers.com)

La tecnica di *Laser Cladding* può avvenire principalmente secondo due modalità: (i) depositare in un primo momento il materiale (polvere o materiale pastoso) sulla superficie da lavorare e successivamente portare a fusione lo strato con un raggio laser (*Two Steps*); (ii) trasportare la polvere mediante un flusso di gas protettivo nella zona di fusione, dove viene fusa alla superficie del campione in lavorazione (*One Step*).

Il rivestimento viene eseguito per modificare superficialmente le proprietà del materiale, come la resistenza ad usura e a corrosione oppure per ricostruire parte di esso in seguito a danneggiamento (es. pale di turbina e accoppiamenti albero-foro).

Per creare un rivestimento poroso su substrato NiTi si è visto (Y.Q. Yang, 2007) che aggiungendo TiH_2 al flusso di polvere NiTi (60% wt. NiTi + 40% wt. TiH_2) si ottengono porosità via via crescenti all'aumentare del quantitativo di TiH_2 . Questo è dovuto alla separazione di Ti e H_2 durante la lavorazione. L'idrogeno presente, a causa della veloce solidificazione, rimane intrappolato nel solido sotto forma di piccoli pori. Il Ti liberato inoltre si lega col N_2 del gas protettivo formando TiN che oltre ad attribuire un colore dorato alla superficie, contribuisce anche a migliorarne la resistenza alla corrosione.

Sempre in ambito medicale, si è riscontrata una scarsa visibilità degli SMA in NiTi ai raggi X e l'utilizzo di marcatori convenzionali come Au, Pt, Ta comportano il rischio di rilascio di ioni e il peggioramento della resistenza a corrosione. Sfruttando la tecnologia del *Cladding* è stato dimostrato come l'apporto di W sia un'alternativa più efficace ed economica ai convenzionali metodi di radiopacizzazione (X.J. Yan, 2011). In questo studio, è stato depositato uno strato di pasta di W (100 μ m), alcool polivinilico e acqua distillata sulla superficie del campione di NiTi mediante un raggio laser pulsato (Nd:YAG, P=500W, v=600mm/min). La non completa solubilità del W nella matrice di NiTi ha causato la formazione di precipitati e di strutture dendritiche ricche in W, che aumentano la radiopacità del materiale.

Con una tecnica simile, è stata inoltre dimostrata la possibilità di unire materiali dissimili come NiTi e vetro (L. Quintino, 2013) tramite laser pulsato ai femtosecondi. Una lamina sottile di NiTi viene appoggiata su un substrato in vetro e successivamente lavorata mediante tecnologia laser. Il raggio laser, quindi, proietta gocce micrometriche di materiale fuso sul substrato unendo i due materiali.

2.2 Processi Additivi

La tecnologia delle polveri, associata alla realizzazione di materiali SMA, può essere impiegata, oltre che per la realizzazione di film sottili, anche per la produzione di componenti finiti o semifiniti di medio e grosso spessore. Le tecnologie Laser *Engineered Net Shaping* (LENS™), *Selective Laser Melting* (SLM) / *Sintering* (SLS) consentono infatti di realizzare geometrie tridimensionali che per forma e geometria possono costituire direttamente il prodotto finito. In questo caso si parla di processi additivi (*additive manufacturing*), come schematizzato in Figura 2.9.

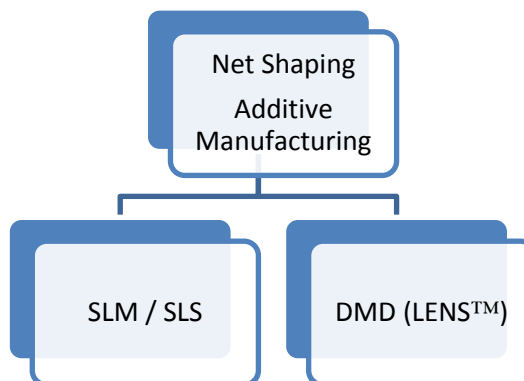


Figura 2.9 Schematizzazione delle tecniche additive per la realizzazione di geometrie tridimensionali

2.2.1 Fusione/Sinterizzazione Laser Selettiva

All'interno della classe dei processi additivi esistono due processi effettuati mediante la tecnologia laser che oramai si stanno affermando a livello industriale in modo significativo: la sinterizzazione laser selettiva (*Selective Laser Sintering* - SLS) e la fusione laser selettiva (*Selective Laser Melting* - SLM). Mediante tali tecnologie, è possibile produrre componenti difficilmente realizzabili con tecnologie convenzionali in termini principalmente di complessità di forma.

La differenza tra i due processi SLS e SLM sta nel fatto che nel primo vengono impiegate potenze del fascio laser relativamente basse, che portano alla sinterizzazione delle polveri, mentre nel secondo processo le potenze sono superiori, in quanto è necessario portare a fusione il materiale.

Nel processo SLM si utilizza generalmente un raggio laser ad Itterbio in fibra attiva e si lavora per accrescimento tramite strati di polvere sovrapposti.

I passaggi principali del processi SLM sono schematizzati in Figura 2.10. Il primo strato di polvere viene disteso e livellato su un piano di riferimento, che è la base su cui il componente verrà costruito. Il passaggio del fascio laser sulla superficie porta a fusione la polvere, esclusivamente dove il componente deve essere creato. Successivamente, la tavola portapezzo viene abbassata di un valore pari allo spessore dello strato realizzato, viene disteso e livellato un altro strato di polvere e il processo viene ripetuto procedendo per strati successivi, finché si giunge alla realizzazione della geometria finale del pezzo.

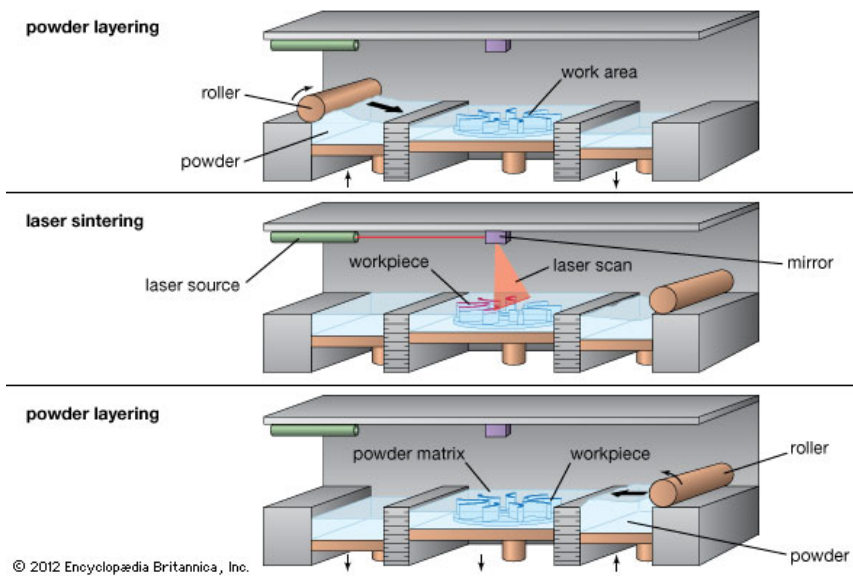


Figura 2.10 Rappresentazione schematica del funzionamento SLM/SLS

La scansione della superficie tramite raggio laser viene eseguita per mezzo di software, che impartisce la movimentazione dello specchio galvanometrico dirigendo il raggio in funzione della geometria 2D da realizzare nel piano.

Le passate consecutive del laser possono avvenire secondo due strategie diverse. Eseguendo, in un'unica fase, passate adiacenti con passo pari alla larghezza della traccia "one-zone", in modo che ogni passata non interferisca con la precedente. Oppure eseguendo una seconda fase in cui la passata viene eseguita, sempre sullo stesso strato, a cavallo di due tracce realizzate nella fase precedente "two-zones". In questa fase non viene fusa polvere nuova, ma vengono rifuse due tracce adiacenti. Con questa seconda strategia è possibile ottenere una superficie del campione più omogenea.

A differenza del processo SLM, nel processo SLS le polveri non vengono portate completamente a fusione, ma vengono sinterizzate con un processo di fusione parziale. Il processo viene quindi eseguito a velocità superiori e densità di potenza inferiore (I. Shishkovsky, 2012), ma affinché si possa ottenere un solido omogeneo è necessario utilizzare polveri pre-legate, ottenute tramite tecniche di atomizzazione, vaporizzazione o frantumazione di schiume partendo da un materiale base di SMA.

Diversamente, nel processo SLM, è possibile utilizzare polveri di singoli elementi che, portati a fusione, vengono legati assieme formando la lega metallica. Questo aspetto risolve almeno parzialmente il problema di dover produrre una vastissima gamma di polveri delle più disparate leghe.

Zhang et al. ha impiegato una miscela di polveri elementari di Ni:Ti=55:45 (proporzione in peso wt% che corrisponde ad un rapporto 1:1 a livello atomico at%), portate a fusione tramite un laser Nd:YAG ($P=100W$, $v=0.05-0.4m/s$) in atmosfera di Ar. La temperatura del metallo fuso dipende dalla velocità di scansione utilizzata. Questo comporta, a velocità inferiori, l'ottenimento di una struttura martensitica fine omogenea (NiTi), più densa e l'assenza della fase Ti_2Ni (2Ti+Ni), che compare a velocità superiori. Le misure calorimetriche confermano il comportamento SMA del materiale (B. Zhang, 2013), comparabile al materiale prodotto per fusione in modo tradizionale.

Utilizzando potenze inferiori (2-20W), e velocità superiori (2-60mm/s) si ottengono invece campioni più porosi in Nitinol, impiegati con successo come materiale osseo in impianti medici (I. Shishkovsky, 2007). Le polveri di partenza sono sempre polveri elementari di Ni e Ti separati.

Vari studi condotti utilizzando invece polveri pre-legate hanno dimostrato come le proprietà SMA possano variare in funzione dei parametri di processo (densità di potenza e velocità della lavorazione laser), mantenendo invariata la composizione del materiale prodotto. Le temperature di transizione possono essere modificate sfruttando la coesistenza di due fenomeni. Il primo è l'evaporazione del Ni nella matrice NiTi che causa un incremento della temperatura di transizione. Il secondo è l'interazione del Ti con l'ossigeno durante il processo laser, che viene ossidato formando ossidi di titanio. Questo comporta delle zone nel materiale più ricche in Ni e quindi una diminuzione della temperatura di transizione (S. Dudziak, 2010). In sostanza, un aumento delle temperature di trasformazione si verifica aumentando la densità di potenza o la velocità di processo. Un'ulteriore diminuzione della temperatura di transizione si ottiene facendo seguire un trattamento termico di solubilizzazione (T. Bormann, 2012). È così possibile ottenere, dallo stesso

materiale, o addirittura in parti diverse dello stesso materiale, un comportamento pseudoelastico e a memoria di forma.

2.2.2 Deposizione Diretta di Metallo

Un'altra tipologia di processo additivo, che può essere effettuato mediante la tecnologia laser, è quello della deposizione diretta di metallo (*Direct Metal Deposition* - DMD). Anche in questo caso, è possibile realizzare delle geometrie tridimensionali (3D). La polvere non viene più distesa in un primo momento e sinterizzata mediante raggio laser in un secondo momento, bensì trasportata mediante un flusso di gas indirizzato mediante un apposito ugello, depositata e portata a fusione in un'unica azione. Tale processo avviene in modo simile al *Laser Cladding* ma è in grado di costruire delle geometrie 3D. Con la tecnologia DMD (o anche LENS™), il materiale sotto forma di polvere viene trasportato da un flusso di gas e portato a fusione tramite raggio laser. Il gas ha la duplice funzione di accelerare le particelle e di proteggere la zona di fusione dall'ossidazione. Il raggio laser viene quindi focalizzato su un substrato, il quale viene localmente portato a fusione creando una pozza liquida, verso la quale si dirigono le particelle di polvere. In questo modo, a seguito di successivi strati sovrapposti, viene creato il componente tridimensionale finale, come mostrato in Figura 2.11.

Al variare dei parametri di processo si possono realizzare campioni con valori di porosità differenti fino al raggiungimento della forma compatta. Il materiale completamente denso (lega NiTi) è stato realizzato da Krishna et al. attraverso un laser Nd:YAG in modalità continua ($P=300-500W$; $v=10-15mm/s$), depositando il materiale su una lamina di Ti. Il prodotto ottenuto presenta un grano più fine che aumenta, fino alle dimensioni del grano originario, aumentando la potenza. Inoltre, in seguito al trattamento termico scompaiono i precipitati che erano presenti a bordograno nella polvere, creando un'unica trasformazione di fase B2-B19'. Anche qui, come nel processo SLM, aumentando la densità di potenza impiegata o riducendo la velocità di processo, si verifica un aumento delle temperature di transizione che possono essere poi modificate con un ulteriore trattamento termico (B.V. Krishna, 2007).

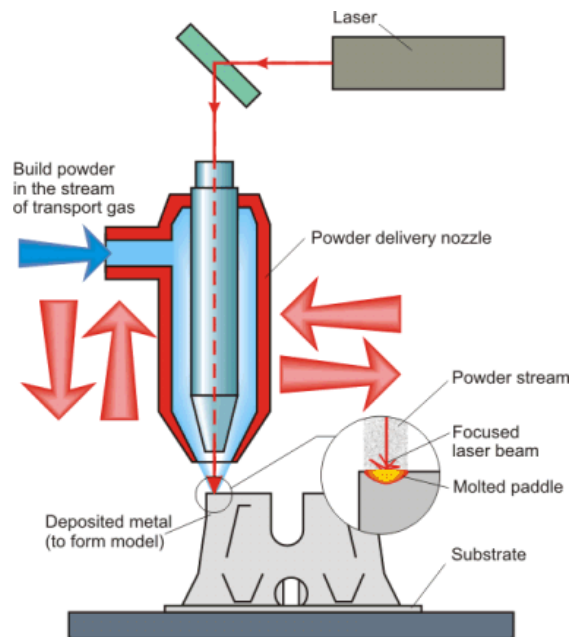


Figura 2.11 Rappresentazione schematica del funzionamento LENS™ (uni.edu)

Materiali SMA porosi vengono impiegati in campo medico laddove vi è la necessità di avere materiali con modulo di elasticità simile a quello delle ossa umane (10-30GPa) e che debbano interagire con l'ambiente circostante, come nel caso delle protesi. La porosità desiderata può essere raggiunta controllando la fusione delle polveri in ogni layer. Questo si ottiene intervenendo sui parametri di processo quali la potenza del laser, la velocità di scansione, la distanza tra due tracce adiacenti ed il flusso di polvere apportata. Secondo queste modalità, Krishna et al. hanno realizzato leghe NiTi con porosità nel range 12-36% attraverso il metodo LENS™ (B.V. Krishna, 2009).

Come per il processo SLM, anche con questa tecnologia il materiale in polvere può essere composto da polveri pre-legate o da una miscela di polveri elementari. In questo caso, il rapporto Ni:Ti si stabilisce tenendo conto di alcuni fattori: la differenza di densità e la forma tra le particelle di Ni e Ti, la temperatura di vaporizzazione del Ni, che è inferiore a quella del Ti, e l'influenza del materiale del substrato che modifica la composizione del bagno fuso. In base a queste considerazioni, usando un rapporto Ni:Ti di 55:45 [at%] si ottiene un materiale denso con caratteristiche simili a quelle ottenute impiegando polveri pre-legate NiTi. Inoltre, si vede come la presenza della fase secondaria NiTi₂ sia contenuta in misura minore rispetto all'utilizzo di una miscela Ni:Ti al 50:50 at% (P.R. Halani, 2012).

Xiaojing et al. hanno mostrato come i parametri di processo influiscono sulle proprietà del SMA, ottenuto da polveri elementari. Diminuendo la potenza del laser (CO_2 , $P=2\text{-}3\text{ kW}$ con flusso di Ar) ed aumentando la velocità di processo ($v=3\text{-}7\text{ mm/s}$), si osserva un'evoluzione da una struttura dendritica primaria TiNi ad una bi-fase TiNi+B2 e ancora ad una TiNi+Ti₂Ni eutettica con una diminuzione della ramificazione dendritica (X. Xu, 2009).

2.3 Laser Forming

I lingotti SMA prodotti tramite *Vacum Induction Melting* (VIM) o *Vacum Arc Remelting* (VAR), una volta solidificati subiscono successive lavorazioni di deformazione a caldo e a freddo per poi essere ricotti al fine di raggiungere la forma e le proprietà richieste. Talvolta, le proprietà richieste vengono raggiunte solamente in seguito ad un ulteriore trattamento di *Shape Setting*. Il pezzo viene costretto ad assumere una certa configurazione e quindi sottoposto a trattamento termico per raggiungere forma, proprietà di memoria di forma e superelasticità volute.

Lo stesso risultato può essere più semplicemente ottenuto attraverso una tecnica di *Laser Forming*, che offre il vantaggio di non dover impiegare attrezzature opportunamente progettate e con cui è possibile realizzare forme con geometria ben più complessa. Il fascio laser diretto sulla superficie del pezzo introduce uno sforzo termico all'interno del materiale. Questo sforzo interno induce una deformazione plastica, che va a deformare il componente nella configurazione geometrica interessata, come mostrato in Figura 2.12.

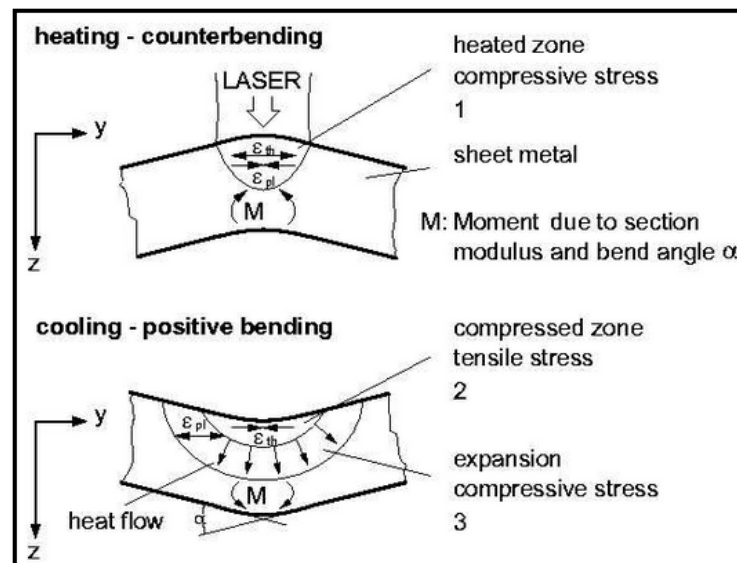


Figura 2.12 Rappresentazione Temperature Gradient Mechanism (liv.ac.uk)

I parametri di processo impiegati nella lavorazione (potenza, velocità di processo, posizione del fuoco) definiscono il gradiente di temperatura attraverso lo spessore del campione. Il percorso del fascio laser sulla superficie del componente è tipicamente una linea retta che attraversa tutta la lunghezza della superficie e delinea il bordo della piegatura. Inizialmente la piegatura

avviene nella direzione opposta a quella voluta (*counterbending*). Continuando a riscaldare, le proprietà meccaniche del materiale vengono meno e il momento flettente della lamiera si oppone alla piegatura iniziale. Quando lo sforzo dovuto al campo termico raggiunge lo sforzo di snervamento, che è funzione della temperatura, ogni ulteriore espansione termica viene convertita in deformazione plastica. Durante il raffreddamento, il materiale si contrae nella parte superiore dello spessore e la lastra si piega nella direzione della scansione del fascio laser, recuperando le proprietà meccaniche. Birnbaum et al. hanno riportato una sperimentazione di questo processo su materiale SMA, in cui la lavorazione viene eseguita in più passate su una lamina di NiTi di spessore 0,61mm mediante laser CO₂ (P=250-1075W) (A.J. Birnbaum, 2010).

Lo studio è stato eseguito su lega austenitica a temperatura ambiente, per cui la fase martensitica rilevata successivamente alla lavorazione deriva da un cambiamento di fase indotto da stress (SIM), dovuto dagli sforzi residui della deformazione plastica.

In base ai parametri di processo utilizzati, è possibile lavorare con gradienti di temperatura differenti nel materiale. La deformazione plastica cresce linearmente aumentando il numero di passate, ma si è osservato che cresce più rapidamente utilizzando un gradiente di temperatura inferiore. Si è visto anche che, con un gradiente di temperatura inferiore, la zona martensitica intorno all'area lavorata si estende maggiormente (vedi Figura 2.13).

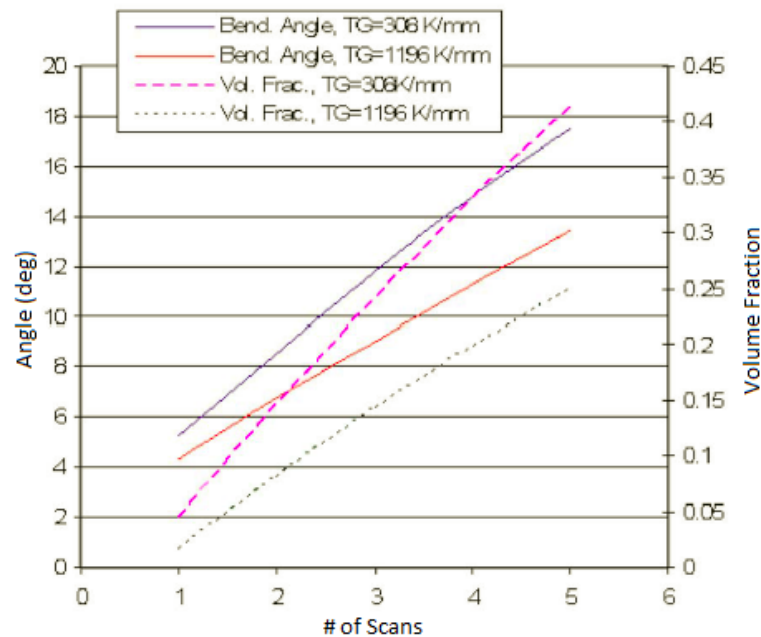


Figura 2.13 Media dell'angolo di piegatura e frazione di martensite in funzione del numero di passate a diversi gradienti di temperatura (A.J. Birnbaum, 2010)

Nel momento in cui l'obiettivo è quello di deformare il materiale attraverso la tecnologia laser, minimizzando l'area dove si forma martensite, è conveniente operare con alti gradienti di temperatura e con alto numero di passate. È stato inoltre dimostrato che la simulazione numerica per il *Laser Forming* è in grado di fare accurate previsioni sulle deformazioni macroscopiche del campione, specialmente lavorando con più passate successive.

2.4 Trattamento Termico Laser

La tecnologia laser viene impiegata anche per eseguire trattamenti termici su materiali metallici imponendo un ciclo termico controllato. In questo modo viene indotta una variazione delle proprietà superficiali del materiale. In modo più specifico, questa tecnologia trova applicazione anche nel campo dei trattamenti termici di SMA, in particolare su lamine di piccolo spessore. L'energia termica fornita dal fascio laser è quindi in grado di modificare la microstruttura del materiale.

In uno studio eseguito trattando termicamente una lamina sottile di materiale amorfo SMA (X. Wang, 2005), si dimostra come sia possibile perseguire effetti a memoria di forma localmente andando a cristallizzare il materiale attraverso il passaggio del raggio laser. Il materiale cristallino ottenuto possiede una microstruttura uniforme attraverso lo spessore trattato e ritorna in forma martensitica a temperatura ambiente in seguito al suo raffreddamento. Ciò dimostra la possibilità di introdurre effetti a memoria di forma localmente nella regione desiderata. La normale struttura cristallina del materiale viene modificata attraverso un processo di fusione parziale. La sua estensione può essere modificata variando i parametri di processo. La ricristallizzazione laser è un valido metodo per impartire una direzione preferenziale dei grani cristallini nel materiale e ottimizzare così le proprietà SMA richieste (G. Satoh, 2012).

Il trattamento può essere anche effettuato in modo tale che non interessi tutto lo spessore del materiale in maniera omogenea (come mostrato in Figura 2.14). In uno studio condotto da Meng et al. è stata effettuata una ricottura superficiale su un foglio sottile di NiTi (0,5mm), laminato a freddo mediante scansione laser in modo da creare una variazione della microstruttura nel materiale attraverso lo spessore (Q. Meng, 2012).

Quello che si è osservato è anche un ampliamento del range di temperatura all'interno del quale avvengono le trasformazioni di fase. La riduzione del calore, che avviene mentre penetra nel materiale, crea differenti livelli di ricottura e quindi un comportamento differente del materiale, associato a diversi livelli di temperatura. Quello che ne segue è la possibilità di creare un cambiamento di forma nel materiale in due direzioni opposte durante un'unica fase di riscaldamento. Questo curioso comportamento della lamina che si muove con modo ondulatorio riscontra grande interesse nel campo dell'attuazione.

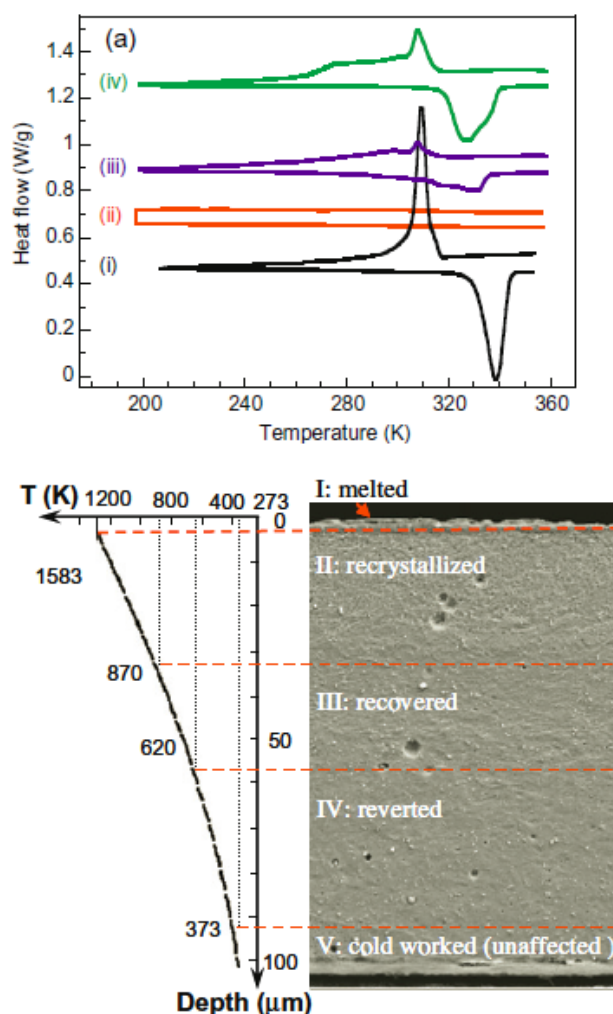


Figura 2.14 (a) Evoluzione del comportamento di una lamina NiTi: (i) completamente ricotta (923K per 1.8 ks); (ii) incrudita; (iii) ricottura laser a 0,9 ms; (iv) ricottura laser a 1,1 ms (b) micrografia SEM della sezione trasversale dopo ricottura laser a 0,9 ms (Q. Meng, 2011)

La tecnologia laser è una delle poche tecnologie, che permette di realizzare il trattamento voluto compatibilmente all'utilizzo finale del materiale in modo localizzato. Per ottenere effetti a memoria di forma in film sottili di NiTi sarebbe possibile eseguire un trattamento termico di ricottura in una camera sotto vuoto oppure depositare NiTi su un substrato ad alta temperatura. Entrambe le tecniche non sono però compatibili con la produzione di Componenti Integrati (CI) e MEMS, a cui questi film sottili sono spesso destinati; inoltre, tali trattamenti non sono applicabili per trattare aree localizzate su scala micrometrica. Dallo studio condotto da He et al., entrambi i problemi citati vengono superati focalizzando il fascio laser su linee di spessore

pari a $100\mu\text{m}$, dimostrando la capacità di trattare termicamente strati sottili di NiTi amorfi mediante ricottura mediante laser CO_2 . Le analisi XRD e AFM hanno dimostrato come vengano ottenute le proprietà di memoria di forma desiderate senza l'impiego di alte temperature di ricottura e sputtering (Q. He, 2004).

Allo scopo di creare gli effetti desiderati di superelasticità o memoria di forma su una ristretta area del materiale, è quindi necessario eseguire un trattamento termico localizzato ed avere un preciso controllo del profilo termico per quanto riguarda la sua estensione spaziale e temporale. Con un profilo di temperatura appropriato è possibile modificare localmente la composizione di un materiale e quindi cambiare localmente le temperature di transizione. Nel caso del NiTi, questo può avvenire laddove il materiale è ricco in un elemento che viene indotto a formare precipitati. I precipitati non contribuiscono propriamente all'effetto di memoria di forma, ma modificano localmente la composizione della matrice e quindi la temperatura di transizione. Viste le potenzialità del trattamento termico mediante laser, è stato proposto un modello termico tridimensionale del processo di ricottura in grado di prevedere l'estensione della regione cristallizzata in funzione dei parametri di processo (X. Wang, 2008). I risultati sono stati poi confrontati con i dati sperimentali ottenuti trattando termicamente un film sottile amorfo di NiTi. Questo modello può essere impiegato per la simulazione dei cambiamenti di fase in materiali, a seguito di un trattamento termico superficiale.

Questa tecnologia trova impiego oltre che nel trattamento di lamine sottili, anche per trattare termicamente fili SMA. Allo scopo di realizzare un trattamento termico localizzato su fili metallici SMA, è stato studiato un sistema basato su un modello monodirezionale di trasmissione del calore accoppiato ad un controllore ad anello aperto in grado di fornire il profilo di temperatura richiesto (R.S. Dennis, 2008).

2.5 Taglio Laser

La lavorazione meccanica di asportazione di truciolo su materiali SMA a base di nickel-titanio (NiTi) presenta varie difficoltà che ne rendono complicata la realizzazione tramite tecniche di lavorazione convenzionali. Le leghe NiTi mostrano alta duttilità e quindi una indesiderata truciolabilità, formazione di bave ed una forte adesione tra l'utensile ed il materiale in lavorazione. Inoltre, il progressivo incrudimento del materiale si traduce in una forte usura dell'utensile (B. Donohue, 2009). In seguito ad operazioni di rettifica, la superficie di campioni di piccolo diametro, come tubi o fili, necessita di ulteriori trattamenti, come l'attacco con soluzioni chimiche, per migliorare la qualità della superficie finale, in quanto alterata dalla lavorazione e quindi con proprietà di memoria di forma compromesse. Oltre a ciò, il materiale presenta un comportamento elastico che limita l'accuratezza dimensionale della lavorazione. Questo avviene principalmente nelle micro-lavorazioni, dove l'azione dell'utensile impartisce una deformazione elastica al materiale che viene ripristinata una volta rimosso il carico. Il non contatto tra pezzo e utensile, e quindi l'indipendenza dalle forze di lavorazione e dall'usura dell'utensile rende la tecnologia laser una valida alternativa alle lavorazioni di tipo convenzionale.

Il taglio laser, come anche il taglio ad elettroerosione a filo (*Wire Electro Discharge Machining* - WEDM), inducono però una zona termicamente alterata (*Heat Affected Zone* - HAZ) attorno all'area lavorata. Dato che la resistenza e la vita a fatica del componente dipendono dalle caratteristiche superficiali ed interne del materiale, le condizioni di lavorazione rivestono fondamentale importanza sul comportamento finale dell'oggetto SMA.

In letteratura, sono disponibili un gran numero di studi effettuati sul taglio e micro-taglio di leghe NiTi, destinate alla produzione di sensori e attuatori, sistemi di micro-afferraggio e stent per applicazioni biomedicali, e di leghe ternarie di NiTiCu (S. Arnaboldi, 2011) per applicazioni di smorzamento di vibrazioni (Figura 2.15).

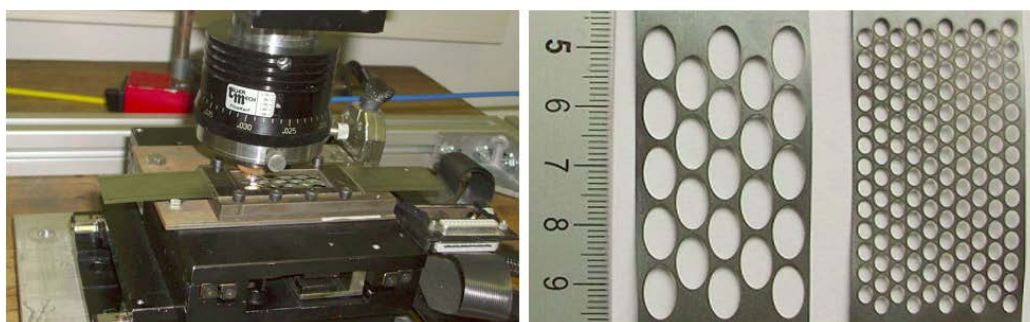


Figura 2.15 Sistema laser adottato per il taglio di una lamina NiTiCu imiegata come elemento smorzante per materiale composito in fibra di vetro (sinistra). Diverse configurazioni realizzate per testarne il comportamento (destra) (S. Arnaboldi, 2011)

Per comprendere l'influenza della lavorazione laser sulle proprietà meccaniche del materiale, è necessario eseguire un'analisi sulla variazione della microstruttura e sulle trasformazioni di fase introdotte. Il comportamento a trazione del materiale in forma martensitica a basse temperature, differisce da quello nella fase austenitica a temperatura più alta, in cui sono presenti fenomeni di trasformazione di fase indotti dagli sforzi interni (pseudoelasticità). Khan ha esaminato gli effetti della lavorazione di taglio laser sulla temperatura di transizione di una lamina di Nitinol tramite laser Nd:YAG pulsato ($P=0,6$ kW, durata impulsi 3ms, frequenza 10Hz). L'analisi DSC ed il confronto con lo spettro XRD effettuato sul materiale base confermano la presenza di martensite nella zona fusa (M.I. Khan, 2010).

La velocità di taglio massima è proporzionale all'energia introdotta ad ogni impulso. La velocità di taglio massima si ottiene anche aumentando la durata dell'impulso mantenendo l'energia costante. In genere, impulsi brevi sono caratterizzati da potenze di picco maggiori e quindi interagiscono col materiale con un'efficienza superiore creando un gradiente di temperatura più alto nel materiale. Aumentando la velocità di taglio diminuisce l'energia introdotta per unità di superficie e quindi l'ampiezza del solco di taglio (*kerf*). Questo comporta inoltre un aumento dell'inclinazione tra le facce tagliate (*taper angle*). La geometria del solco di taglio realizzato con tecnologia laser è schematizzata in Figura 2.16. Se l'energia introdotta col taglio non è sufficiente a fondere completamente il materiale, il profilo di taglio che si ottiene risulta irregolare. Pfeifer riporta l'influenza di questi ed altri parametri sul processo di taglio utilizzando una sorgente laser di tipo pulsato Nd:YAG (R. Pfeifer, 2010).

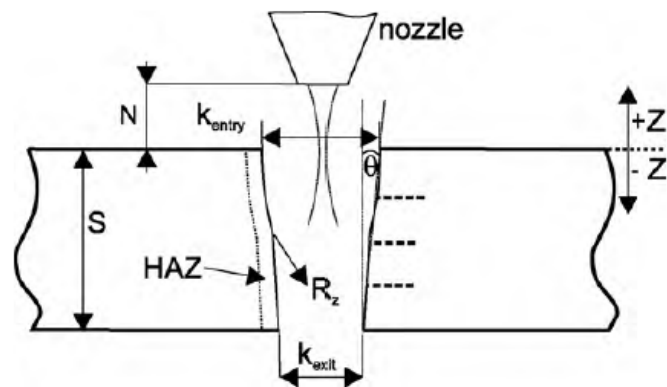


Figura 2.16 Illustrazione degli aspetti qualitativi riportati nello studio (R. Pfeifer, 2010)

Spesso la superficie generata dal taglio laser richiede ulteriori trattamenti superficiali affinché rispetti le caratteristiche finali richieste. Ciò avviene in particolar modo su componenti di dimensioni ridotte, in cui la zona termicamente alterata e il materiale risolidificato, a seguito della fusione, sono tali da compromettere le proprietà termomeccaniche del pezzo finito. Nespoli et al., dopo aver ricavato dei microattuatori con geometria a serpentina ottenuti da una lamina sottile ($120\mu\text{m}$) di NiTi, hanno investigato l'effetto dei trattamenti di decapaggio e di pulizia elettro-chimica sulla superficie lavorata. L'utilizzo di una sorgente laser ad impulsi relativamente lunghi (nell'ordine del centinaio di nanosecondi) ha danneggiato infatti la superficie, ossidando il materiale e lasciando residui di materiale risolidificato (A. Nespoli, 2014). Tale evoluzione delle superfici sono mostrate in Figura 2.17.

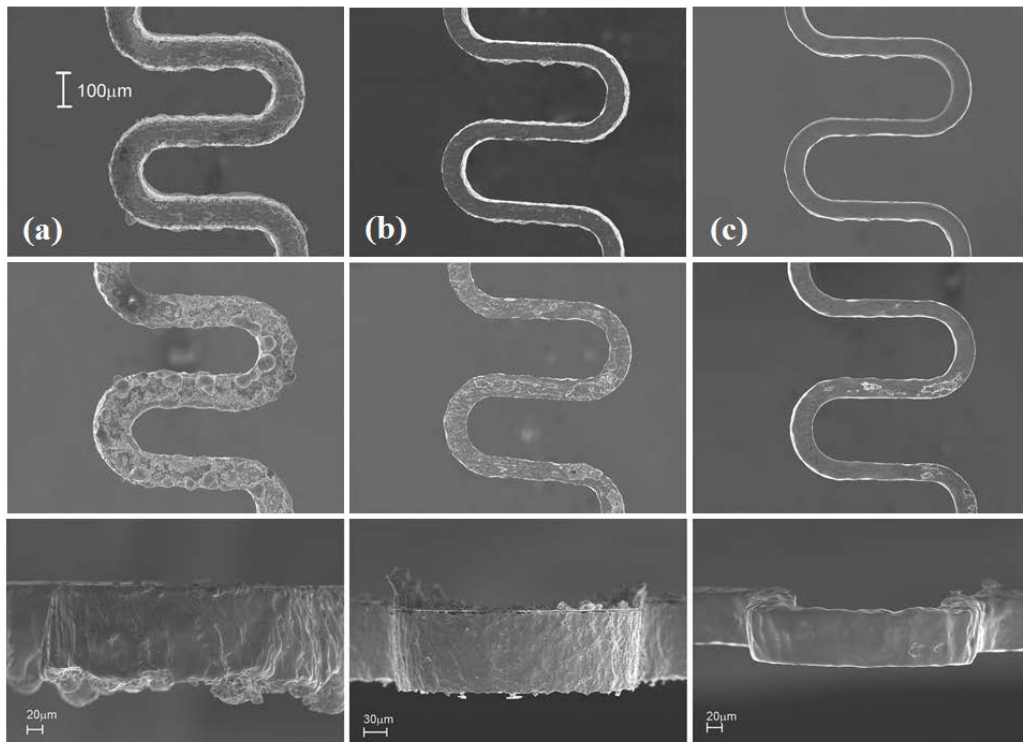


Figura 2.17 Immagini SEM delle superfici superiore, inferiore e laterale di microattuatori realizzati in seguito a taglio laser (a), decapaggio (b) e pulizia elettro-chimica (c) (A. Nespoli, 2014)

Il taglio ai femtosecondi è considerato di grande importanza per la sua precisione ed accuratezza, ma soprattutto per la capacità di rimuovere materiale tramite ablazione “fredda”, riducendo la zona termicamente alterata. L’energia introdotta è superiore all’energia che garantisce i legami nel materiale allo stato solido e quindi responsabile del processo di asportazione. Quando l’impulso laser colpisce il materiale, l’energia viene assorbita a livello della banda di conduzione e quindi trasmessa internamente al materiale, minimizzando la conduzione di calore (J. Meijer, 2002). Se la diffusione termica è minima, la parte di materiale che viene portata a fusione viene significativamente ridotta e quindi il processo di rimozione del materiale avviene principalmente tramite evaporazione. Quando la fusione avviene invece in maniera prevalente, la parte liquida prodotta risolidifica in corrispondenza della zona di taglio, alterandone le proprietà metallurgiche. Nel processo di ablazione, per impulsi di durata inferiore ai picosecondi, l’assorbimento prevale sulla conduzione, che diventa in questo modo trascurabile. In Figura 2.18 vengono confrontate le due tipologie di taglio ad impulsi lunghi ed ultra-brevi.

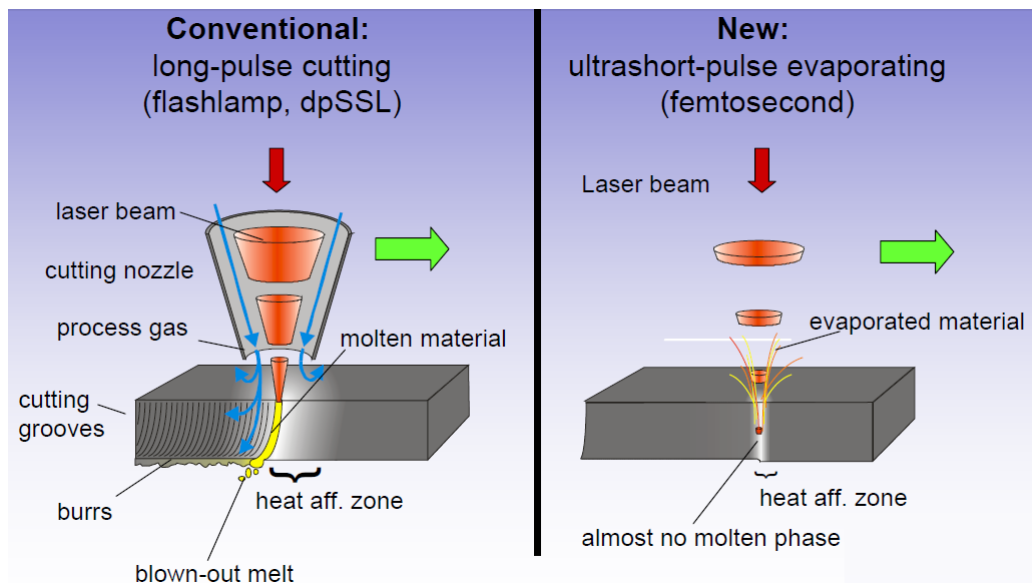


Figura 2.18 Tecniche di taglio laser di tipo pulsato: confronto tra impulso lungo ed ultra-breve (A. Schuessler, 2003)

La richiesta di qualità sempre maggiore ha portato ad una riduzione della durata dell'impulso passando da durate nell'intervallo dei nanosecondi, picosecondi fino ai femtosecondi. Tale lavorazione ai femtosecondi viene preferita per la lavorazione di materiali delicati e di componenti dalle dimensioni ridotte. Benché nel taglio ai femtosecondi, la HAZ venga praticamente eliminata, la ridotta frequenza degli impulsi, tipicamente nell'ordine dei kHz, ne limita la produttività se comparata al taglio ai picosecondi che raggiunge frequenze nell'ordine dei MHz.

Muhammad ha mostrato come anche con quest'ultima modalità ($\tau=6\text{ps}$, $\lambda=343\text{nm}$) è comunque possibile effettuare tagli puliti con limitata HAZ ($15\mu\text{m}$) (N. Muhammad, 2012). Il profilo di durezza che ha portato alla stima della HAZ è riportato in Figura 2.19.

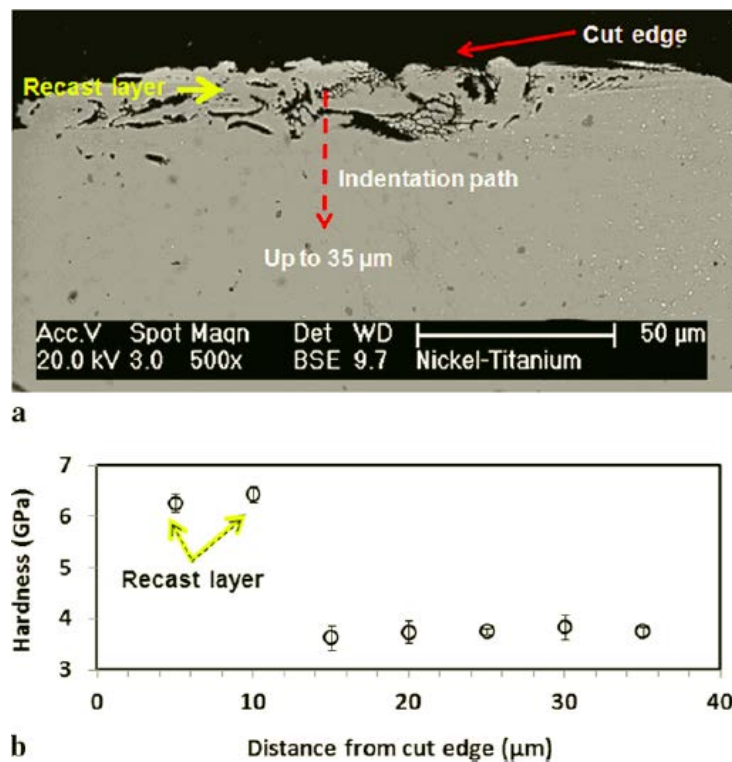


Figura 2.19 Prove di durezza su Nitinol a diverse distanze dalla superficie di taglio (N. Muhammad, 2012)

Huang ha proposto un confronto tra due condizioni di taglio, effettuate usando diverse durate degli impulsi (Ti:sapphire laser 150fs e Nd:YAG laser 150ns). Ne risulta che il taglio ad impulsi ultra-corti non modifica la microstruttura del materiale e presenta un profilo di durezza più ridotto rispetto al taglio Nd:YAG, come mostrato in Figura 2.20 (H. Huang, 2004).

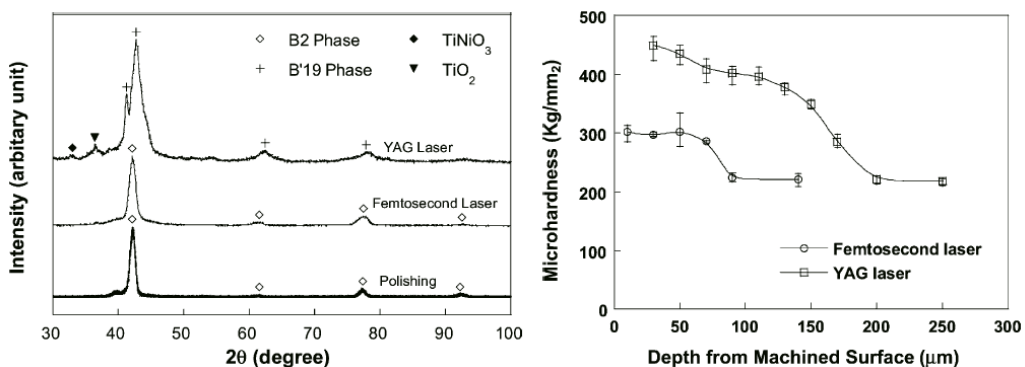


Figura 2.20 Spettro XRD e profilo di durezza – confronto taglio Nd:YAG e Ti:sapphire (H. Huang, 2004)

La principale limitazione nell'utilizzo del taglio ai femtosecondi è la formazione di detriti e materiale rifuso che, dopo essere vaporizzato, viene ridepositato nell'area limitrofa alla lavorazione. Mentre i detriti possono essere rimossi in seguito con tecniche come gli ultrasuoni, il materiale rifuso si unisce più saldamente al materiale base e richiede ulteriori lavorazioni per essere rimosso. L'esperimento condotto da Huang ha mostrato uno spessore dello strato ridepositato di $7\mu\text{m}$ (H. Huang, 2004), mentre in seguito a lavorazione EDM si ottengono spessori maggiori, intorno ai $100\mu\text{m}$. Il fenomeno può comunque essere limitato impiegando un flusso di Azoto durante processo di taglio (H.Y. Zheng, 2003) o effettuando la lavorazione immergendo il pezzo in acqua (N. Muhammad, 2012), come schematizzato in Figura 2.21.

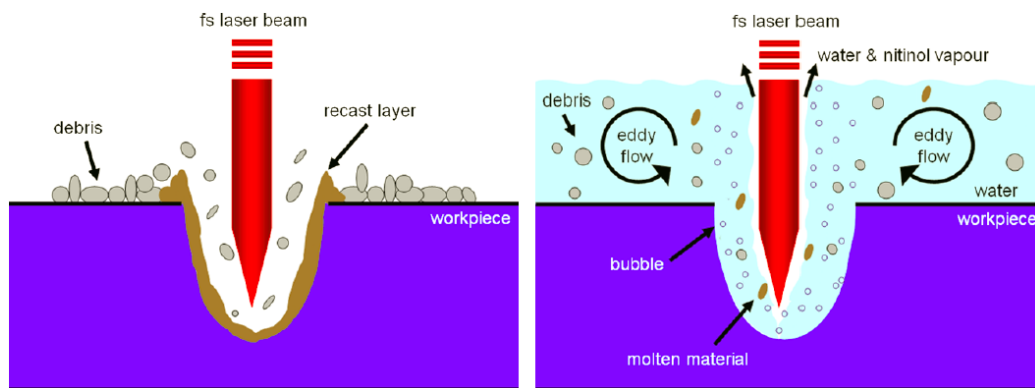


Figura 2.21 Schema taglio a laser a secco e in acqua (N. Muhammad, 2012)

Il gas impiegato nel processo di taglio laser può risultare molto reattivo nei confronti di materiali come il Titanio o le leghe NiTi. Per evitare reazioni esotermiche e quindi l'insorgenza di importanti zone termicamente alterate, si deve utilizzare gas di tipo inerte come il gas Argon. La pressione con cui il gas viene erogato determina la velocità a cui il taglio può essere effettuato. Eseguendo il taglio su una lamina di NiTiCu si è visto come il gas Argon a pressione 2bar consenta di eseguire la lavorazione con velocità 1mm/s , mentre con valori di pressione più alti (5bar) si sia in grado di lavorare con un range di velocità più ampio ($1-50\text{mm/s}$). Lo studio in questione (B. Previtali, 2010) ha indagato anche sugli effetti derivanti dall'impiego di Azoto, utilizzando un laser ai nanosecondi. Ne risulta che, mentre con quest'ultimo, a bassa pressione, si abbia a disposizione un maggiore campo di velocità ($1-25\text{mm/s}$), la qualità del taglio ottenuta è inferiore a quella raggiunta con l'impiego di Argon, come mostrato in Figura 2.22.

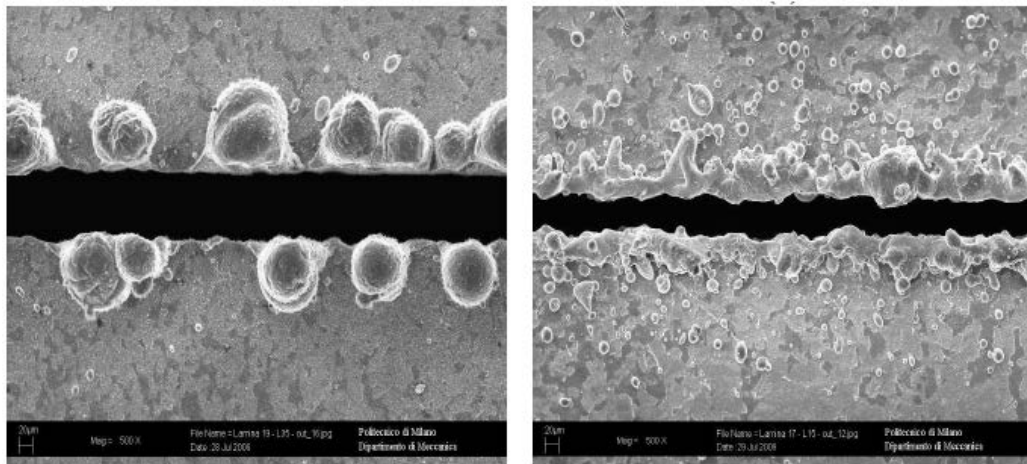


Figura 2.22 Rappresentazione in termini di regolarità dello spigolo di taglio inferiore ottenuta tramite uso di Argon 5 bar, 10 mm/s (sinistra) e di Azoto 5 bar, 15 mm/s (destra)
(B. Previtali, 2010)

Un'alternativa alle microlavorazioni ottenute con taglio laser ad impulsi ultracorti è costituita dall'impiego di laser ad eccimeri (KrF, 248nm), con lunghezze d'onda nel campo degli ultravioletti (UV). Il processo di asportazione si verifica a spese dell'ablazione che, a causa delle potenze in gioco molto basse, avviene in maniera estremamente lenta. L'assorbimento del materiale di impulsi brevi (10-20ns), ma intensi con radiazione UV, induce la rottura dei legami atomici e la rapida espulsione dei frammenti molecolari a velocità ultrasoniche (S.T. Davies, 2002).

2.6 Foratura Laser

Nel processo di foratura il fascio laser viene impiegato per asportare materiale dall'area in lavorazione e, in maniera simile al taglio, il processo termico porta ad un'alterazione delle proprietà del materiale che dipende dai parametri di processo adottati. Il crescente interesse verso i materiali SMA ferromagnetici, come il sistema NiMnGa che risulta essere particolarmente fragile, ha stimolato la ricerca verso lo studio di lavorazioni non convenzionali come la foratura laser.

Biffi et al. hanno mostrato come, variando i parametri di processo, sia possibile effettuare la foratura, realizzando fori ciechi o passanti, di una lamina (1,8mm di spessore) di NiMnGa (46:27:27 at%) studiando l'effetto della lavorazione sulle proprietà del materiale. L'operazione di foratura viene effettuata attraverso un singolo impulso mediante laser in fibra, variando la potenza di picco e la durata dell'impulso ottenendo fori di diametro compreso tra i 200 μm e i 300 μm .

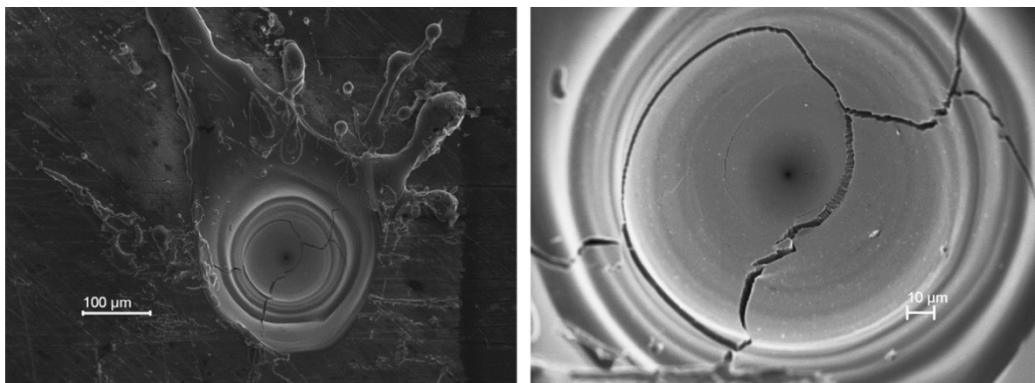


Figura 2.23 Immagine SEM del cratere prodotto con un singolo impulso laser (potenza di picco di 500 W, durata dell'impulso di 1 ms): immagine globale del foro (sinistra) ed ingrandimento dell'area interna (destra) (C.A. Biffi, 2014)

Le microfratture presenti sul fondo del foro (vedi Figura 2.23), indice della fragilità del materiale, sono probabilmente dovute ai diversi coefficienti di contrazione volumetrica degli elementi che compongono la lega. Aumentando la potenza di picco dell'impulso è possibile ottenere un foro passante e quindi agevolare anche la fuoriuscita del materiale fuso dal lato posteriore riducendo il rideposito di materiale sul lato di ingresso. L'espulsione del materiale asportato è favorita dall'apporto di gas (N_2 a 4bar di pressione) che svolge inoltre un'azione protettiva, ma che perde la sua efficacia procedendo lungo la profondità del foro causandone l'ossidazione. Il lato di uscita del foro presenta,

infatti, una variazione della composizione chimica rispetto al materiale base, causata dal materiale fuso ridepositato non più protetto a dovere dal gas. Il prolungamento della durata dell'impulso porta ad un incremento del diametro del foro a causa della maggior energia introdotta. La parte superiore del materiale assorbe un quantitativo maggiore di energia, pertanto il foro ottenuto non risulta perfettamente cilindrico, ma leggermente conico, come mostrato in Figura 2.24.

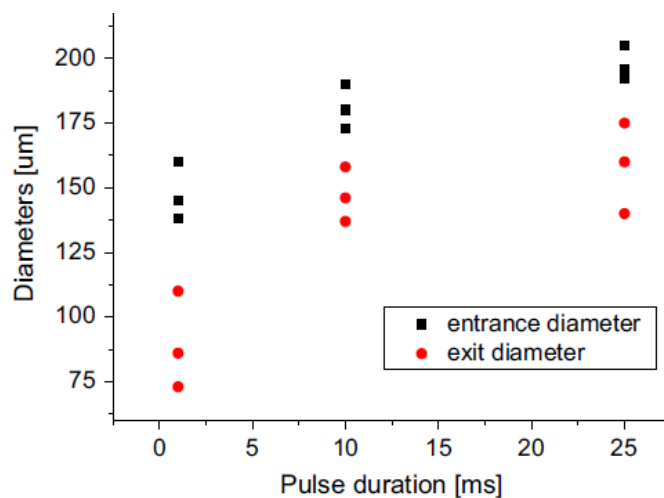


Figura 2.24 Andamento del diametro dei fori ottenuti con una potenza di 1000 W variando la durata dell'impulso (C.A. Biffi, 2014)

La stessa tecnologia di foratura è stata applicata anche su un diverso tipo di materiale SMA, particolarmente adatto per applicazioni ad alta temperatura (C. A. Biffi, 2014). La qualità della micro-foratura laser, eseguita su una lamina di $Zr_{50}Cu_{28}Ni_7Co_{15}$ (spessore 2mm) al variare della potenza di picco e della durata dell'impulso laser, si è dimostrata accettabile benché la durata dell'impulso utilizzato fosse relativamente lunga (variabile da 1 a 25ms). Raggiunto infatti il livello di potenza adeguato e sufficiente a garantire l'esecuzione di un foro di tipo passante, la superficie di ingresso del foro risulta essere libera da materiale depositato (Figura 2.25, c e g) a differenza della superficie di uscita che ne presenta invece una quantità importante anche se non drammatica (Figura 2.25, b, d, f ed h). Senza la completa penetrazione del materiale, il materiale fuso non può essere espulso attraverso la lamina, pertanto si assiste alla deposizione del materiale attorno al foro di entrata.

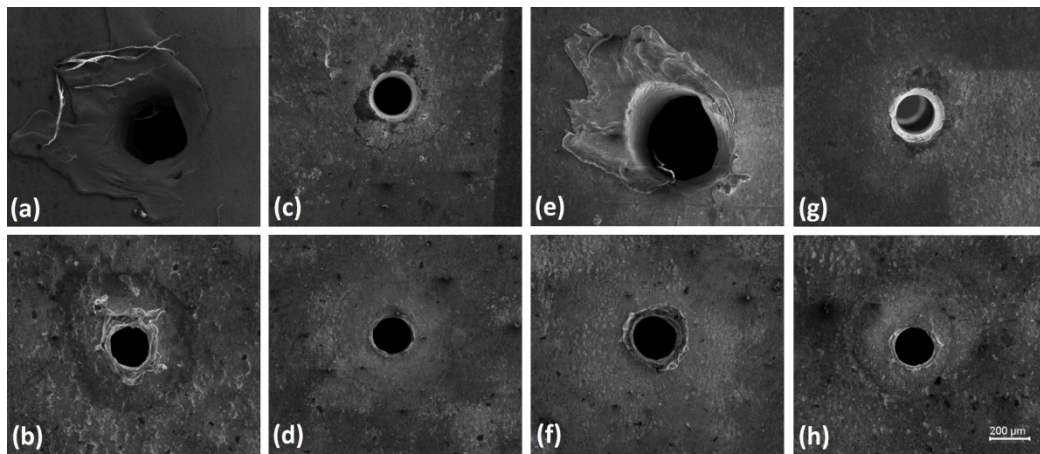


Figura 2.25 Immagini SEM delle superfici di entrata (sopra) ed uscita (sotto) dei fori:
 $s = 10 \text{ ms}$, a $P_p = 500 \text{ W}$ (a, b) e $P_p = 1 \text{ kW}$ (c, d); $s = 25 \text{ ms}$ a $P_p = 500 \text{ W}$ (e, f) e $P_p = 1 \text{ kW}$ (g, h)
(C. A. Biffi, 2014)

Dal punto di vista della composizione del materiale si assiste solamente ad una piccola riduzione del contenuto di Zr, mentre l'ossidazione appare evidente in prossimità della zona lavorata a causa del forte impatto termico generato dal fascio laser.

2.7 Saldatura Laser

Parlando di saldatura nei materiali a memoria di forma occorre tener conto delle proprietà sia del materiale base che della giunzione. In particolare, e in modo più evidente che nei materiali convenzionali, la composizione chimica e la microstruttura di entrambi determina le proprietà meccaniche ed il comportamento della giunzione. Benché esistano differenti processi di saldatura compatibili con questo tipo di materiale, di seguito verranno considerati quelli ottenuti tramite raggio laser. Nei successivi paragrafi si tratterà della saldatura laser di tipo omologa, eterologa e brasatura.

2.7.1 Saldatura Laser Omologa

Tramite laser Nd:YAG si ottengono saldature più sottili e con una profondità di penetrazione maggiore rispetto al laser CO₂. Questo perché l'effetto protettivo del plasma sprigionato diminuisce riducendo la lunghezza d'onda del raggio laser. L'utilizzo di gas protettivo riveste un ruolo importante agendo da barriera intorno alla zona fusa contro la reazione con l'ossigeno, l'azoto e l'idrogeno. Le proprietà del materiale saldato sono fortemente influenzate dai parametri di saldatura impiegati. Nello specifico Khan et al. ha mostrato come la variazione della potenza influisca sulla dimensione minima della sezione di saldatura, come mostrato in Figura 2.26.

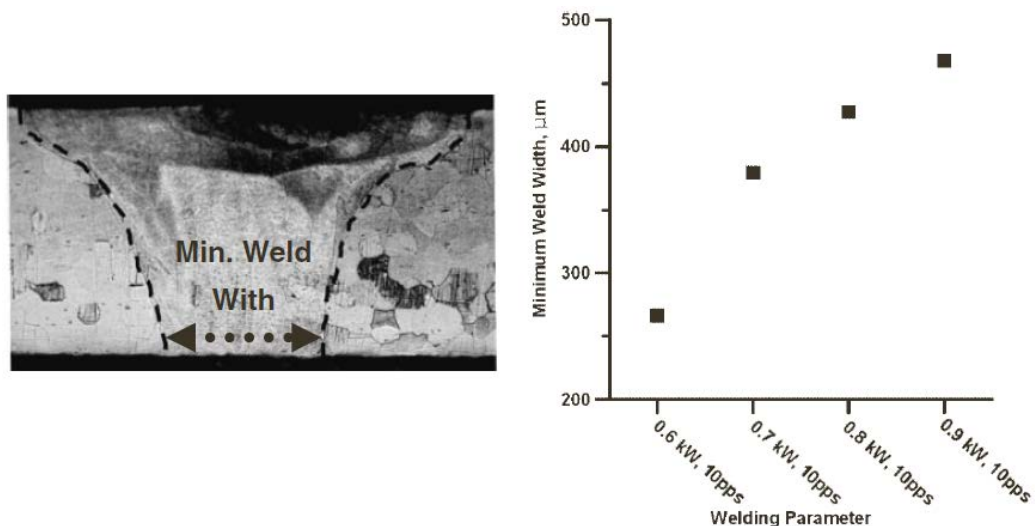


Figura 2.26 Rappresentazione della dimensione minima della sezione di saldatura ed effetto della variazione di potenza su essa (M.I. Khan, 2008)

La saldatura laser di SMA comporta una inevitabile alterazione della struttura del materiale e quindi una riduzione della resistenza meccanica. Falvo et al. hanno messo a confronto le prove di trazione del materiale allo stato martensitico, prima e dopo dell'esecuzione della lavorazione. Entrambe le curve mostrano il comportamento tipico delle leghe NiTi nel campo martensitico. Le curve iniziano con un tratto lineare seguito dal primo *plateau*, che coincide con l'inizio del processo di *detwinning*. Segue il tratto di deformazione elastica della struttura *detwinned* e il secondo *plateau* prima di giungere alla rottura del provino (vedi Figura 2.27).

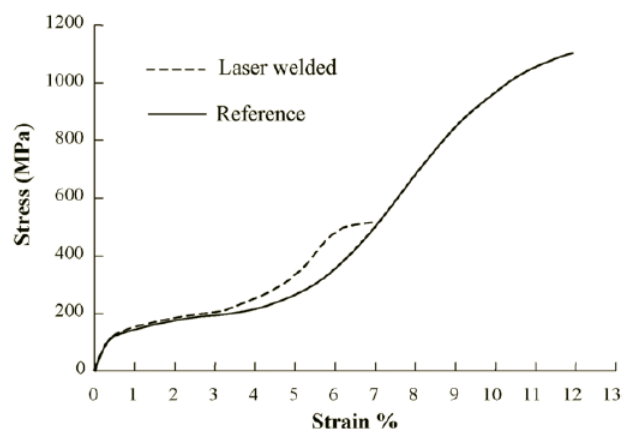


Figura 2.27 Confronto curve sforzo-deformazione di NiTi prima e dopo la saldatura (A. Falvo, 2005)

A seguito alla saldatura, si osserva una significativa riduzione del carico di rottura da 1100MPa a 520MPa ed una diminuzione dell'allungamento percentuale a rottura dal 12% al 7%. Si può quindi affermare che la lavorazione infragilisce il materiale e ne riduce notevolmente il *plateau martensitico*.

Oltre alle proprietà meccaniche, il processo di saldatura deteriora anche le proprietà di memoria di forma. Per bassi valori di deformazione imposti, il comportamento del materiale saldato è simile a quello del materiale originario mentre per elevati valori di deformazione, il materiale lavorato al termine del ciclo termo-meccanico mostra un valore di deformazione residua permanente. Il materiale viene caricato fino al raggiungimento della deformazione ϵ_T voluta, in seguito scaricato, riscaldato fino ad A_f e quindi raffreddato fino a M_f , come mostrato in Figura 2.28.

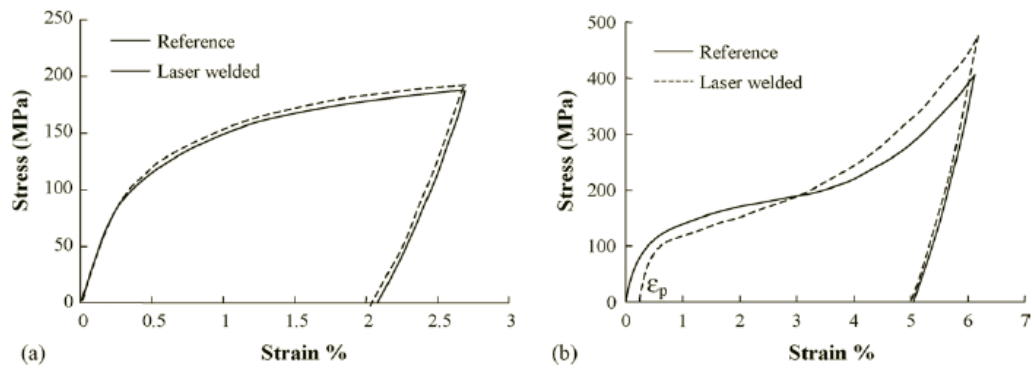


Figura 2.28 Cicli di sforzo-deformazione con: (a) $\epsilon_T = 2.7\%$; (b) $\epsilon_T = 6,2\%$
(A. Falvo, 2005)

Variando i parametri di processo si osserva come alti picchi di potenza e bassa frequenza degli impulsi incidano positivamente sulle proprietà meccaniche del materiale saldato (M.I. Khan, 2008). I grafici di Figura 2.29 mostrano questo particolare comportamento.

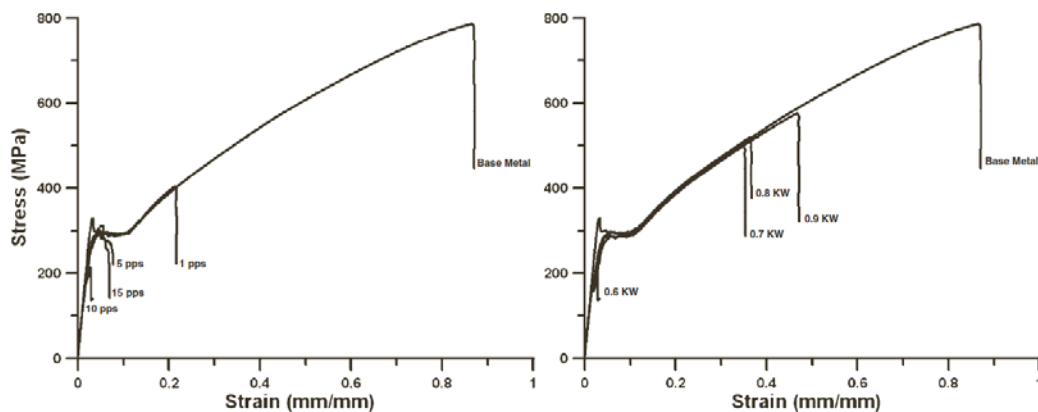


Figura 2.29 Andamento della curva di trazione al variare della frequenza degli impulsi ($P=0.6\text{kW}$) e della potenza ($f=10\text{pps}$) (M.I. Khan, 2008)

Utilizzando, invece, un fascio laser continuo per effettuare la saldatura, e cambiando i parametri di lavorazione non si riscontrano invece grosse variazioni tra le proprietà meccaniche sia di memoria di forma che di pseudoelasticità ottenute (C.W. Chan, 2011).

Un ruolo importante nelle proprietà finali della giunzione è rivestito anche dalla direzione con cui la saldatura viene eseguita. Alberty Vieira et al. hanno effettuato delle prove di saldatura in direzione longitudinale e trasversale alla direzione con cui il materiale è stato laminato (vedi Figura 2.30). E' stato mostrato come nel secondo caso la giunzione esibisca un carico di rottura UTS

superiore ed un *plateau* superelastico più lungo del 2,5% (L. Albery Vieira, 2011).

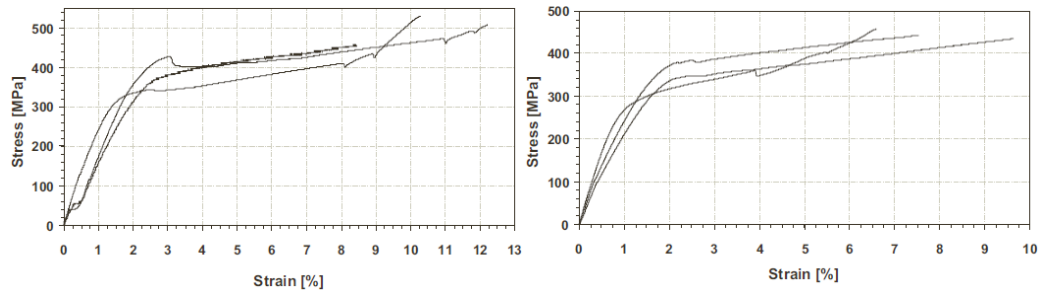


Figura 2.30 Curva sforzo-deformazione su provini saldati trasversalmente (sinistra) e longitudinalmente (destra) alla direzione di laminazione (L. Albery Vieira, 2011)

Falvo et al. hanno invece investigato l'effetto della saldatura laser sul comportamento a memoria di forma a due vie (*two-way SMA*). Questo tipo di leghe necessitano di un procedimento termomeccanico di *training* composto da vari cicli prima di essere messo in opera. Ogni ciclo prevede l'applicazione di uno sforzo di trazione monoassiale fino al raggiungimento del valore di deformazione di *training* ε_{tr} . Rimuovendo lo sforzo, rimane una deformazione residua ε_r e riscaldando il componente fino ad A_f , parte della deformazione viene recuperata ε_{re} e parte rimane plastica ε_p . Infine, raffreddando al di sotto di M_f si ottiene la deformazione finale ε_{tw} . Tale comportamento è mostrato in Figura 2.31.

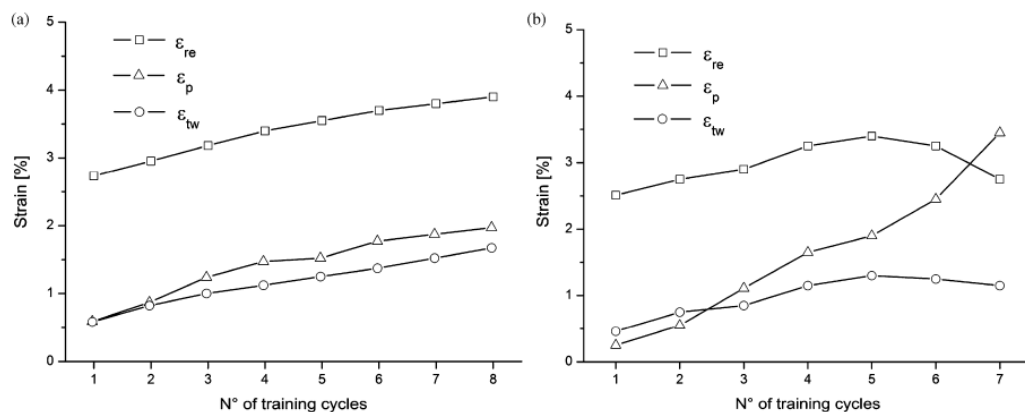


Figura 2.31 Comportamento a memoria di forma e deformazione plastica su materiale termicamente alterato al variare del numero di cicli: (a) materiale base; (b) materiale saldato (A. Falvo, 2008)

Comparando i risultati a seguito di ogni ciclo su due materiali con e senza operazione di saldatura, si vede come i valori di deformazione aumentino con il

numero di cicli sul materiale base mentre, successivamente alla saldatura, si riscontra un comportamento simile solamente entro i primi cinque cicli. Proseguendo col numero di cicli si osserva un forte aumento della deformazione plastica (A. Falvo, 2008).

Oltre ad influire sulle proprietà meccaniche, la saldatura laser influisce anche sulle temperature di transizione dei SMA, rendendo necessario un trattamento termico a seguito della saldatura per ripristinare il comportamento del materiale desiderato. Diversi comportamenti del materiale saldato si ottengono anche a causa delle modalità con cui tali trattamenti vengono effettuati. Yan et al. hanno condotto delle prove di resistenza a fatica flessionale rotante su un filo metallico NiTi a seguito della saldatura laser. La resistenza a fatica viene migliorata tramite un trattamento di ricottura a 400°C per 1h. Aumentando la temperatura di ricottura (500°C) i precipitati Ti_3Ni_4 , prima fini, si ingrossano peggiorando il comportamento a fatica del materiale (X.J. Yan, 2007).

Altri benefici nelle stesse condizioni di temperatura del trattamento di ricottura vengono riscontrati da Chan et al. La ricottura a temperature più basse riduce le deformazioni residue in seguito all'applicazione ciclica di carichi. La microdurezza è più elevata a temperature inferiori a causa dei precipitati più fini che si ottengono a temperature inferiori (C.W. Chan, 2012). Il peggioramento della resistenza a fatica del materiale è dovuto ad una maggior ruvidezza nella zona fusa, in cui la risolidificazione determina una distorsione termica e la presenza di difetti superficiali che causano la generazione della cricca (vedi Figura 2.32). In questo punto viene generato uno sforzo che eccede il punto di rottura inducendo localmente la formazione di martensite. La rotazione del campione durante la prova, causa inoltre un'alternanza dalla fase martensitica a quella austenitica.

Un ruolo importante nella presenza dei difetti superficiali è rivestito dalla formazione di gas durante il processo che viene incluso nel materiale favorendo quindi la generazione e la propagazione della cricca (C.W. Chan, 2013).

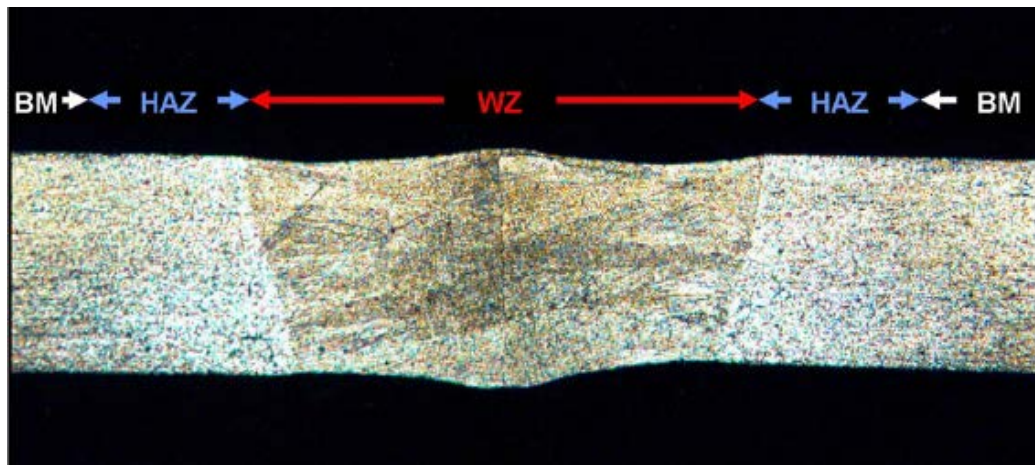


Figura 2.32 Micrografia ottica della zona di saldatura (filo NiTi d=0,05 mm)
(C.W. Chan, 2013)

Zhao et al. hanno proposto un rimedio al peggioramento delle proprietà meccaniche in seguito all'alterazione termica consistente nell'impiego della saldatura con materiale d'apporto. L'aggiunta di elementi come il Cerio (Ce) ed il Niobio (Nb), come materiale d'apporto, è in grado di migliorare le proprietà meccaniche della lega NiTi saldata, come mostrato in Figura 2.33.

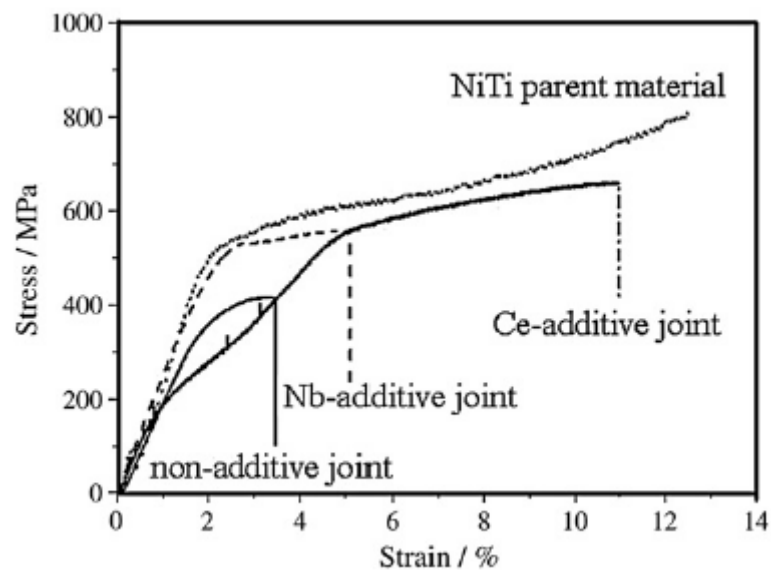


Figura 2.33 Curve sforzo-deformazione su provini saldati con l'aggiunta di elementi leganti
(X. Zhao, 2010)

La microstruttura del materiale prima di essere saldato è composta da grani di piccole dimensioni, che si ingrossano in seguito alla saldatura lungo la direzione del gradiente termico a partire dalla linea di fusione. La presenza di Ce e Nb limita l'ingrossamento dei grani durante la solidificazione, introducendo inoltre una seconda fase fine nella microstruttura. Il Ce in soluzione nella matrice NiTi è presente sotto forma di ossidi mentre il Nb forma un composto eutettico Nb+NiTi presente nei bordograni. Il principio secondo cui tali elementi possono limitare l'ingrossamento del grano è dunque differente. Gli ossidi refrattari formati dal Ce vengono dispersi nel bagno fuso sotto forma di particelle solide, formando nuovi punti di nucleazione e quindi aumentando il numero finale dei grani. La seconda fase Nb- β , invece, solidificando a temperature inferiori rispetto all'eutettico Nb+NiTi, modifica la crescita colonnare dei grani NiTi riducendone quindi le dimensioni (X. Zhao, 2010). Le immagini di Figura 2.34 mostrano l'evoluzione della microstruttura al variare della composizione chimica.

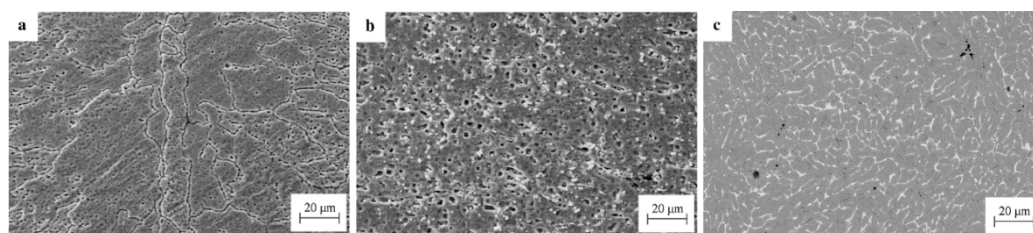


Figura 2.34 Analisi SEM del centro della saldatura: (a) Non-additive, (b) Ce-additive, (c) Nb-additive (X. Zhao, 2010)

Si è visto quindi che la saldatura di materiale SMA porta ad un generale peggioramento delle proprietà del materiale. Un comportamento opposto è rappresentato dalla resistenza a corrosione. Yan et al. hanno dimostrato infatti come la lega NiTi saldata, dopo esposizione in soluzione NaCl al 0,9%, mostri una resistenza alla corrosione migliore del materiale base. La resistenza a corrosione delle leghe NiTi risiede nella presenza di un film protettivo superficiale. Questo film di passivazione è composto in maniera predominante da ossido di Titanio (TiO_2) ed ha una duplice funzione. Migliora la stabilità dello strato superficiale proteggendo il materiale al suo interno e crea una barriera chimica e fisica contro l'ossidazione del Ni. La saldatura laser tende a formare una densità superiore di particelle intermetalliche nella zona fusa rispetto alle zone limitrofe. L'assenza di carburi e l'esistenza di Ti_2Ni comporta uno strato superficiale ricco in Ti disponibile per il processo di passivazione migliorando così la resistenza alla corrosione (X.J. Yan, 2007).

La miglior resistenza a corrosione si ottiene facendo seguire alla saldatura un processo di ricottura a 350°C (temperatura, che come abbiamo visto, comporta anche altri benefici nelle proprietà del materiale) dovuto ad un incremento dei rapporti di Ti/Ni e TiO_2/TiO nello strato superficiale (C.W. Chan, 2012).

La buona biocompatibilità della saldatura laser su NiTi è stata dimostrata studiando il grado di adesione e dispersione di una coltura di cellule staminali mesenchimali sulle tre zone WZ, HAZ e BM al variare del tempo (C.W. Chan, 2013).

2.7.2 Saldatura Laser Eterologa

La tecnologia laser applicata alla saldatura trova applicazione anche nella giunzione di materiali dissimili. Di seguito si considera l'unione tra lega NiTi e acciaio inossidabile. Il problema principale dell'unione tra NiTi e le leghe ferrose è la formazione di fasi intermetalliche fragili di tipo FeTi, Fe_2Ti e la formazione di ossidi.

La forma della saldatura ottenuta e le sue proprietà dipendono da svariati fattori, come la configurazione della giunzione, i parametri di saldatura e le proprietà termiche dei materiali coinvolti. Nel caso della saldatura di due lamine sovrapposte, il risultato migliore si ottiene posizionando la lamina di acciaio superiormente tra la testa laser e la lastra di NiTi, come mostrato in Figura 2.35. In questo modo il bagno di fusione si arricchisce di Ni minimizzando la formazione di cricche. Si è visto che quando il bagno di saldatura è composto da più del 40% di Ni o Fe e meno del 45% da Ti, la giunzione sia meno propensa alla criccatura (J. Pouquet, 2012).

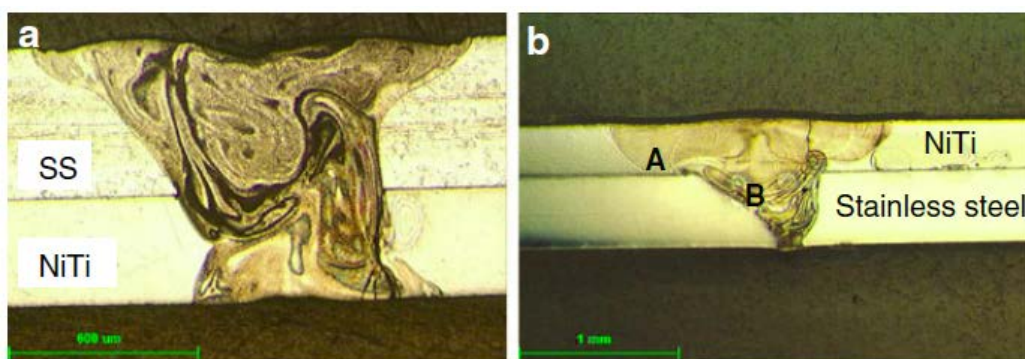


Figura 2.35 Differenza nella saldatura di materiali dissimili alternando la posizione degli elementi (J. Pouquet, 2012)

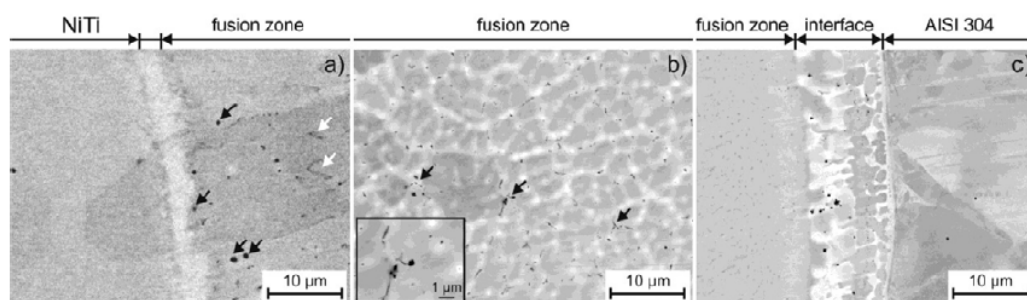


Figura 2.36 Micrografia SEM della giunzione NiTi-AISI 304: (a) interfaccia NiTi/WZ, (b) fusion zone, (c) interfaccia WZ/AISI 304 (H. Gugel, 2009)

In Figura 2.36 sono riportate le immagini della sezione saldata in cui si distinguono quattro zone differenti. L'interfaccia zona fusa/AISI 304, rispetto a quella NiTi/zona fusa, è costituita da una banda di spessore maggiore, questo indica che questo lato è maggiormente esposto alle reazioni. Su entrambi i lati della saldatura avviene la crescita epitassiale dei grani nucleando dalla linea di fusione. Nella zona fusa vicina all'interfaccia NiTi/zona fusa, si registra la presenza di due tipi diversi di precipitati scuri, costituiti principalmente da C e Ti. La zona fusa centrale è costituita, invece, da una struttura dendritica dove avviene la segregazione di Ni, Cr e Fe nelle regioni inter-dendritiche in seguito alla solidificazione iniziale delle celle NiTi e alla riduzione di Ti tramite la precipitazione di TiC (H. Gugel, 2009), come mostrato in Figura 2.37.

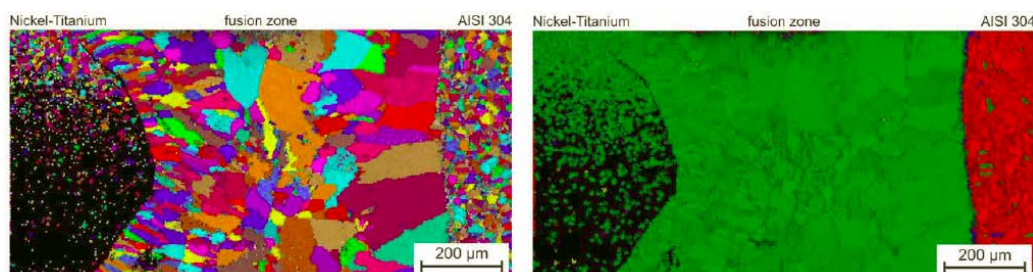


Figura 2.37 Mappatura della distribuzione e dimensione dei grani (sinistra) e delle fasi presenti (destra) (H. Gugel, 2009)

La resistenza alla corrosione della giunzione eterogenea è stata studiata in comparazione alle prove eseguite sulle giunzioni omogenee NiTi/NiTi ed Acciaio/Acciaio. Ne segue che la giunzione eterogenea offre una significativa diminuzione dell'attività elettrochimica rispetto a quella registrata nelle giunzioni omogenee. Inoltre, la coesistenza di Cr e Ti nel materiale saldato, favorisce il processo passivazione migliorando la resistenza alla corrosione (D. Ruhlig, 2008).

L'unione dei due materiali può avvenire anche interponendo uno strato di Cu nella giunzione (vedi Figura 2.38). Li et al. hanno studiato come lo spessore del materiale interposto possa influire sulla composizione chimica, la microstruttura e le proprietà meccaniche della saldatura.

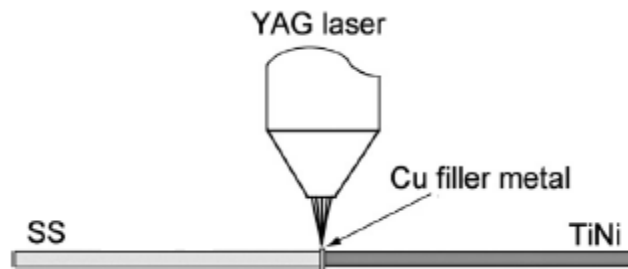


Figura 2.38 Rappresentazione schematica della saldatura laser tra NiTi e SS con interposizione di Cu (H. Li, 2013)

Aumentando lo strato di Cu da $20\mu\text{m}$ a $120\mu\text{m}$, il contenuto di Ti, Ni, Fe e Cr nella zona saldata diminuisce e la microstruttura passa dal tipo dendritico ad una contenente globuli di Cu vi via crescenti in dimensioni. L'incremento dello spessore di Cu (fino a $80\mu\text{m}$) porta anche ad un miglioramento nella resistenza meccanica e nell'allungamento dovuto ad un aumento della soluzione solida di Cu e ad una riduzione dei composti intermetallici. Un eccessivo incremento di Cu risulta invece deleterio a causa dell'insorgenza di composti Cu-Ti nell'interfaccia. L'uso di Cu come materiale d'apporto nella giunzione di materiali dissimili si dimostra un metodo efficace portando un miglioramento nelle prestazioni della giunzione (H. Li, 2013).

Allo stesso modo, lo stesso autore ha studiato anche l'effetto del Co impiegato come materiale di interposizione nella giunzione. Anche in questo caso, si riscontrano dei benefici nelle proprietà meccaniche della giunzione aumentando lo spessore dello strato di Co interposto (fino a $20\mu\text{m}$). L'aggiunta di Co limita la formazione di composti intermetallici fragili (TiFe_2 , TiCr_2 , ecc.) nel materiale fuso. Un eccessivo aumento dello spessore di Co causa invece un peggioramento delle proprietà a causa della formazione di composti intermetallici Co-Ti (H. Li, 2013).

L'autore, ancora nelle stesse condizioni, ha investigato l'effetto sulle proprietà della giunzione questa volta al variare dello spessore di uno strato interposto di Ni. L'aggiunta di Ni limita ancora una volta la formazione di composti intermetallici fragili (TiFe_2 e TiCr_2) nel materiale fuso migliorando le proprietà del materiale. Un eccessivo apporto di Ni si traduce invece nella formazione di

TiNi₃ e della fase B19', porosità gassose e ritiro della cavità di fusione (H.M. Li, 2012).

Tuissi et al. hanno studiato il processo di saldatura a CO₂ unendo NiTi/Monel 400 e NiTi/Inconel 625. La giunzione mostra però una limitata resistenza alla rottura dovuta alla presenza di fratture trasversali (vedi Figura 2.39) e alla presenza di composti intermetallici. Questo tipo di giunzione non è abbastanza resistente per sopportare lo sforzo necessario a promuovere l'effetto di memoria di forma della parte NiTi (A. Tuissi, 2003).

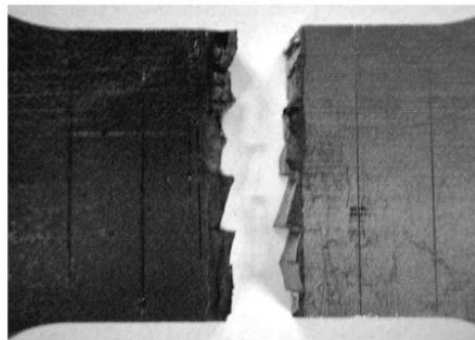


Figura 2.39 Profilo della frattura localizzata nella HAZ della giunzione NiTi/Inconel 625 in seguito a prova di trazione (A. Tuissi, 2003)

2.7.3 Brasatura Laser

Nel processo di brasatura, il materiale base non viene portato a fusione bensì unito per mezzo di un materiale di apporto basso fondente, che funge da legante. Così facendo il materiale base non viene interessato da problemi di ossidazione e segregazione di elementi nocivi a bordogranio che potrebbero modificare le proprietà del materiale. I differenti materiali a contatto possono però reagire tra di loro dando luogo ad una diffusione e formazione di composti tra gli elementi che compongono il materiale base e il materiale d'apporto (M.G. Li, 2006). Oppure, come nel caso della brasatura con nanoparticelle di Ag, l'unione avviene per adesione senza che vi sia reazione tra i materiali a contatto (L. Quintino, 2013).

Vista l'alta reattività del NiTi con O, C, N e H, per evitare reazioni indesiderate, è bene eseguire la brasatura sotto vuoto e impiegare materiali d'apporto che contengano elementi attivi. Tipicamente i materiali d'apporto contengono elementi come Ag, Cu, Au, Ti e Nb. Tramite la brasatura è possibile unire il materiale SMA con un materiale di altro tipo ottenendo però una giunzione con proprietà meccaniche di molto inferiori alle proprietà dei singoli materiali.

Qui et al. effettua la brasatura unendo una lega Ni:Ti (50.2:49.8 at%) con acciaio inossidabile (S32100) mediante materiale d'apporto AgCuZnSn. Le proprietà meccaniche, SME e PE della giunzione dipendono dalla quantità di calore introdotto (potenza laser e tempo di interazione). La superelasticità diminuisce aumentando la quantità di calore fornito a causa di un generale ingrossamento della microstruttura nella HAZ e della parziale trasformazione della fase B19' in B2. La resistenza meccanica migliore viene invece ottenuta mediante un apporto di calore né troppo basso né troppo alto (zona b – Figura 2.40).

Benché originariamente i materiali presentino carichi di rottura superiori a 1100MPa, dopo l'unione, ed effettuando la brasatura nelle migliori condizioni, il carico di rottura viene ridotto a 320-360MPa (X.M. Qiu, 2006).

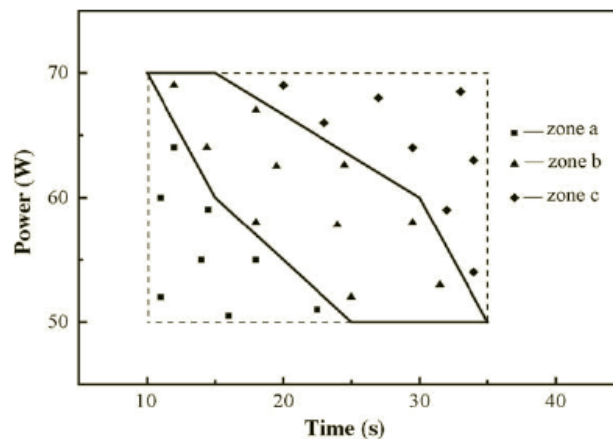


Figura 2.40 Zone di resistenza meccanica in funzione dei parametri laser: (a) (c) bassa resistenza, (b) migliore resistenza (X.M. Qiu, 2006)

Come per la saldatura senza materiale d'apporto, nell'unione di NiTi ed acciaio inossidabile attraverso lega a base di Ag, ed in ambiente corrosivo, si riscontra un miglioramento della resistenza a corrosione della giunzione. La resistenza a corrosione risulta simile a quella materiale base e superiore a quella del materiale d'apporto, ma lontana a quella dell'acciaio inossidabile (M.G. Li, 2006).

2.8 Modifica Superficiale Laser

L'impiego delle lavorazioni laser trova applicazione anche per la modifica superficiale di materiali SMA. I trattamenti di modifica superficiale (*Laser Surface Modification*) interessano solamente lo strato superficiale del materiale, pertanto le proprietà interne di memoria di forma rimangono inalterate. Esistono alcuni processi differenti a seconda della modifica imposta alla superficie oppure a seconda del tipo di funzionalizzazione della superficie ottenuta.

2.8.1 Miglioramento della Biocompatibilità

Considerando che questa tipologia di materiali viene impiegata in ambito biomedico, l'aggressività della soluzione fisiologica ed il deterioramento meccanico dovuto a usura e fretting, sono fattori determinanti che incidono sul corretto funzionamento del materiale in opera. Parte dei trattamenti superficiali sono quindi destinati all'incremento della biocompatibilità del NiTi da impiegare per scopi chirurgici.

La biocompatibilità può essere migliorata aumentando la porosità superficiale del materiale così da renderla simile a quella delle ossa umane e favorire la crescita dei tessuti migliorando il fissaggio e l'affidabilità dell'impianto. Altrimenti, si può conseguire un miglioramento della biocompatibilità creando un strato superficiale di materiale con proprietà meccaniche migliori e composizione chimica diversa dalla matrice.

Un metodo per incrementare la porosità superficiale del materiale riducendo la quantità di Ni e migliorando la osteointegrazione è proposto da Man et al., in cui miscelando polveri di NiTi e TiH₂ con alcool polivinilico, crea una pasta che viene spalmata sulla superficie da trattare. La pasta viene quindi fusa e legata al substrato tramite laser Nd:YAG in modalità continua e in atmosfera di Azoto. Lo strato poroso ottenuto interessa uno spessore di qualche centinaia di μm ed è composto da NiTi, Ti₂Ni, TiNi₃ e TiN (H.C. Man, 2005). L'esistenza del rivestimento poroso così ottenuto causa una riduzione del 37% della resistenza a trazione e una riduzione del 55% della deformazione rispetto alla lega NiTi originaria (S. Zhang, 2007).

Sebbene il metodo proposto sia conveniente rispetto ad altri trattamenti non laser, l'impiego di TiH₂ può avere un'influenza negativa sulla bioattività del SMA, in quanto elemento vescicante. Un metodo alternativo per aumentare la porosità consiste nell'ablazione superficiale ottenuta con laser ai femtosecondi. Il trattamento non modifica strutturalmente il materiale, ma porta ad

un'affinazione dei grani. Aumentando la potenza del raggio, le cavità ottenute aumentano di ampiezza originando una distribuzione dei fori più regolare, come mostrato in Figura 2.41 (C.Y. Liang, 2008).

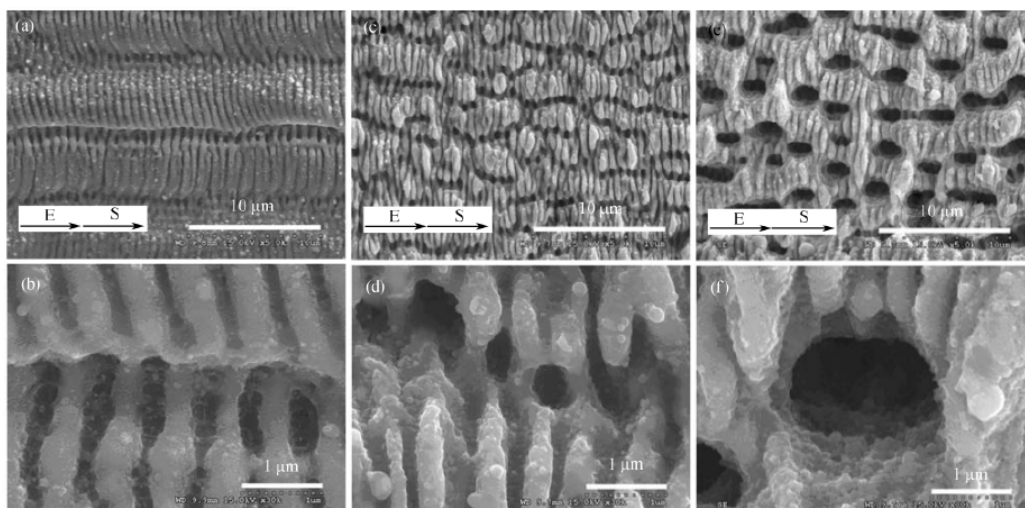


Figura 2.41 Differente porosità superficiale di NiTi in seguito a trattamento laser con diverse energie: (a) 10 μJ , (c) 100 μJ , (e) 400 μJ e rispettivi ingrandimenti (C.Y. Liang, 2008)

La seconda categoria di metodi atti al miglioramento della biocompatibilità superficiale riguarda la generazione di un rivestimento superficiale. La lega NiTi forma naturalmente un film passivo superficiale TiO_2 , che protegge il materiale dalla corrosione. Le caratteristiche di questo film passivo non sono però eccellenti, se comparato a quello formato da leghe come Ti6Al4V o talvolta da acciaio inossidabile. Il rischio maggiore associato all'impiego di NiTi come materiale da impianto è il cedimento di questo film superficiale, che porta alla formazione di detriti con conseguente rilascio di ioni Ni^+ nell'organismo. Gli ioni di Ni sono cancerogeni e causano problemi di allergia e degenerazione del tessuto muscolare. A questo scopo è bene eseguire un trattamento superficiale che migliori la resistenza a corrosione del materiale.

Si è visto che il processo di fusione laser superficiale (*Laser Surface Melting - LSM*) è in grado di migliorare il comportamento a corrosione del NiTi, modificando la superficie del materiale senza influire sulle proprietà all'interno. Questo miglioramento è dovuto ad un incrementando dello spessore dello strato di ossido superficiale, ad una omogeneizzazione della superficie e all'incorporamento di Azoto nel materiale. Nel trattamento di LSM è stato impiegato un laser pulsato (30ns) ad eccimeri. La radiazione viene istantaneamente assorbita dal reticolo, che fonde rapidamente nella zona

superficiale. Dopo la conclusione dell'impulso laser, la superficie metallica raffredda rapidamente lo strato fuso portando ad un'affinazione della microstruttura, un'omogeneizzazione chimica e la rimozione di inclusioni e fasi metastabili (F. Villermaux, 1997).

Un altro metodo per migliorare il comportamento alla corrosione del materiale, destinato a componenti chirurgici, è costituito dalla nitrurazione laser (*Laser Gas Nitriding* - LGN), tramite laser continuo Nd:YAG in atmosfera di Azoto. Il trattamento crea un rivestimento superficiale duro, stabile e fortemente adeso al substrato, di TiN privo di Ni e di cricche che migliora la resistenza ad usura e la protezione del materiale dalla corrosione (H.C. Man, 2002). La superficie così ottenuta risulta formata da uno strato composto da TiN/NiTi in cui la frazione TiN può essere controllata variando il flusso di N durante il processo (N.Q. Zhao, 2006).

Man et al. hanno proposto un metodo alternativo per creare uno strato protettivo di TiN su substrato NiTi. Lo scopo è sempre quello di migliorare le proprietà meccaniche della superficie del materiale, diminuendo al contempo la quantità di Ni. Il trattamento consiste nel preparare una pasta costituita da polvere di Ti e alcool polivinilico da spalmare sulla superficie che viene portata a fusione tramite laser continuo Nd:YAG in atmosfera di N e Ar. La pasta di Ti posata sulla superficie reagisce con N₂ creando una superficie composta da dendriti TiN e NiTi₂ in una matrice ricca di Ti (H.C. Man, 2006). Sottoponendo la superficie, ottenuta da LGN, ad attacco chimico, viene ottenuta una superficie dendritica TiN ideale a fissare un rivestimento ceramico bioattivo di idrossiapatite (Ca₅(PO₄)₃(OH) - HA). Questo rivestimento ha lo scopo di accelerare la crescita dell'osso attorno all'impianto metallico e viene depositato tramite la tecnologia di deposizione con laser pulsato (*Pulsed Laser Deposition* - PLD) (S. Yang, 2009).

Mettendo in contatto due superfici ottenute da LGN sottoposte ad attacco chimico selettivo, è possibile realizzare una giunzione per adesione per cui i dendriti metallurgicamente ancorati al substrato di una superficie, si legano saldamente all'altra superficie dendritica, come mostrato in Figura 2.42 (H.C. Man, 2006).

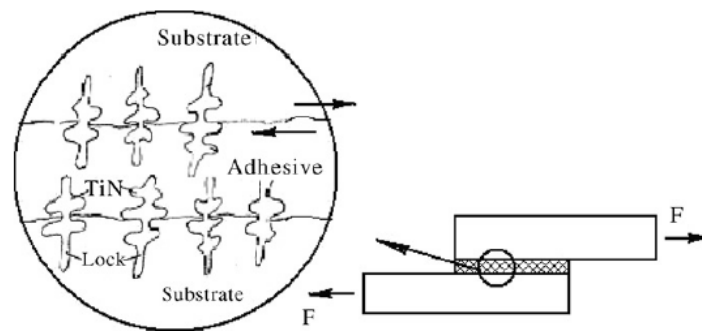


Figura 2.42 Schema di legame adesivo tra due superfici LGN dopo attacco acido selettivo (H.C. Man, 2006)

La riduzione del contenuto superficiale di Ni ed il miglioramento del comportamento a corrosione può ancora essere ottenuto attraverso un processo laser di alligazione, in cui Nb e Co entrano in lega con lo strato superficiale di NiTi. Le polveri di Nb e Co vengono miscelate in una soluzione a base di alcool polivinilico per ottenere una pasta che viene spalmata sulla superficie della lega NiTi e poi portata a fusione tramite laser CO₂ di tipo continuo in atmosfera di Azoto. Il trattamento crea un rivestimento del materiale privo di porosità e cricche con durezza quattro volte superiore a quella del substrato. La riduzione del contenuto di Ni è dell'ordine del 10% per quanto riguarda l'impiego di Nb e del 35% usando Co (K.W. Ng, 2011).

L'autore, con modalità simili, ha creato anche un rivestimento analogo al precedente, per le caratteristiche di resistenza alla corrosione e durezza, impiegando Mo e ZrO₂ come elementi leganti. L'ossido di Zr è un materiale ceramico bioinerte mentre il Mo è un metallo impiegato per la sua non tossicità che entra in soluzione solida con il Ti conferendo maggior durezza alla lega (K.W. Ng, 2008).

2.8.2 Indurimento Laser per onda d'urto

La ricerca del miglioramento delle caratteristiche meccaniche degli SMA, come la resistenza ad usura ed a fatica, deve garantire anche il mantenimento delle proprietà di memoria di forma. In aggiunta, per componenti dalla complessa geometria come quelli impiegati in applicazioni mediche o micromeccaniche, sono richieste tecniche di lavorazione localizzate che garantiscano un controllo preciso.

Nel processo di *Laser Shock Peening* (LSP) viene generata un'onda d'urto, di diversi GPa concentrata in pochi ns, che si propaga nel materiale tramite l'interazione di un raggio laser pulsato ad alta intensità con la superficie

metallica del *target*. Se l'ampiezza dell'onda d'urto causa il superamento di un certo limite elastico del materiale, definito *Hugoniot Elastic Limit* (HEL), avviene una deformazione plastica e viene indotto uno sforzo di compressione residuo sulla superficie del materiale. Sulla superficie del campione da lavorare viene spalmato uno strato adesivo per aumentare l'assorbimento del laser e viene impiegata dell'acqua come strato confinante per contenere il plasma generato dalla radiazione laser. La schematizzazione del processo è mostrata in Figura 2.43.

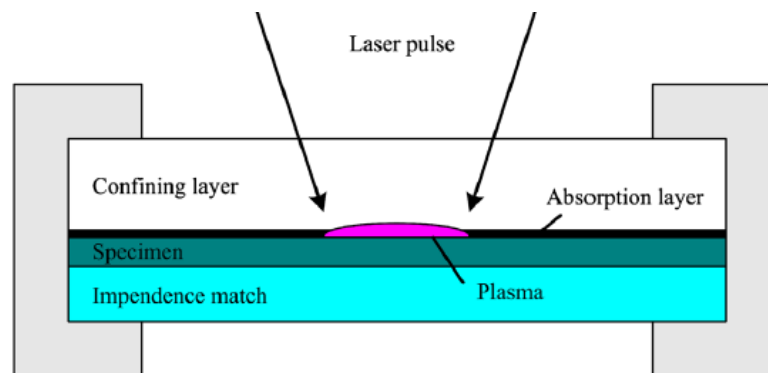


Figura 2.43 Schema della prova LSP (X. Wang, 2013)

Il trattamento interessa uno strato superficiale di pochi decimi di mm con un incremento di durezza registrato del 10%. L'aumento di durezza è attribuito alla deformazione plastica introdotta che rende il materiale amorfo e aumenta il numero di dislocazioni portando ad un fenomeno di incrudimento del materiale.

Le curve sforzo-deformazione del materiale lavorato mostrano una diminuzione del carico di snervamento e una perdita dell'allungamento massimo di transizione del 12%, come mostrato in Figura 2.44, senza modificare lo sforzo di transizione (X. Wang, 2013). Il LSP è un trattamento superficiale, pertanto le proprietà di memoria di forma internamente al materiale vengono preservate.

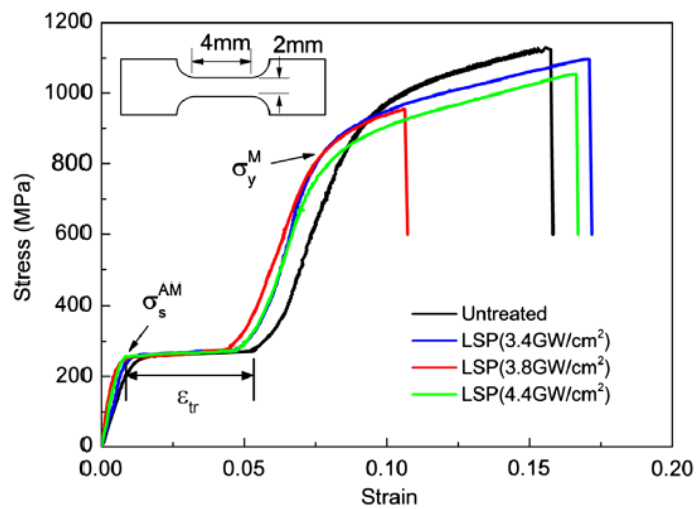


Figura 2.44 Curve sforzo-deformazione su provini NiTi trattati con densità di potenza diverse (X. Wang, 2013)

Liao et al. ha impiegato il processo LSP per generare martensite indotta da deformazioni residue (*Deformation Induced Martensite – DIM*) nella lega NiTi. La formazione di martensite infatti può essere indotta, oltre che dalla temperatura, anche dalla deformazione plastica, oltre dallo sforzo come avviene per la SIM. Applicando uno sforzo al materiale nella forma austenitica, è quindi possibile ottenere martensite anche per temperature superiori a M_s . La così detta DIM è responsabile dell'effetto della superelasticità del SMA ed è termicamente più stabile rispetto alla martensite ottenuta con metodo termico. Una volta cessato lo sforzo, la DIM diventa instabile e torna in fase austenitica ad alta temperatura. Il trattamento di LSP viene eseguito allo scopo di migliorare le proprietà meccaniche della struttura martensitica indotta, con il risultato che la DIM ritorna allo stato austenitico solamente ad un livello di temperatura sufficientemente alto. Lo schema che illustra la generazione della DIM è mostrato in Figura 2.45.

Diversamente dai processi di incrudimento superficiale convenzionali, il LSP può essere impiegato anche su geometrie molto complesse e su scala micrometrica.

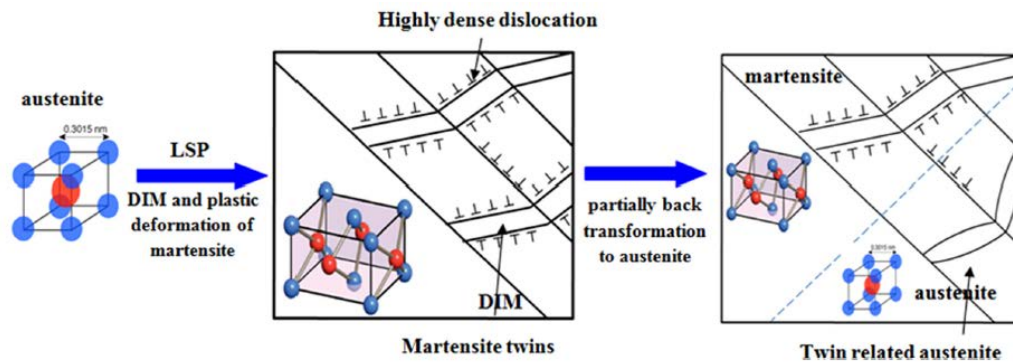


Figura 2.45 Schema del meccanismo di deformazione del NiTi tramite LSP (Y. Liao, 2012)

Il trattamento in questione è stato eseguito a temperature e densità di potenza differenti tramite laser Nd:YAG Q-switched con durata degli impulsi di 5ns. Ne risulta che, a parità di temperatura e incrementando la potenza del laser, si registra una maggior frazione di struttura DIM ottenuta ricca di dislocazioni. A parità di intensità del raggio laser ed al variare della temperatura, si registra una quantità maggiore di DIM a bassa temperatura rispetto a che a temperatura ambiente o superiore (Figura 2.46).

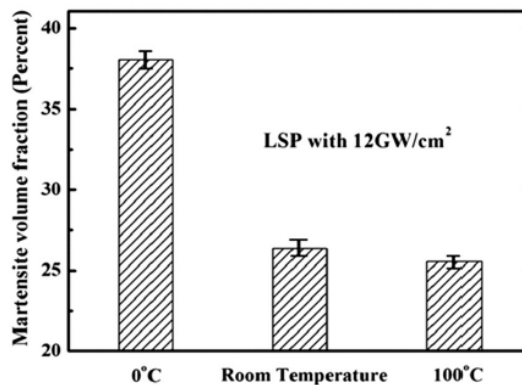


Figura 2.46 Percentuale di martensite in seguito a LSP con 12 GW/cm² al variare della temperatura (Y. Liao, 2012)

L'accumulo di dislocazioni e la generazione di un disordine chimico ad opera del LSP contribuiscono ad aumentare il grado di energia libera nel materiale. Quando l'energia libera in un solido cristallino supera un valore critico, subentra un processo di amorfizzazione. È noto come i materiali con una struttura amorfa siano fragili a causa dell'incapacità di accomodare le dislocazioni. Inoltre essi risultano anche essere termicamente instabili.

Per migliorare la stabilità del materiale dopo LSP, preservando la resistenza del materiale, è necessario far seguire un processo di ricottura in modo da cristallizzare il materiale amorfo.

Ye et al. hanno studiato l'influenza di un trattamento di ricottura controllato in seguito a LSP. La superficie incrudita risulta caratterizzata da una distribuzione non uniforme di cristalli residui, che possono agire da potenziali punti di nucleazione dei grani in seguito a ricottura. Il processo di cristallizzazione che ne consegue, possiede un alto tasso di nucleazione, distribuzione dei nuclei non uniforme e bassa velocità di crescita dei grani. Ne risulta, quindi, una microstruttura a grani di dimensioni diverse. La dimensione dei grani dopo la cristallizzazione può essere controllata manipolando la temperatura di ricottura che si rivela determinante al fine di ottenere una struttura bimodale caratterizzata dalla coesistenza di grani di piccole e medie dimensioni, come si può osservare da Figura 2.47 (C. Ye, 2011).

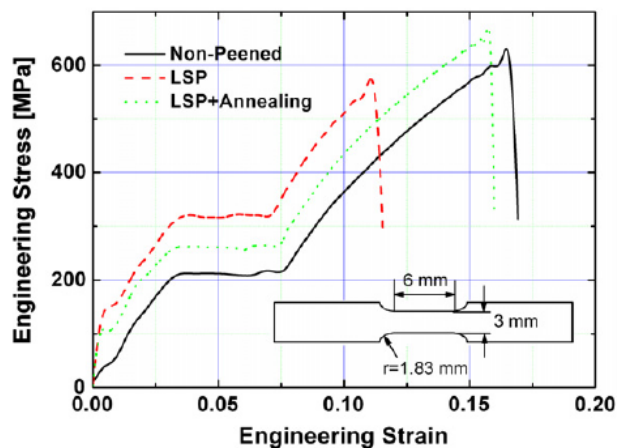


Figura 2.47 Curve sforzo-deformazione su provini non-peened, LSP e LSP+Ricottura (C. Ye, 2011)

Il plasma generato dall'impulso laser può essere impiegato anche per imprimere delle micro-incisioni sulla superficie della lega NiTi attraverso una maschera preformata. È il caso del processo detto *Laser Shock Assisted Direct Imprinting* (LSADI).

I metodi di impressione convenzionali (*nanoimprint lithography*, *step* e *flash imprint lithography*, e *laser assisted nanoimprint lithography*) possono essere applicati su materiali polimerici, ma non metallici particolarmente duri, se non utilizzando complessi stampi acuminati. La superficie del NiTi viene spalmata con un sottile strato di grafite con lo scopo di prevenire la fusione del campione attraverso l'impulso laser. Sulla superficie viene posata una

maschera in rame che agisce sia da materiale ablativo che da punzone. Sopra la griglia di rame si posiziona una lastra di vetro BK7 allo scopo di contenere il plasma generato dall'impulso laser. LO schema della lavorazione è illustrato in Figura 2.48.

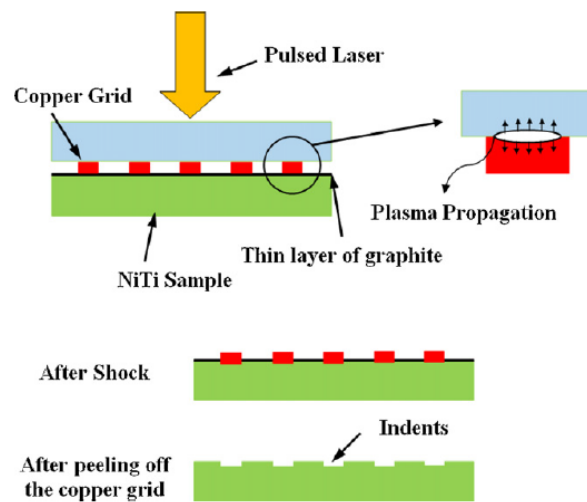


Figura 2.48 Rappresentazione schematica del processo LSAID (C. Ye, 2011)

Durante il processo LSAID un singolo impulso laser (5ns) ad alta intensità ($0,3\text{GW}/\text{cm}^2$) colpisce la griglia di rame passando attraverso il vetro. In un breve istante di tempo la faccia superiore della maschera di rame viene ionizzata generando del plasma. L'espansione del plasma proietta la griglia di rame contro la superficie del campione in NiTi, imprimendone la forma per deformazione plastica. In seguito alla pulitura del campione, si può osservare la superficie metallica intagliata (vedi Figura 2.49). Per testare l'effetto di memoria di forma dell'impronta, il campione viene riscaldato sopra A_f per garantire la completa trasformazione austenitica e successivamente raffreddato sotto M_f per avere una struttura completamente martensitica.

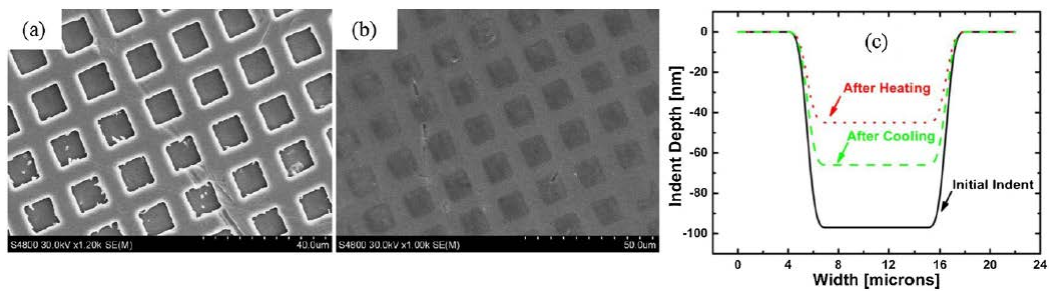


Figura 2.49 (a) immagine SEM della griglia utilizzata come sagoma, (b) immagine SEM dei solchi tracciati col processo LSAID, (c) media della profondità dei solchi lasciati con l'incisione, dopo il riscaldamento e dopo il raffreddamento (C. Ye, 2011)

Con il processo descritto, tramite una singola impressione isoterma è possibile impartire allo SMA un effetto *Two Way Shape Memory Alloy* (TWSMA) che normalmente richiederebbe un processo termomeccanico di *training*.

Il meccanismo responsabile dell'effetto è la creazione di uno stato di sforzo anisotropo attorno alle dislocazioni introdotte con la deformazione plastica. Il processo LSAID conferisce, quindi, la possibilità di poter controllare termicamente la superficie lavorata e quindi passare da una faccia piana ad una "ondulata" variando la temperatura (C.Ye, 2012).

Capitolo 3

3 Obiettivi

Con il presente lavoro si vuole sperimentare l'impiego della tecnologia laser come alternativa ai metodi convenzionali per effettuare trattamenti termici di *shape setting* su fili sottili di NiTi a memoria di forma.

Il vincolo principale nel campo della micro-attuazione è quello di contenere al massimo le dimensioni dei dispositivi lavorando tipicamente con fili sottili a memoria di forma, di limitata lunghezza e con diametri contenuti (anche al di sotto dei 100 μ m) per garantire risposte temporali ragionevoli. Si opererà pertanto su campioni opportunamente preparati allo scopo di rispettare tali parametri geometrici.

Nel corso della sperimentazione si utilizzerà un materiale a memoria di forma di derivazione commerciale.

Un primo obiettivo del lavoro è quello di valutare l'efficacia di un trattamento laser di *shape setting* su fili sottili di NiTi SMA. La tecnologia laser è in grado di effettuare trattamenti con densità di potenza elevati, che garantiscono velocità di raffreddamento elevate. Diventa fondamentale identificare una zona nel piano potenza laser- velocità di scansione dove il processo laser sia in grado di indurre la trasformazione di fase martensitica, necessaria per effettuare lo *shape setting* del materiale SMA.

Successivamente, un secondo obiettivo del lavoro è quello di valutare le prestazioni funzionali dei fili trattati laser secondo una serie di tecniche di caratterizzazione, quali misure calorimetriche, prove di trazione, misure di recupero di deformazione e prove di fatica al ciclaggio. Viene richiesto dunque correlare i parametri di trattamento laser alle prestazioni del filo. Questo passaggio viene considerato fondamentale per poter comprendere i fenomeni fisici alla base del processo laser e per identificare una condizione di ottimo.

Un ulteriore obiettivo del lavoro è quello di proporre un confronto tra i risultati ottenuti con il trattamento laser e due condizioni di riferimento, quali il filo nella condizione di vendita, pronto per essere impiegato, ed il medesimo filo trattato termicamente in modo convenzionale in forno.

Capitolo 4

4 Definizione dei materiali, dei processi e dei metodi

4.1 Materiale

Flexinol® (*Muscle Wires*®) è il nome commerciale associato ai fili metallici a memoria di forma costituiti da una lega in Nichel e Titanio che si contraggono come muscoli quando percorsi da corrente elettrica. La casa produttrice statunitense (*Dynalloy Inc.*) propone due tipologie di fili attivati a due livelli di temperatura differenti: High Temperature (HT) che viene attivato a 90°C e Low Temperature (LT) che si attiva invece a 70°C. I fili Flexinol sono disponibili in una gamma di diametri che va dal sottilissimo 0,25µm al più robusto 375µm in grado di sollevare due chilogrammi di peso.

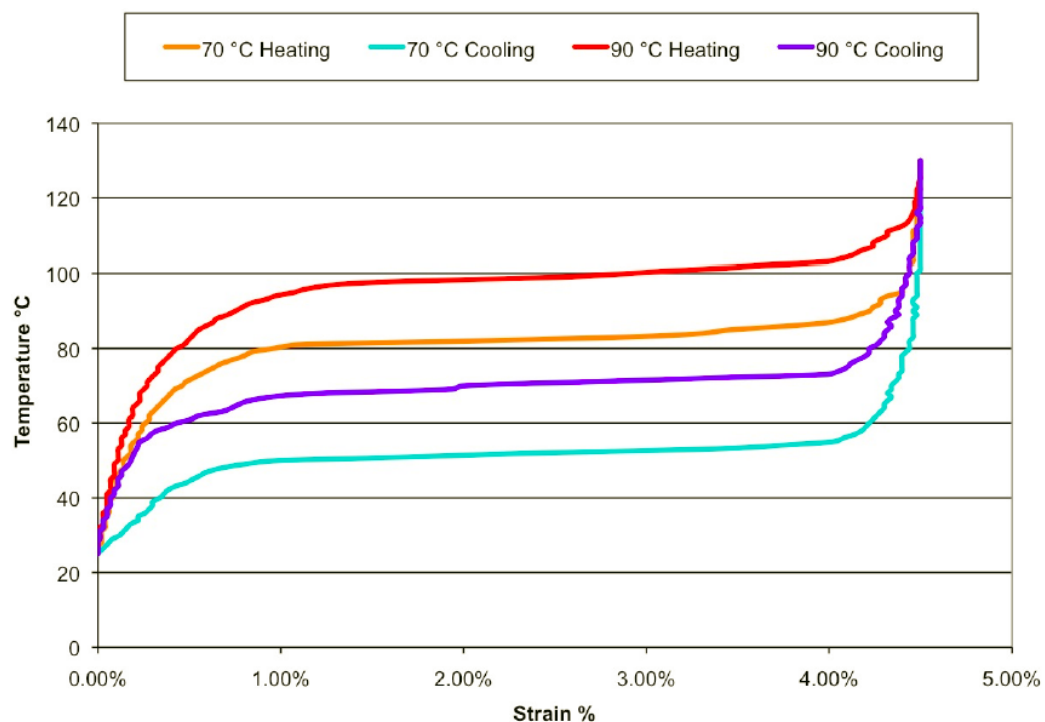


Figura 4.1 Andamento Temperatura - deformazione a 172 MPa per fili Flexinol di tipo: LT ($A_s = 70\text{ }^\circ\text{C}$), HT ($A_s = 90\text{ }^\circ\text{C}$) (dynalloy.com)

In questo lavoro di tesi sarà impiegato il filo Flexinol di tipo LT (70°C) di diametro pari a 150µm la cui risposta calorimetrica nella condizione definita "as received" è riportata in Figura 4.2. Dal termogramma si osserva che, a temperatura ambiente, la struttura del filo corrisponde a quella martensitica (fase M). Di seguito si riporta in Figura 4.1 la curva caratteristica del comportamento termomeccanico del materiale fornito dalla casa produttrice.

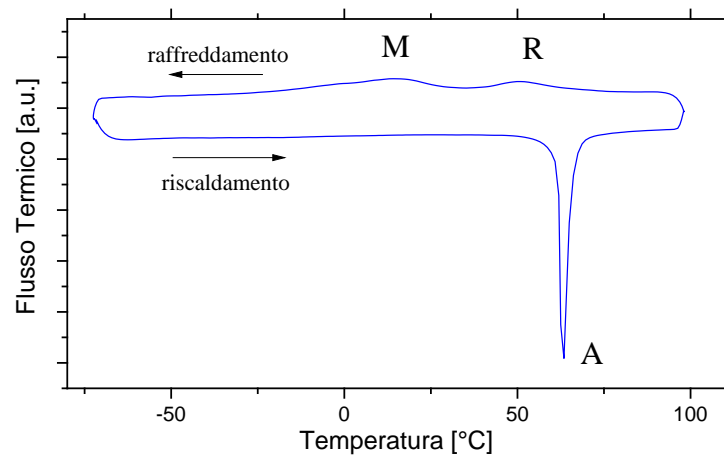


Figura 4.2 Analisi calorimetrica DSC su campione di filo Flexinol LT (d=150µm)

Tale filo, per essere sottoposto ai trattamenti termici di *shape setting*, è stato sottoposto a deformazione plastica a freddo (trafilatura) allo scopo di imporre uno stato di incrudimento sufficiente ad eliminare la trasformazione martensitica.

4.2 Processi Tecnologici

In questo paragrafo sono illustrati i processi che sono stati impiegati per la preparazione del materiale, per renderlo idoneo ai trattamenti termici, e quelli che invece sono stati impiegati per effettuare il processo di *shape setting* sia in forno che con fascio laser.

4.2.1 Trafilatura

L'operazione di trafilatura (deformazione plastica a freddo) serve a creare una condizione di incrudimento nel materiale SMA tale da inibire la trasformazione di fase martensitica e dunque l'effetto di memoria di forma. A tale scopo, sono stati valutati due livelli di incrudimento, definiti come variazione percentuale della sezione trasversale del filo:

- ✓ Incrudimento del 25%, a cui corrisponde una riduzione del diametro del filo da 150 μm a 130 μm ;
- ✓ Incrudimento del 52%, a cui corrisponde una riduzione del diametro del filo da 130 μm a 90 μm .

Operazione e Stato del Materiale	Valore Numerico
ϕ Iniziale [μm]	150
Area Iniziale [μm^2]	17671,46
Tr.Th. 550°C per 5 min., Raffreddamento in Acqua	✓
Trafilatura $\phi_{\text{iniz.}}$ 150 μm \rightarrow $\phi_{\text{fin.}}$ 130 μm	✓
Area (ϕ 130 μm) [μm^2]	13273,23
Rapporto di riduzione su Area [%]	25%
Tr.Th. 550°C per 5 min., Raffreddamento in Acqua	✓
Trafilatura $\phi_{\text{iniz.}}$ 130 μm \rightarrow $\phi_{\text{fin.}}$ 110 μm	✓
Trafilatura $\phi_{\text{iniz.}}$ 110 μm \rightarrow $\phi_{\text{fin.}}$ 100 μm	✓
Trafilatura $\phi_{\text{iniz.}}$ 100 μm \rightarrow $\phi_{\text{fin.}}$ 90 μm	✓
ϕ Finale [μm]	90
Area Finale (ϕ 90 μm) [μm^2]	6361,73
Rapporto di riduzione finale su Area [%]	52%
Rapporto di riduzione finale su Diametro [%]	31%

Tabella 4-1 Sequenza delle operazioni richieste con la trafilatura del filo Flexinol ai due livelli di incrudimento

In Tabella 4-1 è riportata la procedura di trafilatura per garantire i due livelli di incrudimento. Durante la trafilatura del filo a cui corrisponde il secondo valore di incrudimento, si è reso necessario interporre un trattamento termico di ricottura (550°C per 5 minuti con successivo raffreddamento veloce in acqua, mantenuta a circa 25°C), prima del rapporto di deformazione finale. Questo trattamento ha il compito di rilassare le tensioni interne indotte dalla deformazione a freddo.

A causa della limitata lunghezza di filo richiesta nei processi successivi, l'operazione di trafilatura è stata eseguita manualmente, utilizzando le filiere mostrate in Figura 4.3.



Figura 4.3 Serie di filiere impiegate per ridurre la sezione del filo con sequenza di diametri: 130 μ m, 110 μ m, 100 μ m, 90 μ m

Il passaggio del filo da una parte all'altra della filiera è problematico soprattutto nella fase iniziale a causa del diametro del foro della filiera che è inferiore alla dimensione del filo. Il campione viene pertanto sottoposto ad una riduzione di diametro tramite un processo elettrochimico con una soluzione per bagno di elettrolucidatura (10% acido perclorico - HClO_4 , 90% butossietanolo - $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$). Viene così consentito l'invito del filo attraverso il foro e la trafilatura per tutta la sua lunghezza.

4.2.2 Trattamento Termico Convenzionale

Il trattamento termico convenzionale è stato eseguito in un forno a muffola (vedi Figura 4.4) presso i laboratori del CNR IENI di Lecco.



Figura 4.4 Forno a muffola utilizzato per eseguire il trattamento termico convenzionale

Sono stati proposti trattamenti termici di *shape setting* in quattro condizioni, al variare della temperatura e della durata, riportati in Tabella 4-2.

Temperatura T [°C]	Tempo t [min]	Mantenimento/ Raffreddamento
400	2	aria
400	15	aria
450	2	aria
450	15	aria

Tabella 4-2 Modalità del trattamento termico convenzionale di confronto su campione di Nitinol: *Cold Worked* $\phi = 90 \mu\text{m}$, Riduzione Area R = 52%, decapato

Ogni trattamento è stato eseguito in aria e concluso con un raffreddamento sempre in aria calma, a temperatura di circa 25°C. Inoltre, i trattamenti sono stati effettuati facendo attenzione a mantenere il filo in posizione rettilinea (confinato all'interno di una fiala di quarzo a parete sottile), al fine di evitare il suo attorcigliamento.

Il trattamento termico convenzionale in forno è stato utilizzato come riferimento da confrontare al trattamento termico laser, anch'esso avvenuto completamente in aria. Sono state quindi proposte, in prima approssimazione e per il trattamento convenzionale, condizioni simili a quelle effettuate sul materiale trattato a laser (i cui parametri saranno definiti nel paragrafo successivo).

Il trattamento termico a 2 minuti vuole intendersi come un tentativo di replica della breve durata del trattamento laser, mentre quello a 15 minuti per garantire un trattamento termico di sicuro successo in termini di completa trasformazione della struttura del materiale.

4.2.3 Decapaggio

Il decapaggio (*pickling*) è un trattamento chimico eseguito per rimuovere lo strato di ossido superficiale, ed altre sostanze contaminanti, dalla superficie del materiale metallico. Nel caso in esame, lo strato di ossido superficiale, attribuisce una colorazione scura al filo SMA modificandone il coefficiente di assorbimento da parte del fascio laser durante il processo di trattamento termico. Questo passaggio di pulizia della superficie del filo è stato ritenuto essere fondamentale, prima di effettuare il trattamento laser, per garantire la realizzazione della modifica microstrutturale in modo uniforme e ripetibile. Al contrario, in funzione della colorazione e della distribuzione degli ossidi sulla superficie del filo, il coefficiente di assorbimento sarebbe stato variato e con esso anche la potenza trasmessa al filo. Questo avrebbe inficiato, ovviamente, la significatività del piano sperimentale proposto in questo lavoro.

A tale scopo l'operazione viene eseguita immergendo per alcuni istanti i campioni da trattare termicamente in una soluzione di decapaggio (50% acqua - H₂O, 40% acido nitrico - HNO₃, 10% acido fluoridrico - HF). Data l'aggressività dell'azione chimica e le ridotte dimensioni dei fili metallici, è importante non far permanere in soluzione i campioni per un tempo prolungato superiore al necessario. Questo provocherebbe infatti una riduzione eccessiva dello strato superficiale del filo, riducendone significativamente il diametro. In Figura 4.5 si mostrano le immagini rappresentative della superficie del filo prima e dopo il decapaggio chimico.

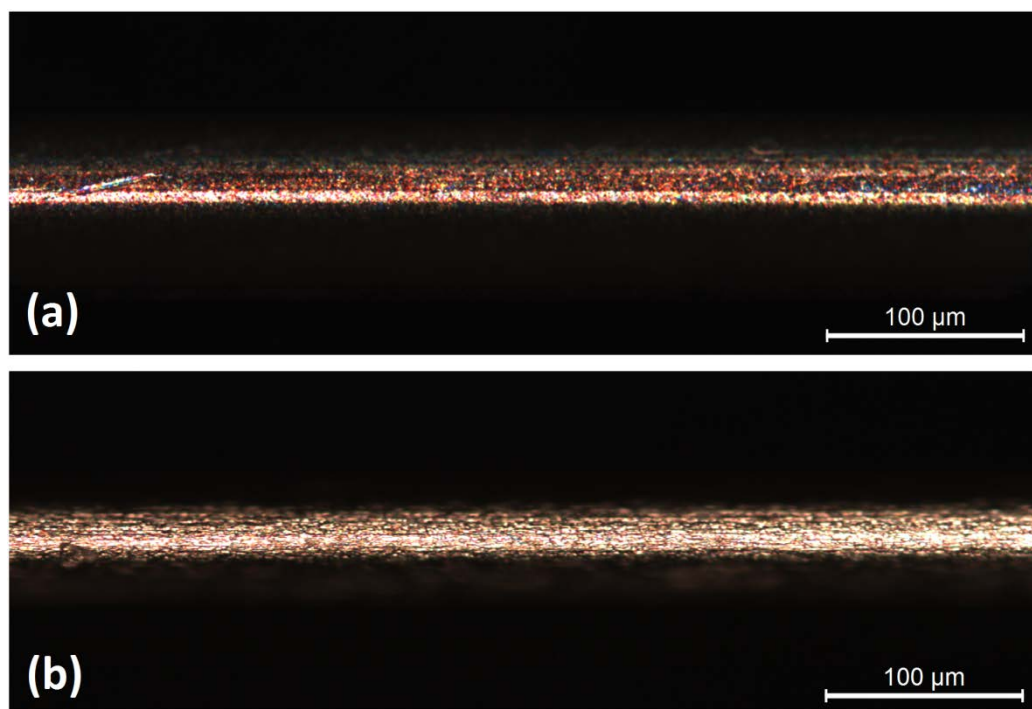


Figura 4.5 Ingrandimento al microscopio ottico del campione di filo NiTi incrudito $\phi = 90 \mu\text{m}$, prima (a) e dopo decapaggio (b)

Il trattamento chimico, oltre a rimuovere lo strato di ossido superficiale e quindi a cambiare la colorazione del campione, rimuove anche le striature lasciate dall'operazione di trafilatura rendendo la superficie più uniforme sia dal punto di vista ottico sia dal punto di vista microgeometrico.

4.2.4 Sistema Laser per Trattamento Termico

Il sistema laser impiegato per il trattamento termico non convenzionale è costituito da una sorgente laser ad Itterbio in fibra (IPG Photonics – modello YLR-300/3000-QCW-MM-AC-Y12), mostrata in Figura 4.6, che può operare distintamente nelle due modalità: continua (Potenza Massima: 300W) e pulsata (Potenza di Picco: 3000W) con una lunghezza d'onda $\lambda=1070\text{nm}$. La sorgente è caratterizzata da una fibra di trasporto di diametro del *core* pari a 50 μm .



Figura 4.6 Sorgente Laser IPG Photonics - YLR-300/3000-QCW-MM-AC-Y12

Il raggio laser in uscita dalla sorgente viene collimato e focalizzato sull'area di processo attraverso una testa di lavoro (Laser Mech - Fiber Mini™, Figura 4.8) con un rapporto di ingrandimento, ovvero tra la distanza di focalizzazione e la distanza di collimazione, pari a 2. La lunghezza di collimazione è di 75mm mentre quella di focalizzazione è di 150mm.

In Figura 4.7 è stato schematizzato il cammino ottico del fascio laser, considerando gli elementi ottici appena descritti mentre le principali caratteristiche ottiche ed energetiche del fascio laser sono state riassunte in Tabella 4-3.

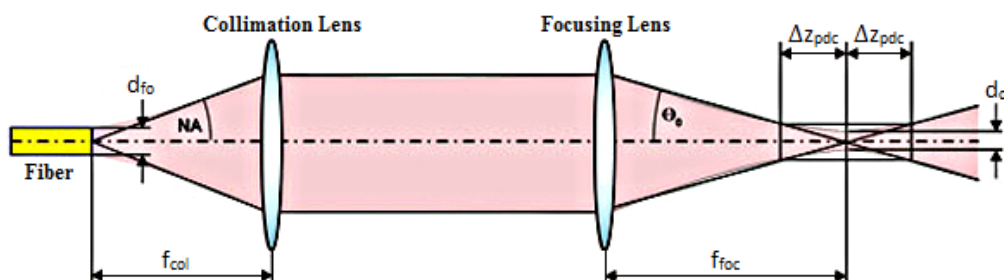


Figura 4.7 Rappresentazione del fascio laser in uscita dalla fibra ottica e attraverso il gruppo ottico nella testa di lavoro

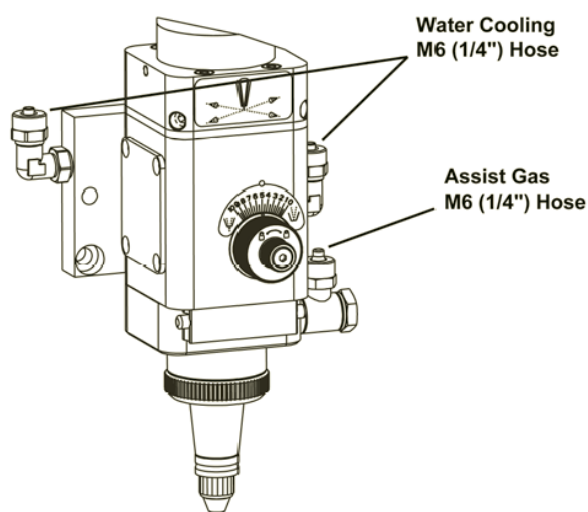


Figura 4.8 Schema della testa di taglio (Laser Mech - Fiber Mini™)

Parametro	Descrizione	Valore Numerico
λ [nm]	Lunghezza d'Onda di Emissione	1070
d_{fo} [μm]	Diametro Interno Fibra	50
BPP	Beam Product Parameter	1,70
M^2	Fattore di Qualità del Fascio	4,99
f_{col} [mm]	Lunghezza di Collimazione	75
f_{roc} [mm]	Lunghezza Focale	150
d_o [mm]	Diametro del Fuoco	0,10
θ [rad]	Angolo di Divergenza	1,36E-02
Δz_{pdc} [mm]	Profondità di Campo	7,34
P_{CW} [W]	Potenza Massima (Mod. Continua)	300

Tabella 4-3 Parametri tecnici del sistema laser: sorgente, sistema di trasporto e di focalizzazione

Si riporta di seguito la modalità con cui sono stati ricavati i parametri di Tabella 4-3 partendo dai dati forniti dalla scheda tecnica del sistema laser.

Il parametro M^2 viene utilizzato per definire la qualità del raggio laser e quantifica il grado di variazione del raggio attuale dal raggio ideale con

distribuzione gaussiana ($M^2=1$). Più alto è il suo valore, minore è la qualità del fascio laser.

$$M^2 = BPP \frac{\pi}{\lambda}$$

La dimensione del raggio laser a fuoco è data dal prodotto del diametro interno della fibra ottica per il rapporto tra la distanza focale e quella di collimazione.

$$d_0 = \frac{f_f}{f_{col}} d_{fo}$$

L'angolo di divergenza del fascio è in funzione della lunghezza d'onda ed il diametro del fuoco, secondo l'espressione:

$$\theta = \frac{4\lambda}{\pi d_0}$$

La profondità di campo indica la distanza lungo l'asse di propagazione del fascio in cui la dimensione del fuoco aumenta del 40% e quindi la lunghezza entro la quale la larghezza del fascio può essere considerata uniforme. Si può considerare ancora come la regione al di fuori della quale la potenza del raggio è inferiore alla metà di quella in corrispondenza della distanza focale.

$$\Delta z_{pdc} = \sqrt{h^2 - 1} \frac{d_0^2}{k \lambda} \sim \frac{d_0^2}{k \lambda}$$

Di seguito, si riporta la forma della caustica, caratteristica del fascio laser, in uscita dalla lente di focalizzazione ed il corrispondente andamento del valore della sua irradiazione (potenza per unità di superficie) al variare della distanza dalla posizione focale, rispettivamente in Figura 4.9 e Figura 4.10.

La forma della caustica viene ricavata calcolando la dimensione del fascio al variare della distanza dalla posizione focale, in funzione della dimensione del fuoco e del valore di divergenza del raggio.

$$d^2(z) = d_0^2 + (z - z_0)^2 \theta^2$$

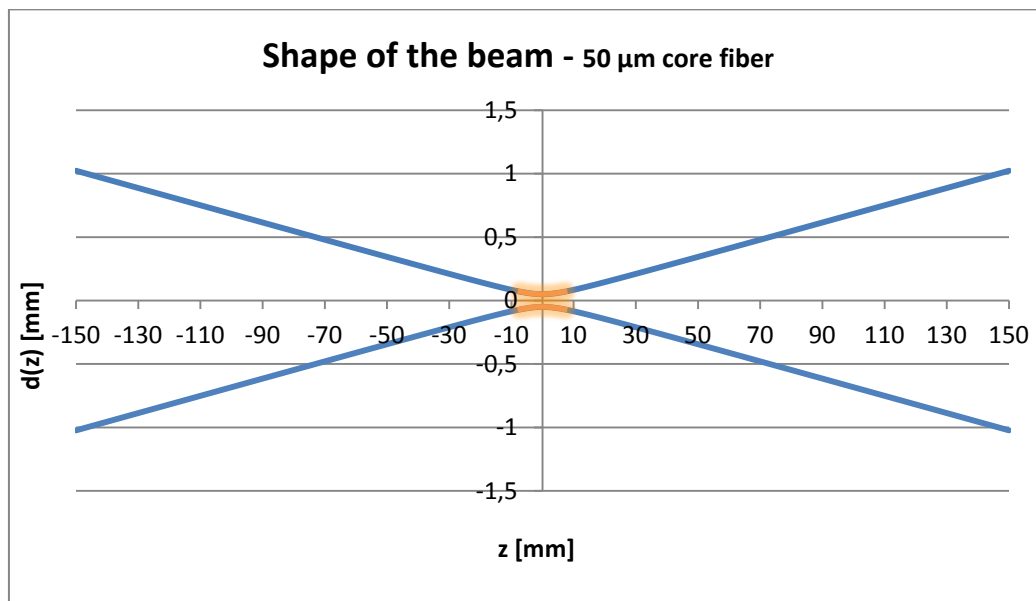


Figura 4.9 Caustica del fascio laser oltre la lente di focalizzazione e rappresentazione della profondità di campo (arancione)

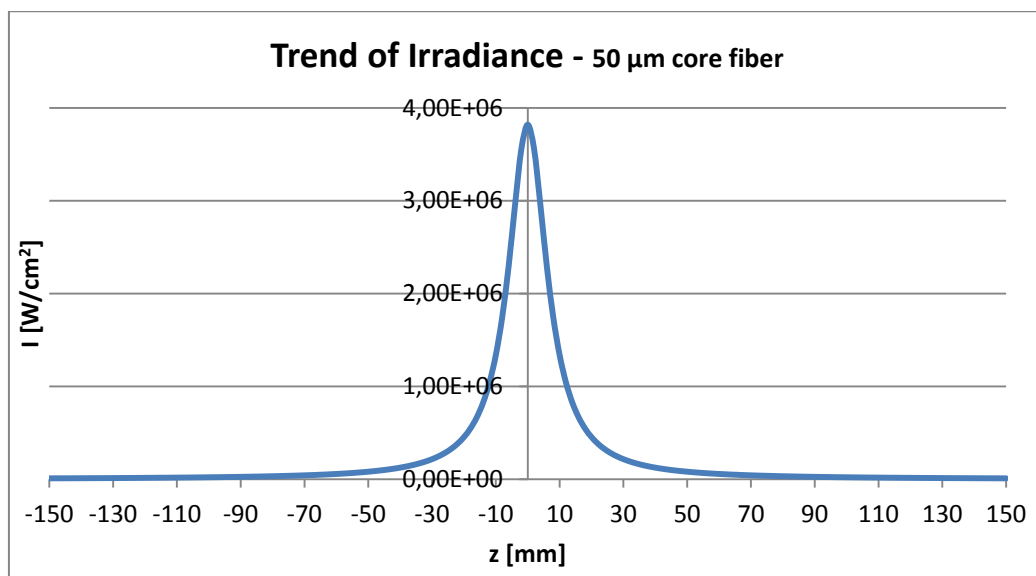


Figura 4.10 Andamento del valore di Irradiazione del fascio laser in funzione della distanza dalla posizione focale

Tramite il pannello di controllo della sorgente laser è possibile impostare il valore di potenza erogata in termini percentuali. La curva di taratura tra la percentuale e l'effettiva potenza erogata è mostrata in Figura 4.11.

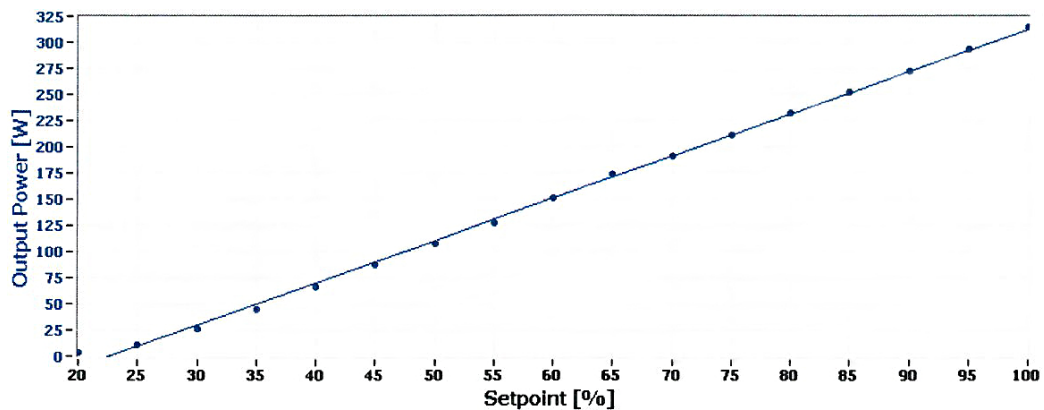


Figura 4.11 Curva di calibrazione: potenza laser in uscita rispetto al valore in percentuale impostato sulla sorgente laser

Infine, lo spostamento relativo tra il campione (mobile) ed il fascio laser (fisso) avviene attraverso una movimentazione a due assi motorizzati x-y (Aerotech - PRO165LM), su cui è montato il sistema tavola-portapezzo (vedi Figura 4.12). La movimentazione è interfacciata ad un PC e governata attraverso uno specifico software di programmazione compatibile con linguaggio ISO.



Figura 4.12 Movimentazione x-y della tavola portapezzo (Aerotech - PRO165LM)

In realtà, per completare i gradi di libertà necessari per la gestione dello spazio tridimensionale della posizione del fascio laser rispetto ad una superficie generica da lavorare, sono state previste anche due slitte manuali, posizionate per gestire spostamenti lungo l'asse verticale (asse z). La prima è caratterizzata da una risoluzione del millimetro per spostamenti ampi ed un'altra con risoluzione micrometrica per posizionamenti fini durante la messa a fuoco del fascio laser. In particolare, la slitta "grossolana" ha il compito di spostare la testa da taglio mentre quella per spostamenti precisi controlla la posizione del campione da trattare. La Figura 4.13.a mostra un'immagine del sistema laser

completo, chiuso all'interno di una struttura metallica per isolare l'ambiente di lavoro nel corso della lavorazione laser. In Figura 4.13.b si illustra il sistema comprensivo della movimentazione 2D Aerotech, le due slitte manuali e la testa da taglio, mentre in Figura 4.13.c si mostra la slitta micrometrica.

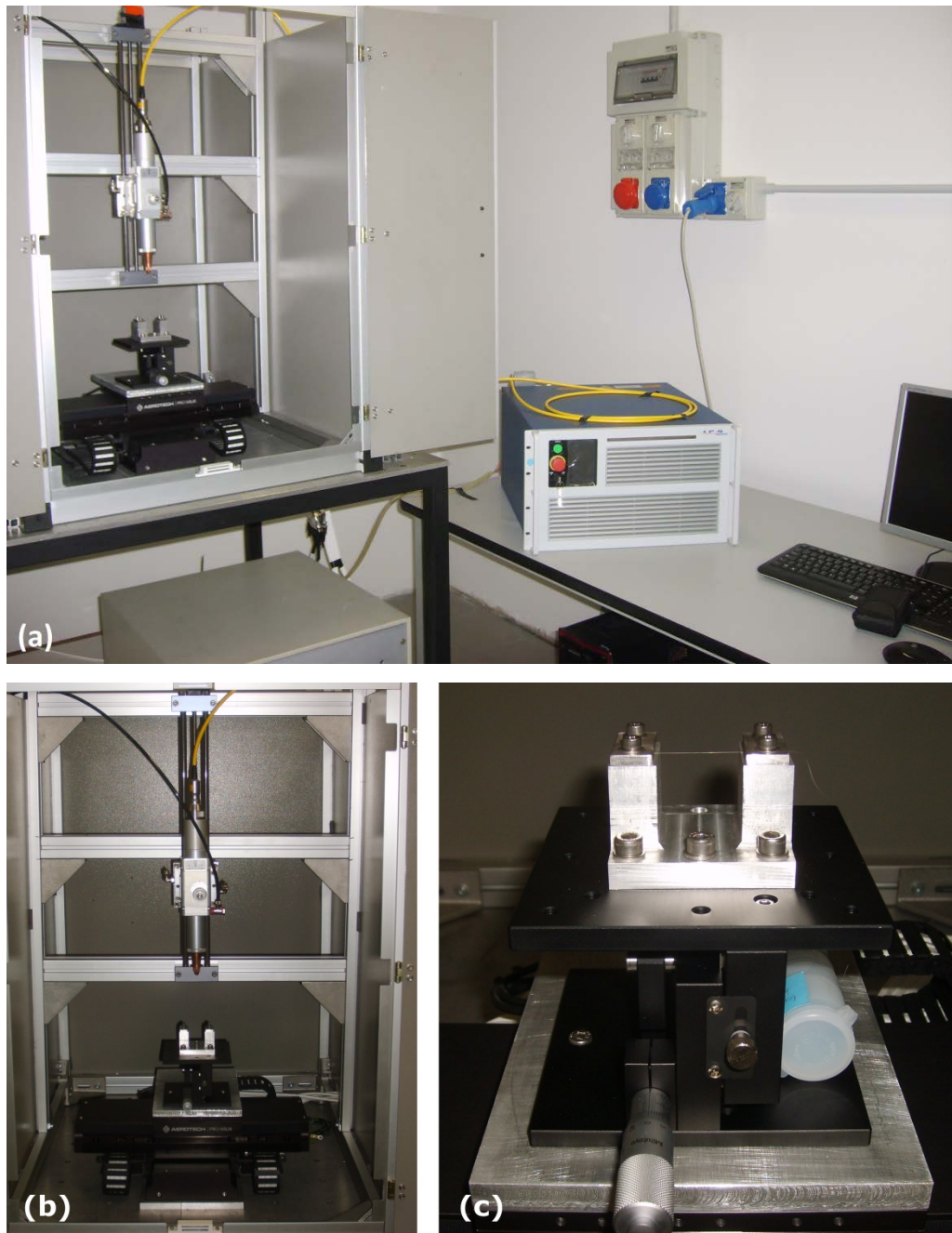


Figura 4.13 Sistema laser completo (a) e due ingrandimenti della zona di lavoro (b-c)

4.2.5 Definizione degli Esperimenti: trattamento termico laser

Il processo innovativo di *shape setting* mediante fascio laser è stato studiato su filo NiTi da $90\mu\text{m}$ di diametro nello stato incrudito. Il processo è stato eseguito secondo lo schema di Figura 4.14 su spezzoni di filo di lunghezza paria a circa 25mm, posizionati in modo tale che il filo fosse centrato rispetto alla posizione centrale del fascio laser.

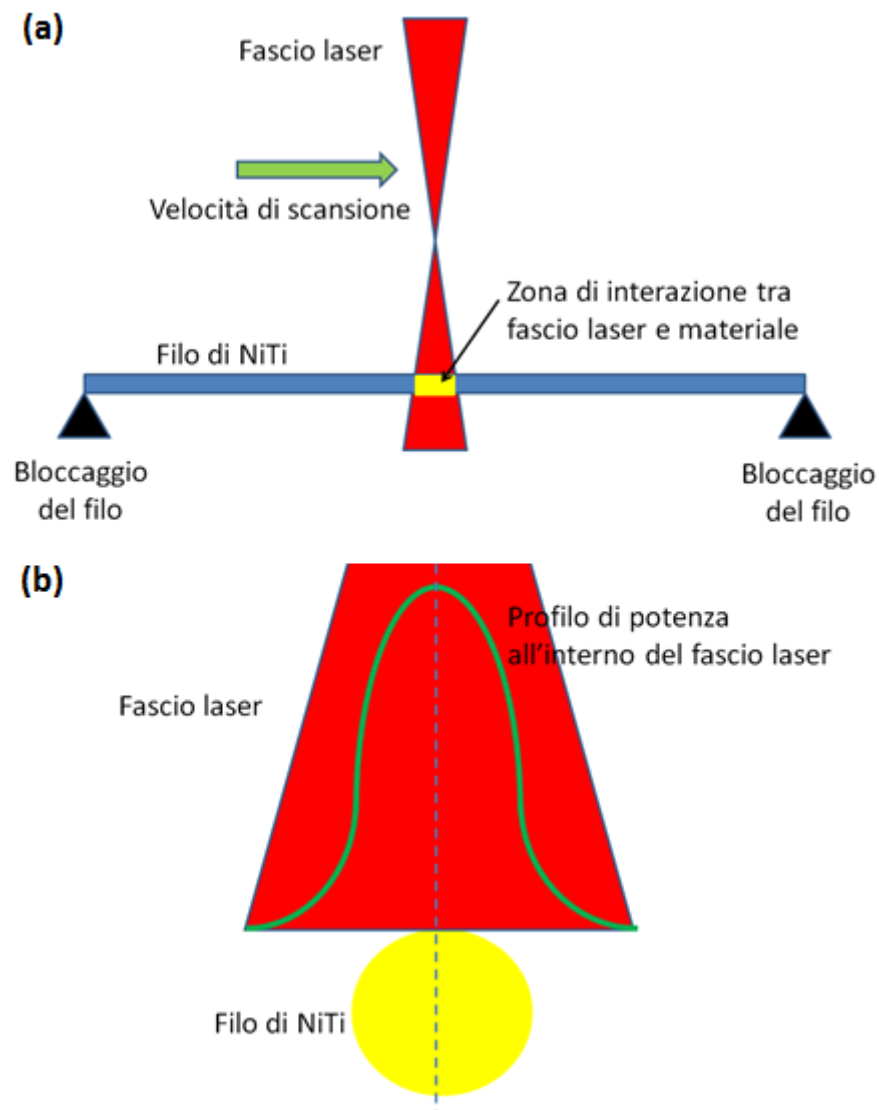


Figura 4.14 Schema del trattamento termico laser: vista longitudinale (a) e vista trasversale (b)

Il trattamento laser è stato effettuato mantenendo il filo in posizione rettilinea tramite due afferraggi laterali, evitando quindi che il filo stesso potesse muoversi durante il processo. Questo aspetto è fondamentale in quanto, se il filo si spostasse dalla sua posizione iniziale, si avrebbero zone trattate diversamente. Nel caso in cui il filo si spostasse solo nel piano xy, porzioni di filo allontanate dal centro del fascio laser riceverebbero intensità differenti (vedi distribuzione gaussiana del fascio laser mostrata in Figura 4.14.b). Al contrario, nel caso in cui il filo si spostasse anche lungo l'asse z, porzioni di filo allontanate dalla distanza focale prefissata riceverebbero densità di potenza diverse, secondo la caustica precedentemente riportata.

Il sistema di bloccaggio, progettato e realizzato ad hoc per questa applicazione, prevede la possibilità di vincolare il filo alle due estremità mediante due piastrine, avvitate sulla parte di sistema sottostante. Il materiale utilizzato per realizzare questo sistema è lega di Alluminio, in quanto facile da lavorare per asportazione di truciolo. L'immagine di tale sistema di bloccaggio è mostrata in Figura 4.15, dove si riconosce il filo, posizionato in direzione orizzontale, ed il puntatore rosso del fascio laser.

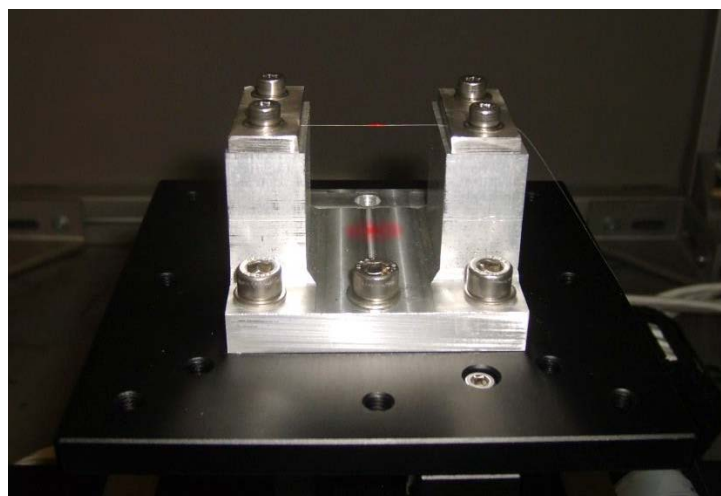


Figura 4.15 Sistema di bloccaggio del filo durante un trattamento termico laser

Nel corso di questa tesi, è stato deciso di prendere in esame due tra i parametri laser principali: la potenza del fascio laser e la velocità di scansione.

A seguito di prove preliminari, è stata definita una zona di fattibilità, entro la quale fosse possibile indurre la trasformazione di fase del filo NiTi. Per ciascun valore di velocità investigato, è stata fatta variare la potenza del fascio laser da un valore minimo, che inducesse una modifica della risposta calorimetrica della

lega NiTi, ad un valore massimo oltre il quale si ottenesse la fusione del filo stesso. In Tabella 4-4 e Tabella 4-5 si riportano rispettivamente i parametri, variabili e fissi, ed i corrispondenti valori assunti nel corso della campagna sperimentale. Sono stati proposti 3 livelli della velocità di scansione (45, 50 e 55 mm/s) e livelli della potenza del fascio laser di numerosità variabile, in funzione della rapidità con cui il filo fosse portato a fusione. Per quanto riguarda i livelli sulla potenza, il passo di discretizzazione dell'intervallo investigato è stato fissato pari a 2.5%. Poiché è stato scelto di lavorare sul parametro percentuale della potenza, in Tabella 4-4 sono stati riportati i valori corrispondenti della potenza del fascio laser, espressa in W, determinata dalla curva di taratura mostrata in Figura 4.11.

Inoltre, dalla Tabella 4-4 si può osservare che è stata proposta una sperimentazione basata su un piano fattoriale completo a due fattori (D.C. Montgomery, 2000). Infine, come prova aggiuntiva, è stato deciso di valutare l'effetto di due passate laser successive per il valore minimo della velocità di scansione.

v [mm/s]	# passate	Range di Potenza [%]	Range Potenza [W]
45	1	32,5 - 47,5	35 - 95
45	2	32,5 - 45	35 - 85
50	1	35 - 47,5	45 - 95
55	1	35 - 50	45 - 105

Tabella 4-4 Parametri di processo variabili durante la campagna di trattamento termico laser

Parametro	Descrizione	Valore Numerico
z_0 [mm]	Distanza Focale	150
z [mm]	Defocalizzazione	97
$d(z)$ [mm]	Dimetro Raggio Defocalizzato	1,33

Tabella 4-5 Parametri di processo fissi durante la campagna di trattamento termico laser

Il trattamento termico è stato effettuato utilizzando la sorgente laser in modalità continua (*Continuous Wave* - CW) ad una distanza di lavoro tale da ottenere un'impronta del fascio laser defocalizzata sul filo. In questo modo, oltre all'aspetto pratico di avere un'impronta del fascio sul filo, che permetta

un centraggio ripetibile, è stato possibile garantire un'escursione del fattore potenza ragionevole per applicare un piano fattoriale con numero di livelli accettabile. In tal modo è stata sfruttata la parte centrale del fascio laser, dove è possibile in prima approssimazione ipotizzare di avere una densità di potenza uniforme (vedi parte centrale dell'immagine di Figura 4.14.b).

Per le ragioni evidenziate in precedenza, e quindi per ottenere una traccia ragionevolmente defocalizzata, si è scelto di operare ad una distanza dalla posizione di fuoco del fascio laser pari a 97mm. Il trattamento laser è stato eseguito in assenza di gas di assistenza, quindi in aria libera. Come comunemente proposto per i trattamenti termici laser (J.F. Ready, 2001), non è richiesto alcun mezzo di raffreddamento; tale aspetto è sicuramente da considerare come vantaggio di tale tecnologia.

4.4 Analisi Calorimetrica

La calorimetria differenziale a scansione (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) è la principale tecnica di analisi termica utilizzata nella caratterizzazione di varie tipologie di materiali tra cui metalli, polimeri e materiali ceramici. L'analisi si basa sulla quantificazione della temperatura e del flusso di calore, assorbito o ceduto, associati al passaggio di fase o a reazioni chimiche che avvengono all'interno del materiale.

La prova viene condotta sottoponendo il campione a uno o più cicli termici imponendo una variazione controllata di temperatura e misurando l'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura stessa. Il sistema che consente di effettuare tale misurazione è basato sulla rilevazione della differenza tra flussi termici che interessano il campione in esame e quello di riferimento, contemporaneamente soggetti al ciclo termico impostato. Riferimento e campione consistono in due piccoli contenitori, vuoto nel primo caso e con pochi milligrammi di materiale da analizzare nel secondo. Lo schema del sistema di misura è riportato in Figura 4.16.

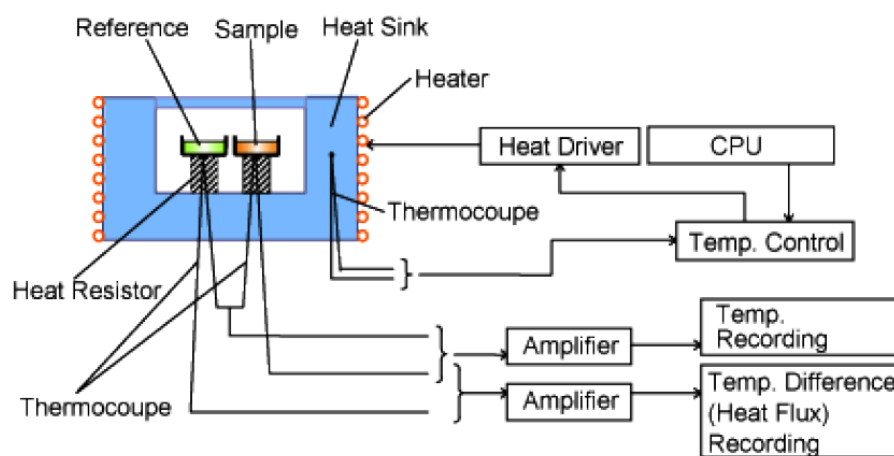


Figura 4.16 Schema rappresentativo della camera di analisi DSC (hitachi-hittec-science.com)

Come riportato nello schema di Figura 4.16, la camera di misura della macchina ospita due alloggiamenti per il campione e per il riferimento collegati rispettivamente a due termocouple per la misurazione della temperatura e del flusso di calore. Quando nel campione è in atto una trasformazione di fase o una reazione chimica, il calore fornito dal sistema viene assorbito in modo differente dai due elementi. Il calore latente contribuisce al cambiamento di fase nel campione, mentre il calore sensibile è responsabile dell'incremento di

temperatura nel riferimento. Tra i due elementi si instaura così un gradiente di temperatura, indice della differenza di flusso termico. Quest'ultimo è il dato utile e viene diagrammato in funzione della temperatura fornendo una misura del calore assorbito o ceduto dal materiale durante il ciclo termico (vedi Figura 4.17).

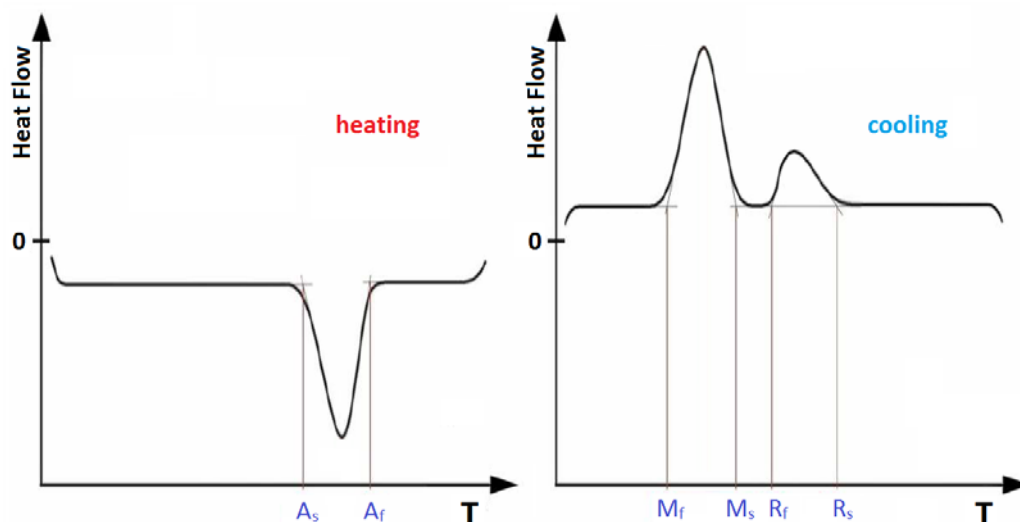


Figura 4.17 Diagramma DSC durante le fasi di riscaldamento e raffreddamento per una generica lega a memoria di forma

Durante la fase di riscaldamento di una generica lega a memoria di forma, il diagramma mostra un picco endotermico relativo alla transizione dalla fase martensitica a quella austenitica. Con il seguente raffreddamento, la transizione dalla fase austenitica a quella martensitica è individuata da un picco esotermico e talvolta viene accompagnata dalla fase R, identificata anch'essa dal rispettivo picco. Le temperature di inizio e fine trasformazione, le aree sottese dai picchi ed altri dati utili vengono stimati tramite appositi software di analisi. Essendo questo tipo di analisi un efficace strumento per testare il comportamento termico dei materiali a memoria di forma, ogni fase del processo è stata seguita in via preliminare da un'analisi di questo tipo. In questo modo si ottiene un'indicazione precisa sui risultati portati dal trattamento e sulle modalità con cui avanzare la sperimentazione.

In Figura 4.18 si mostra il sistema DSC (modello Q100 della TA Instruments) utilizzato per la caratterizzazione del materiale NiTi. Le caratteristiche principali di tale sistema sono riportate in Tabella 4-6.



Figura 4.18 Sistema DSC utilizzato: unità DSC-Q100 TA Instruments (sinistra) e Dewar LNCS per lo stoccaggio di Azoto (destra)

Range Temperatura con LNCS	-180 to 550 °C
Dimensione del Campione	0.5 to 100 mg (nominale)
Volume del Campione	10 mm ³ in contenitore ermetico
Contenitore per Campione	Vario tipo: Aperto o Ermetico
Gas Assistente	Raccomandato: Aria, Ar, He, N, O
Flusso di Gas	50 mL/min
Volume della Cella	3.4 mL

Tabella 4-6 Caratteristiche principali del sistema DSC (artisan.tg.com)

Le prove calorimetriche sono state eseguite su campioni di filo di massa pari a circa 1-2mg. L'intervallo di temperatura investigato è stato [-150°C; +150°C] con velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min.

A seguito di tali misure, è stato possibile misurare le temperature caratteristiche di trasformazione e le corrispondenti entalpie di trasformazione. Con questa caratterizzazione sono stati testati tutti i campioni realizzati nelle varie condizioni: filo da 150µm nella condizione *as received*, filo incrudito a 90µm, filo trattato termicamente in forno nelle 4 condizioni proposte, filo trattato termicamente laser nelle 18 condizioni di processo investigate.

4.5 Analisi Termomeccanica

A seguito dell'indagine calorimetrica, che consente di identificare l'intervallo di temperatura in cui il filo NiTi trasforma di fase, sono state proposte delle caratterizzazioni termo-meccaniche differenti, atte a valutare le prestazioni funzionali dei fili.

Nei paragrafi successivi si descriveranno i sistemi impiegati per test di tipo sforzo-deformazione, a differenti temperature, test di isteresi termica e test di fatica. Tali caratterizzazioni sono state eseguite sui fili nelle seguenti condizioni: filo incrudito, filo trattato termicamente in forno a 400°C per 15 minuti, fili trattati laser a velocità di scansione fissa pari al valore intermedio (50mm/s) al variare della potenza del fascio laser.

4.5.1 Caratterizzazione Sforzo-Deformazione

Per effettuare delle prove di sforzo-deformazione su fili sottili, è stato impiegato un sistema DMA (Dynamic Mechanical Analyzer, mod. Q800 della TA Instruments) in configurazione di trazione (vedi Figura 4.19). Lo schema di funzionamento del sistema è illustrato in Figura 4.20 mentre le caratteristiche principali sono riassunte in Tabella 4-7.

Il vantaggio di tale sistema è che dispone di una cella di carico da 18N e che è possibile controllare la temperatura della prova in un'ampio intervallo [-150°C; +600°C].



Figura 4.19 Sistema DMA utilizzato: unità DMA-Q800 TA Instruments (sinistra) e Dewar GCA per lo stoccaggio di Azoto (destra)

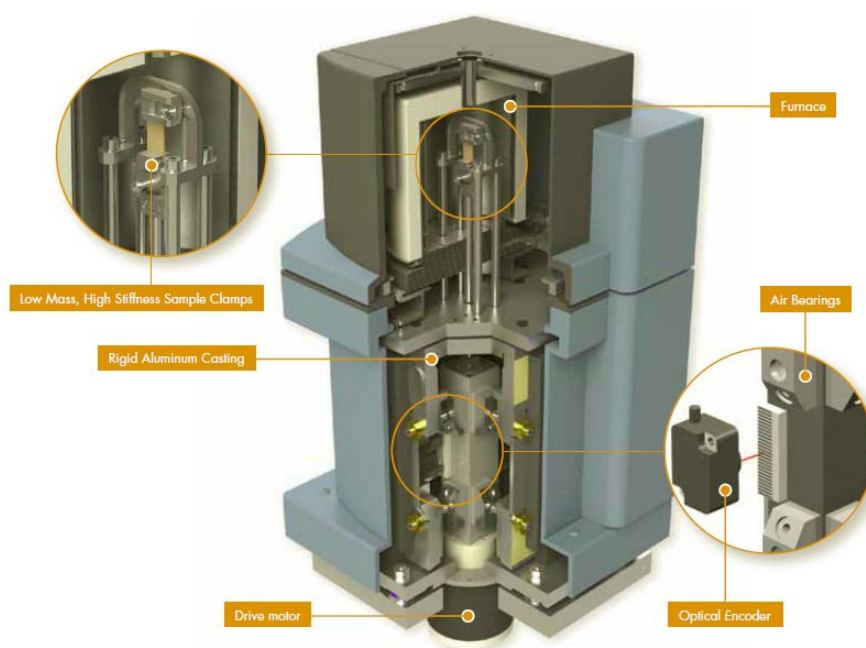


Figura 4.20 DMA-Q800 TA Instruments: schema di funzionamento

Forza Massima	18 N
Forza Minima	0.0001 N
Risoluzione Forza	0.00001 N
Risoluzione Allungamento	1 nm
Range Modulo	103 a 3x10 ¹² Pa
Precisione Modulo	± 1%
Tan Δ Sensitività	0.0001
Tan Δ Risoluzione	0.00001
Range Frequenza	0.01 to 200 Hz
Range Deformazione Dinamica Campione	± 0.5 to 10 000 μ m
Range Temperatura	-150 to 600°C
Velocità Riscaldamento	0.1 to 20°C/min
Velocità Raffreddamento	0.1 to 10°C/min
Stabilità Isotermica	± 0.1°C
Sovrapposizione Tempo/Temperatura	Si

Tabella 4-7 DMA Instrument: Caratteristiche (tainstruments.com)

Nel caso in esame il campione viene collocato all'interno della camera termica e traziionato afferrandolo per le estremità. Una delle due estremità è fissa

mentra l'altra viene posta in movimento applicando un carico crescente fino ad un valore massimo preimpostato, in modo tale da ottenere una curva forza-spostamento (e quindi sforzo-deformazione), che descrive il comportamento a trazione del materiale. La prova viene condotta a bassa (-100°C) e ad alta (100°C) temperatura in modo da testare il materiale nelle rispettive fasi, martensitica ed austenitica.

4.5.2 Caratterizzazione di Isteresi Termica

Altra tipologia di caratterizzazione funzionale per i materiali SMA riguarda la risposta funzionale legata al recupero della deformazione, a seguito di un ciclo termico.

Preso un campione SMA e sollecitato a trazione con carico applicato costante, questo subisce un allungamento per effetto del carico stesso. Se il provino caricato viene inoltre sottoposto ad un ciclo termico in un intervallo di temperatura che prevede al suo interno la trasformazione di fase, esso subirà un ulteriore allungamento a basse temperature e si contrarrà alle alte per effetto della trasformazione di fase stessa. Tali deformazioni durante la fase di riscaldamento e di raffreddamento non avvengono allo stesso modo, ma sono descritte secondo un ciclo di isteresi, come rappresentato in Figura 4.21.

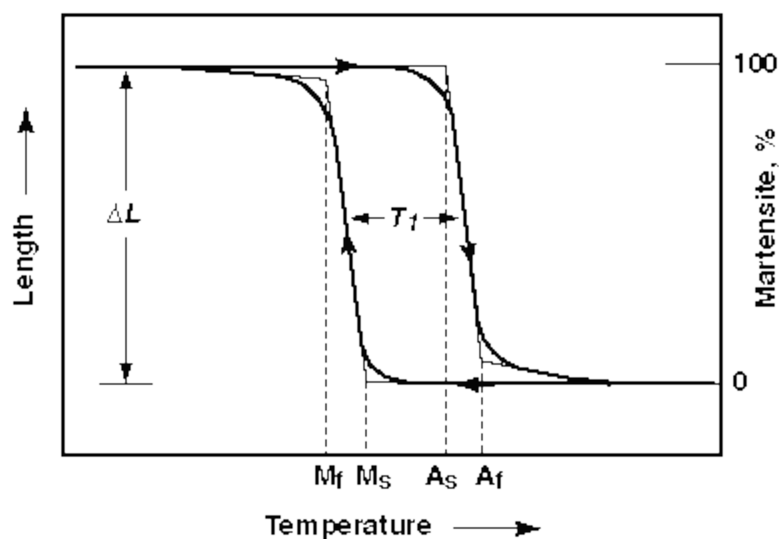


Figura 4.21 Curva ideale che rappresenta la deformazione in funzione della temperatura di un materiale SMA sottoposto a carico di trazione costante (heim.ifi.uio.no)

In realtà, successivamente alla fase di riscaldamento che segue il raffreddamento, la deformazione non viene da subito recuperata

completamente. Inoltre, sottoponendo il campione a cicli termici ripetuti, la curva di isteresi non si ripete in modo uguale, ma necessita del processo di *training* per stabilizzare il suo comportamento, come illustrato in Figura 4.22. Tale evoluzione è vera per i primi cicli di attuazione, successivamente, dopo un certo numero di cicli, che dipende dalla configurazione di carico e dal materiale SMA stesso, tale comportamento tende a stabilizzarsi.

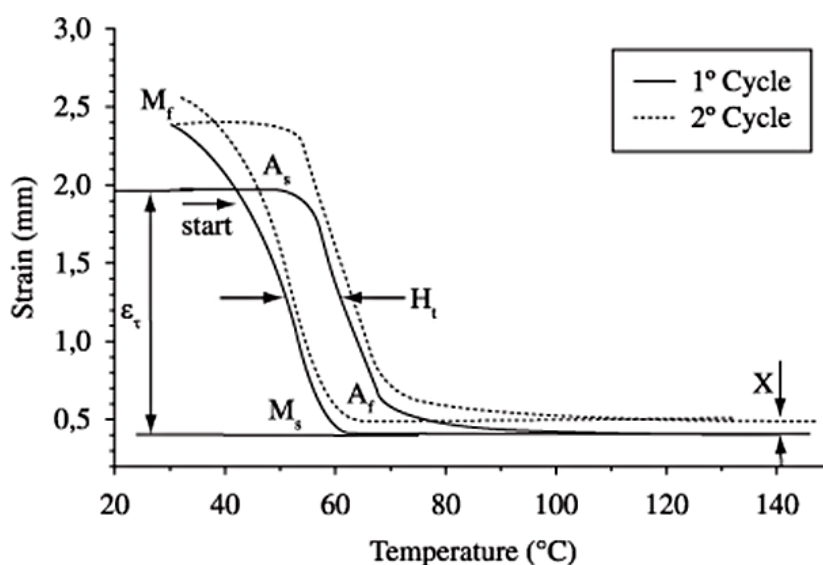


Figura 4.22 Curva deformazione-temperatura ottenuta con due cicli termici di un elemento SMA sotto carico costante (scielo.br)

Questo tipo di analisi è in grado di fornire rapidamente un'informazione sulle prestazioni del materiale, dando una stima dello spostamento massimo che il filo sottoposto a trazione è in grado di compiere al variare della sua temperatura.

Per consentire tale caratterizzazione, è stata utilizzata una struttura con un sistema di afferraggio in grado di sostenere il filo metallico, al quale viene applicato il carico prestabilito (vedi Figura 4.23.a). Il sistema così composto è inserito in camera termica attraverso la quale si impone il ciclo termico desiderato (vedi Figura 4.23.b). L'allungamento del filo metallico viene rilevato tramite un trasduttore di spostamento induttivo (*Linear Variable Displacement Transducer* – LVDT), che unitamente ad una termocoppia ed interfacciato al calcolatore, fornisce la curva precedentemente descritta.

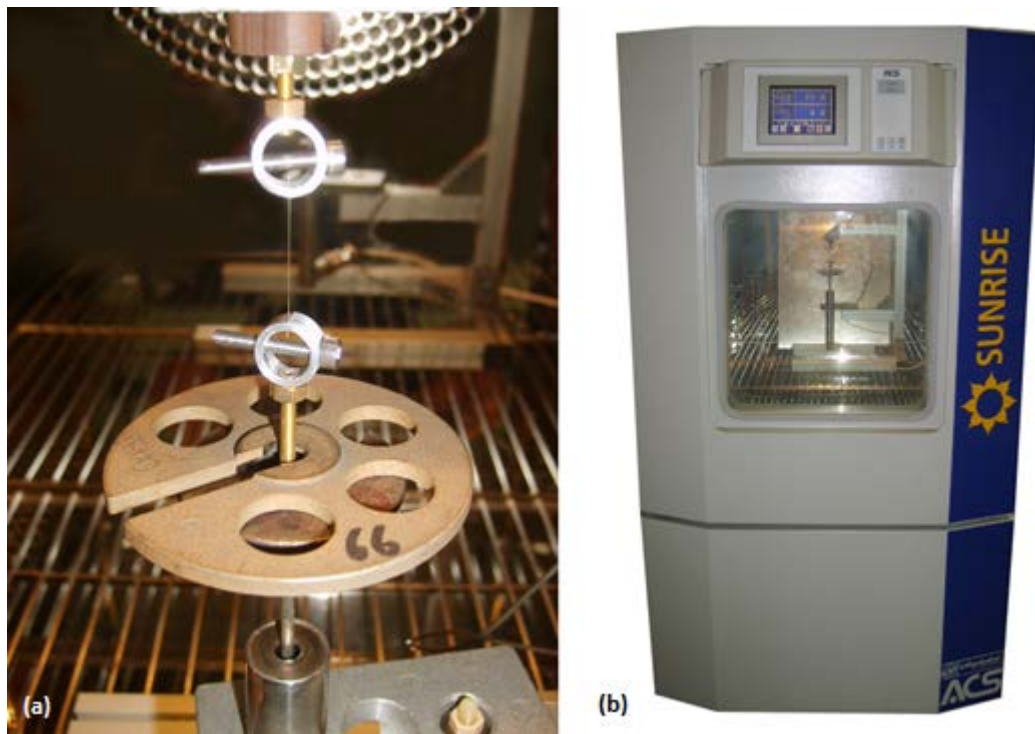


Figura 4.23 Struttura con sistema di afferraggio del filo metallico (a) e camera termica ACS-Angelantoni Industrie contenente la struttura (b)

Il ciclo termico imposto dalla camera termica viene definito in modo analogo a quanto eseguito nelle prove calorimetriche mediante DSC. Infatti, le prove sono state eseguite nell'intervallo di temperatura $[-50^{\circ}\text{C}; +150^{\circ}\text{C}]$ rispettivamente con carico costante pari a 200 e 400MPa. La velocità di riscaldamento/raffreddamento è stata impostata pari a circa $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.5.3 Prova di Fatica

Come ultima analisi sui campioni di filo NiTi, è stata proposta una stima della vita a fatica dei campioni.

La prova viene eseguita sottoponendo il campione a ripetuti cicli termici di attivazione con impulsi di corrente, che scaldano il materiale per mezzo dell'effetto Joule. In questo modo, il riscaldamento del filo di NiTi induce la trasformazione martensitica inversa e di conseguenza una variazione di lunghezza dell'elemento sotto carico. La fase di raffreddamento, invece, associata alla trasformazione martensitica diretta, avviene per convezione naturale. Il campione viene quindi caricato in trazione tramite l'applicazione di un carico longitudinale all'asse del filo, disposto in questo caso in posizione

verticale; ai due capi del filo viene applicata una differenza di potenziale allo scopo di indurre un passaggio di corrente per tutta la sua lunghezza e consentire la sua attuazione. Raggiunto l'allungamento imposto, il collegamento elettrico viene interrotto. Questa modalità di attuazione consente di effettuare una prova di ciclaggio a deformazione imposta. Il successivo ciclo termico ha inizio quando il materiale, per convezione, torna alla temperatura inferiore di inizio ciclo termico. In Figura 4.24 si mostra il sistema utilizzato nella prova. I test di fatica sono stati effettuati con condizioni di carico costante (200MPa) e con condizioni di attuazione costanti durante il ciclaggio.

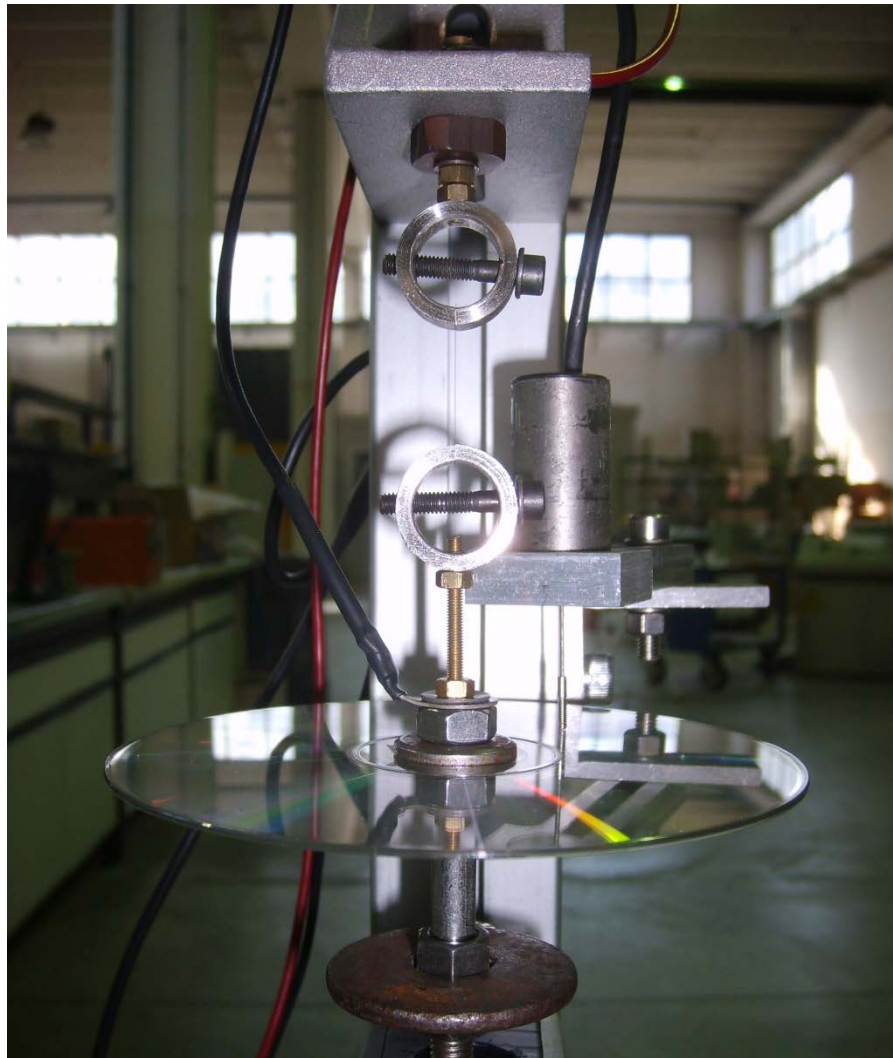


Figura 4.24 Sistema di prova utilizzato per la caratterizzazione della vita a fatica dei fili NiTi

In Tabella 4-8 si riportano in dettaglio i parametri utilizzati nella prova di fatica.

Parametro	Grandezza	Valore Numerico
Carico	m [g]	133
Diametro Filo	ϕ [μm]	90
Sforzo	σ [MPa]	200
Corrente di Attivazione	I [A]	0,2-0,35
Tempo di Raffreddamento	t [s]	3-6
Deformazione Imposta	ϵ [%]	2,5-5
Corsa	l [mm]	0,44-1,06

Tabella 4-8 Parametri relativi alla prova di fatica

La temperatura superiore del ciclo termico, necessario per fare avvenire la trasformazione di fase, è quella alla quale si porta il filo quando è percorso da corrente. A causa del diametro ristretto dei fili non è possibile avere una misura di tale valore, ma si presume superi il valore di fine trasformazione dell'austenite (A_f). Interrompendo il passaggio di corrente, il filo incomincia a raffreddarsi e, dato il ridotto valore del diametro, in pochi istanti assume il valore di temperatura dell'ambiente. Il raffreddamento del materiale in tensione è accompagnato da un allungamento del filo nella direzione di applicazione del carico. Il successivo riscaldamento ne causa invece la contrazione.

La prova viene effettuata sottoponendo i campioni ad una fase di *training* in cui viene inizialmente imposto un basso valore di allungamento del filo. In questo modo il materiale viene "abituato" alle condizioni di carico e successivamente sottoposto a deformazioni maggiori. In Tabella 5-11 si riportano i parametri con cui vengono condotte le due fasi che costituiscono la prova. Tali parametri sono stati definiti per via sperimentale ed in base all'esperienza.

In particolare, la prova di fatica è stata divisa in due parti:

- ✓ Parte iniziale di *training*: carico di 200MPa costante, ciclaggio con deformazione imposta pari a 2.5% di allungamento rispetto alla lunghezza iniziale del filo (considerando che il filo si allunga a seguito dell'applicazione del carico) fino a 2000 cicli;
- ✓ Test di fatica: effettuato fino alla rottura del filo con carico di 200MPa costante con deformazione imposta pari a 4% di allungamento rispetto alla lunghezza dell'ultimo ciclo della fase precedente di *training*.

Attraverso il software di gestione della prova, vengono inseriti i parametri di corrente di azionamento [0,01-1A], deformazione massima e tempo di raffreddamento del campione.

Capitolo 5

5 Presentazione e analisi dei risultati

La sperimentazione della presente tesi è stata divisa in alcune fasi: (i) preparazione del filo per poter subire il trattamento termico di *shape setting*; (ii) effettuazione dei trattamenti termici sia mediante la tecnologia laser sia in modo convenzionale in forno; (iii) caratterizzazione funzionale dal punto di vista calorimetrico e dal punto di vista termo-meccanico.

5.1 Preparazione del Materiale

Attraverso la trafilatura a freddo del filo NiTi sono state definite le condizioni di partenza per il materiale su cui eseguire i trattamenti termici. L'efficacia del trattamento termico è associata attraverso la trasformazione di fase martensitica del campione, pertanto è necessario ottenere mediante un processo di deformazione plastica un livello di incrudimento, che corrisponde ad una elevata densità di dislocazioni, tale da inibire la transizione di fase.

La condizione iniziale del filo è stata ricercata, incrementando il rapporto di riduzione sull'area, e quindi l'incrudimento, ottenuto durante il processo di trafilatura. In Figura 5.1 si riporta la curva DSC di due fili trafilati con 2 livelli di incrudimento.

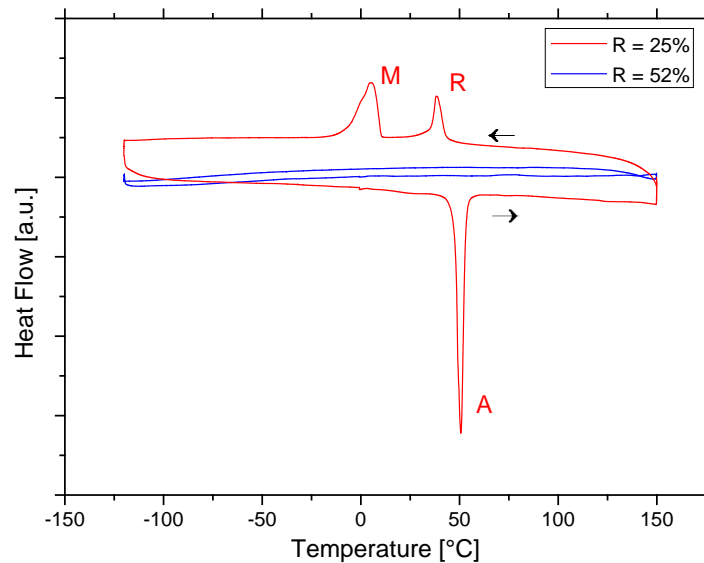


Figura 5.1 Analisi DSC su filo metallico Flexinol incrudito, trafilato a freddo: da $\phi = 150 \mu\text{m}$ a $\phi = 130 \mu\text{m}$, rapporto di riduzione sull'area del 25% (rosso) da $\phi = 130 \mu\text{m}$ a $\phi = 90 \mu\text{m}$, rapporto di riduzione sull'area del 52% (blu)

Raffreddamento										
R [%]	Picchi	R_s [°C]	R_f [°C]	M_s [°C]	M_f [°C]	Picco R [°C]	Picco M [°C]	h_R [J/g]	h_M [J/g]	h_{tot} [J/g]
25	2 - Distanziati	43	34	10	-7	38	5	7	17	24
52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabella 5-1 Valori di temperatura ed entalpia dei termogrammi DSC relativi ai due livelli di incrudimento (R=25% e R=52%) - fase di raffreddamento

Riscaldamento								
R [%]	# picchi	R_s [°C]	R_f [°C]	A_s [°C]	A_f [°C]	Picco R [°C]	Picco A [°C]	h [J/g]
25	Singolo	-	-	44	54	-	51	26
52	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabella 5-2 Valori di temperatura ed entalpia dei termogrammi DSC relativi ai due livelli di incrudimento (R=25% e R=52%) - fase di riscaldamento

I corrispondenti valori di temperatura ed entalpia di trasformazione relativamente alla fase di raffreddamento della prova calorimetrica vengono

riportati in Tabella 5-1. In Tabella 5-2 si riportano invece i valori relativi alla fase di riscaldamento.

Come rappresentato in Figura 5.1 (curva rossa), il rapporto di riduzione sull'area del 25%, ottenuto portando il diametro del filo NiTi da 150 μm a 130 μm , mostra i picchi di trasformazione di fase; questo indica che il livello di incrudimento del 25% non si dimostra sufficiente a soddisfare le condizioni imposte di assenza di trasformazione di fase (presenza di picchi nella scansione del DSC). La rappresentazione calorimetrica evidenzia infatti dei picchi di trasformazione, indice che le diverse fasi sono ancora riconoscibili nel materiale. Ciò significa che è necessario aumentare il livello di deformazione, quindi è stato deciso di effettuare un nuovo passaggio di trafilatura, senza trattamenti termici intermedi, con una riduzione di sezione maggiore.

Inoltre, volendo sviluppare la sperimentazione sui trattamenti termici su fili sottili di diametro inferiore a 100 μm per aspettarsi di raggiungere una microstruttura omogenea in tutta la sezione, il filo di NiTi è stato sottoposto ad un trattamento di ricottura in forno e quindi nuovamente trafilato fino a raggiungere un diametro pari a 90 μm , corrispondente ad un rapporto di incrudimento sull'area del 52%.

La rappresentazione DSC relativa a questa condizione (Figura 5.1 – curva blu) mostra una curva piatta, indice che la condizione desiderata è stata raggiunta, in quanto la trasformazione di fase martensitica è stata completamente soppressa da un livello sufficiente di densità di dislocazioni.

La condizione iniziale del filo, identificata per lo studio sui trattamenti termici laser di *shape setting*, è stata quindi raggiunta portando il diametro del filo da 130 μm a 90 μm , che corrisponde ad un rapporto di riduzione pari a 52%.

5.2 Trattamento Termico Convenzionale

Il materiale trattato termicamente, partendo dalla condizione incrudita, assume differenti configurazioni in funzione della quantità di energia assorbita durante il ciclo termico imposto durante il trattamento di *shape setting*. Superata la soglia minima di energia richiesta per indurre una trasformazione nel materiale, associata alla presenza di picchi nel corso della trasformazione di fase, la forma della risposta calorimetrica tende a variare all'aumentare della temperatura del trattamento.

In Figura 5.2 e in Figura 5.3 è riportata l'evoluzione della trasformazione di fase relativa ad una serie di trattamenti termici effettuati al variare del tempo e della temperatura di processo. Dal punto di vista qualitativo si osserva l'evoluzione del termogramma e quindi come la sua forma evolve al variare del tempo e della temperatura del trattamento termico, eseguito in forno. Successivamente, è stata inoltre effettuata un'analisi quantitativa che fornisce invece un'informazione numerica circa il valore delle temperature caratteristiche e dell'entalpia di trasformazione nelle varie condizioni.

Nonostante il ridotto diametro dei fili trattati ($\phi=90\mu\text{m}$), il trattamento termico eseguito mantenendo il campione in forno per un breve periodo di tempo (2 minuti) si dimostra appena sufficiente ad accennare dei picchi di trasformazione di fase. Si osserva infatti come, relativamente alla temperatura di 400°C , nel termogramma del trattamento eseguito a 15 minuti i picchi della trasformazione di fase siano più definiti di quelli associati al trattamento eseguito per 2 minuti. Inoltre, le condizioni di trattamento a temperatura di 400°C per 15min e 450°C per 2min risultano essere molto simili. Un risultato differente invece si ottiene per il trattamento termico in forno eseguito ad un livello energetico più elevato (maggiore temperatura e durata).

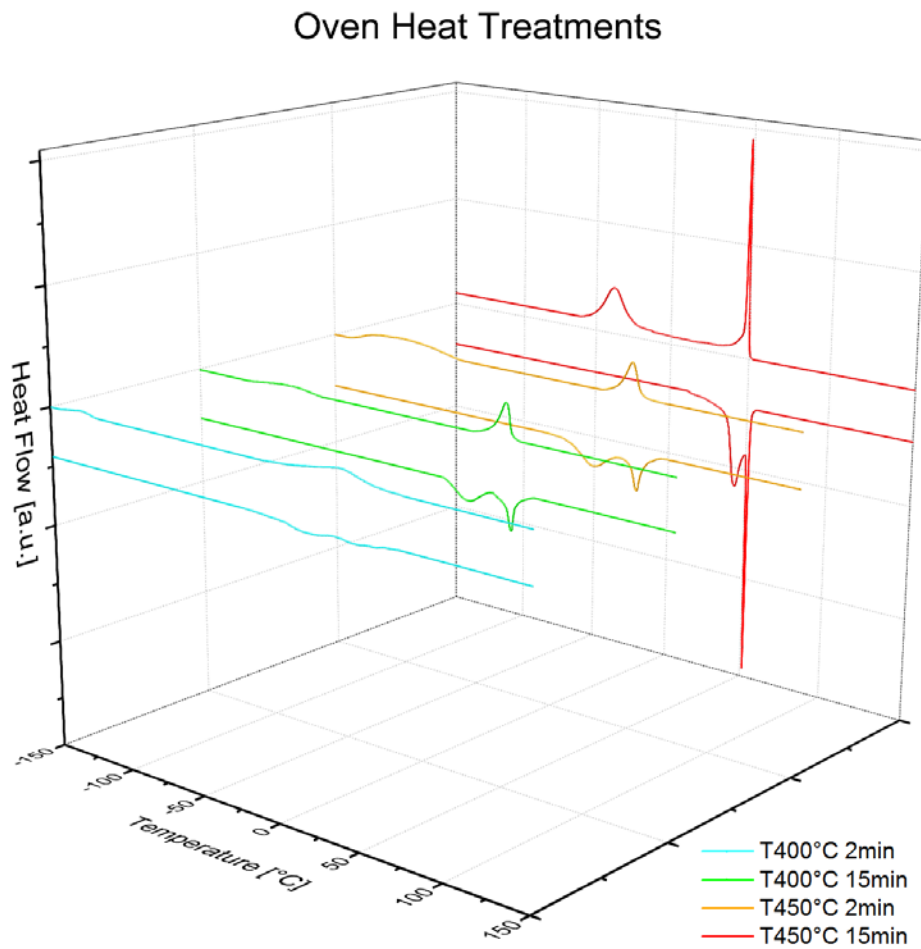


Figura 5.2 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti)

Si osserva come la risposta calorimetrica dei trattamenti confermi il comportamento del materiale SMA descritto in letteratura.

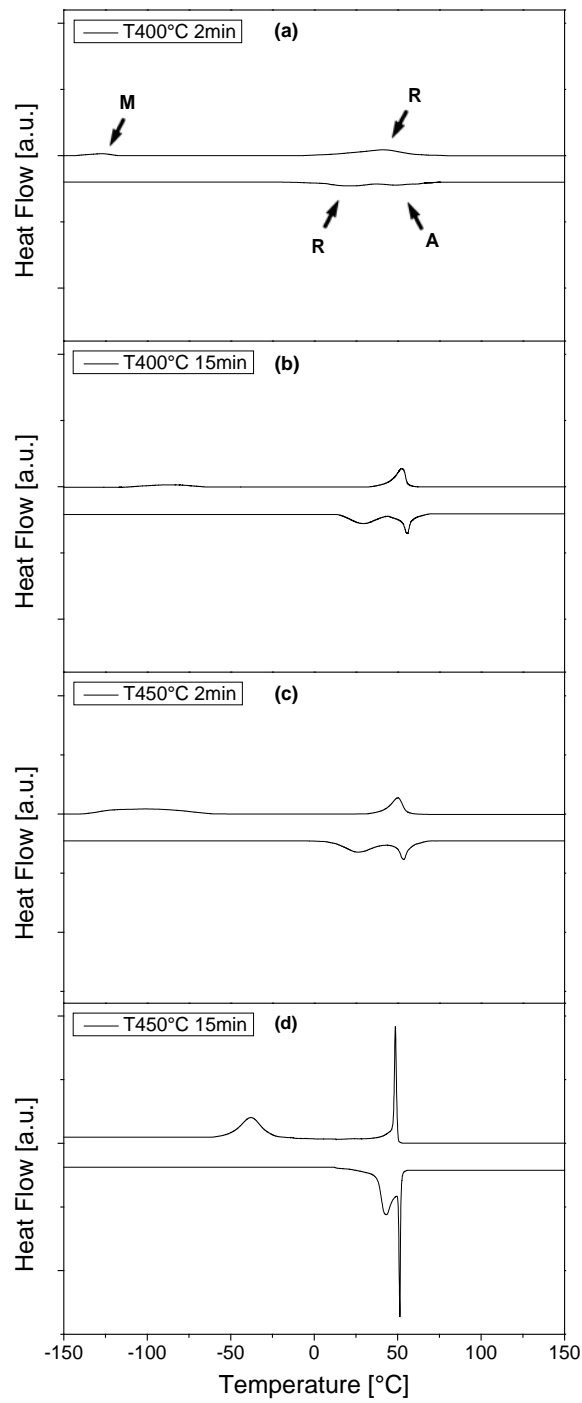


Figura 5.3 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico in forno su campioni NiTi (CW - $\phi=90\mu\text{m}$)

Il trattamento termico meno intenso, e quindi a temperatura inferiore ($T=400^{\circ}\text{C}$) e avente durata inferiore (2 minuti), non è sufficiente ad indurre una trasformazione sufficiente al materiale. I picchi in fase di raffreddamento e riscaldamento osservati in Figura 5.3.a risultano difficili da determinare in quanto poco intensi e molto ampi, indice di una considerevole quantità di materiale in continua trasformazione per un ampio intervallo di temperatura. La fase romboedrica (R) è molto distanziata dalla fase martensitica (M) che si trova a bassa temperatura. Le due fasi si avvicinano lievemente prolungando la durata del trattamento termico (Figura 5.3.b) e per tale condizione (15 minuti) i picchi di trasformazione risultano meglio definiti sia in fase di raffreddamento che in quella di riscaldamento.

Il trattamento termico effettuato a temperatura superiore ($T=450^{\circ}\text{C}$), ma per un periodo di breve durata (2 minuti) da luogo ad un termogramma con forma molto simile alla condizione precedente (confronto curve Figura 5.3.b e Figura 5.3.c). L'unica differenza apprezzabile risiede nell'ampiezza del picco M, che in quest'ultimo caso risulta più ampio. Si può così affermare l'insufficienza della durata del trattamento termico di 2 minuti a bassa temperatura in quanto il materiale non dispone del tempo necessario per giungere a completa trasformazione.

Il trattamento termico più intenso (Figura 5.3.d) vede un ulteriore avvicinamento dei picchi M ed R in fase di raffreddamento e dei picchi R ed A in fase di riscaldamento. L'intensità dei picchi cresce notevolmente diventando ora di forma appuntita, probabilmente a causa del materiale che inizia a solubilizzare. Tale trattamento termico si rivela pertanto troppo intenso.

In base all'analisi calorimetrica viene quindi selezionato il trattamento termico convenzionale che si utilizzerà come elemento di confronto per i successivi trattamenti termici laser. La scelta cade così sul trattamento con il livello di temperatura inferiore e di durata superiore ($T=400^{\circ}\text{C}$ per 15 minuti).

Dal punto di vista, invece, dell'analisi quantitativa della misure DSC, si riportano in Figura 5.4 gli andamenti delle temperature di trasformazione e le relative energie di trasformazione di fase, discriminate dalla fase di raffreddamento e di riscaldamento della misura DSC.

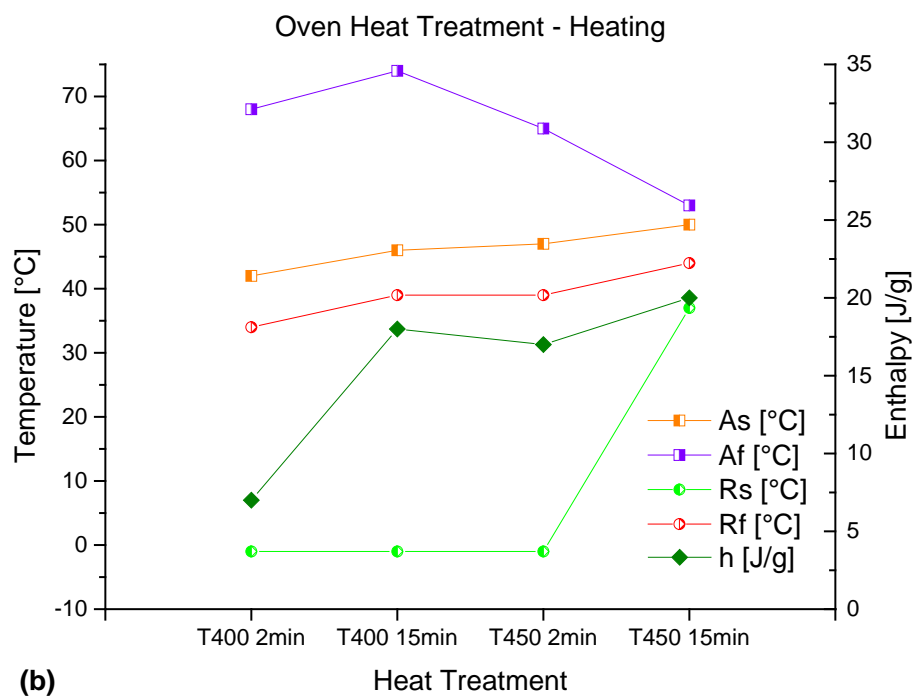
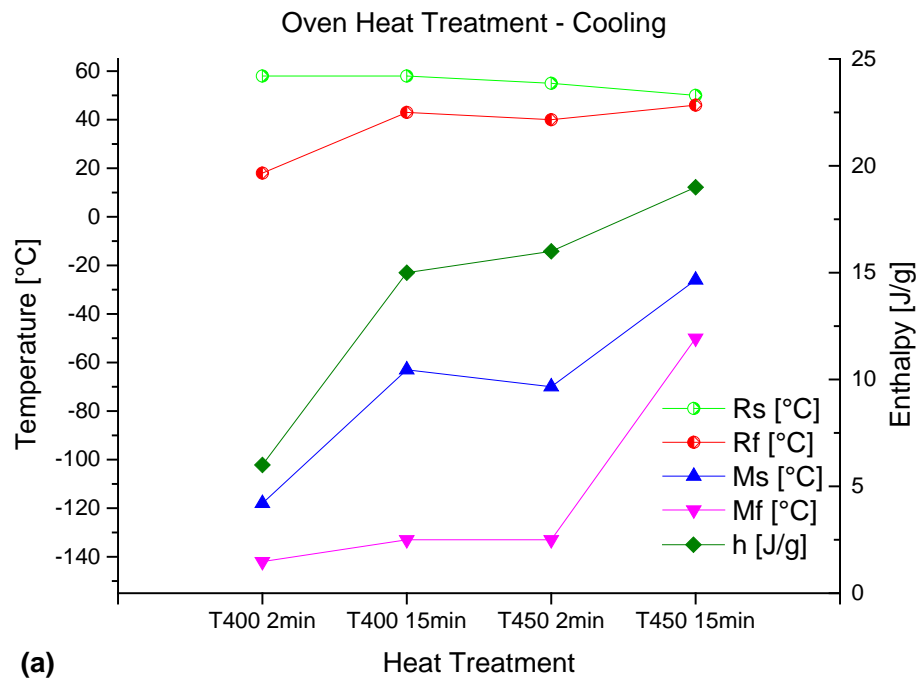


Figura 5.4 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti) durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)

L'andamento delle temperature di inizio e fine trasformazione nella fase di raffreddamento durante l'analisi calorimetrica (Figura 5.4.a) mostra un trend crescente al variare dell'intensità del trattamento termico in forno. Si osserva quindi uno spostamento dei punti di trasformazione verso valori più alti di temperatura al crescere del calore fornito al materiale col trattamento termico. L'andamento crescente è confermato anche per la curva relativa all'entalpia di trasformazione.

Una tendenza simile viene osservata anche durante la fase di riscaldamento (Figura 5.4.b), ad eccezione del valore A_f che mostra un andamento parabolico con concavità verso il basso e vertice in corrispondenza del trattamento selezionato come confronto ($T=400^\circ\text{C}$, 15 minuti).

Dalle rappresentazioni riportate si osserva inoltre una bassa variabilità tra i punti relativi alle condizioni già considerate "simili" ($T=400^\circ\text{C}$, 15min e $T=450^\circ\text{C}$, 2min). Le curve nel tratto considerato mostrano infatti pendenza quasi nulla.

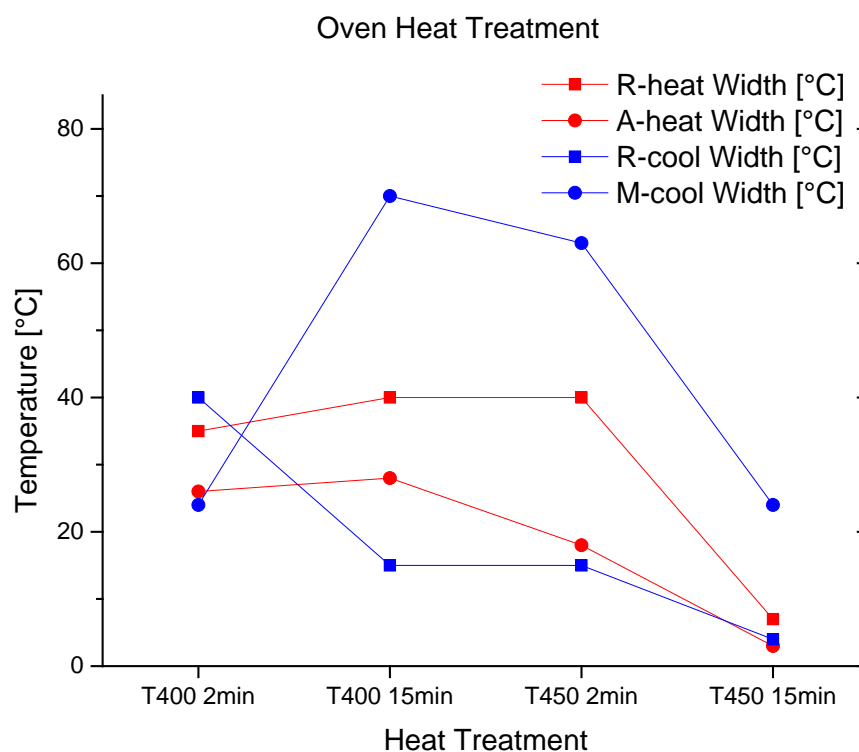


Figura 5.5 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento al variare della condizione di trattamento termico in forno

Il diagramma in Figura 5.5 mostra l'ampiezza dei picchi di trasformazione, misurate come differenza tra temperatura di inizio e fine trasformazione (M_s -

M_f e $A_f - A_s$, rispettivamente) per ogni condizione di trattamento termico convenzionale. Si osserva che l'ampiezza del picco M è superiore per i due trattamenti intermedi. Nel trattamento a durata inferiore (T400, 2min), prevale infatti la fase R in raffreddamento che compare per prima e diminuisce in ampiezza con i trattamenti successivi.

Nei trattamenti seguenti (T450, 2 e 15min), la tendenza alla diminuzione dell'ampiezza dei picchi all'aumentare del calore fornito, porta anche la curva M ad avere pendenza negativa.

Anche con questo tipo di analisi non si assiste a grosse variazioni di comportamento tra le due condizioni intermedie. I valori numerici riportati e lo studio del loro trend al variare dei parametri del trattamento, confermano quanto osservato per via qualitativa, ovvero la somiglianza di comportamento tra le due condizioni T=400°C a 15min e T450°C a 2min. Si conferma pertanto l'inadeguatezza del trattamento termico in forno eseguito per un periodo di tempo breve a bassa temperatura (2 minuti).

Si sottolinea inoltre che, nonostante il trattamento condotto ad alta temperatura e per maggiore durata sia quello che porta ad una maggiore omogeneità del comportamento calorimetrico del materiale SMA, in quanto la larghezza dei picchi di trasformazione è la minima, questo non è funzionale ad impartire l'effetto a memoria di forma ricercato in quanto porta, come indicato dalla letteratura, alla solubilizzazione del materiale stesso.

5.3 Trattamento Termico Laser di Shape Setting

Vengono di seguito riportati i risultati e le considerazioni sul trattamento termico laser effettuato con singola passata, mettendo in evidenza i risultati principali in termini di proprietà funzionali dei fili SMA. Tali risultati sono messi a confronto con quanto ottenuto mediante trattamento convenzionale in forno.

5.3.1 Analisi Tecnologica

La sperimentazione del trattamento termico laser è stata eseguita impostando tre differenti velocità di processo e quindi operando nel range di potenza globale evidenziato in Figura 5.6.

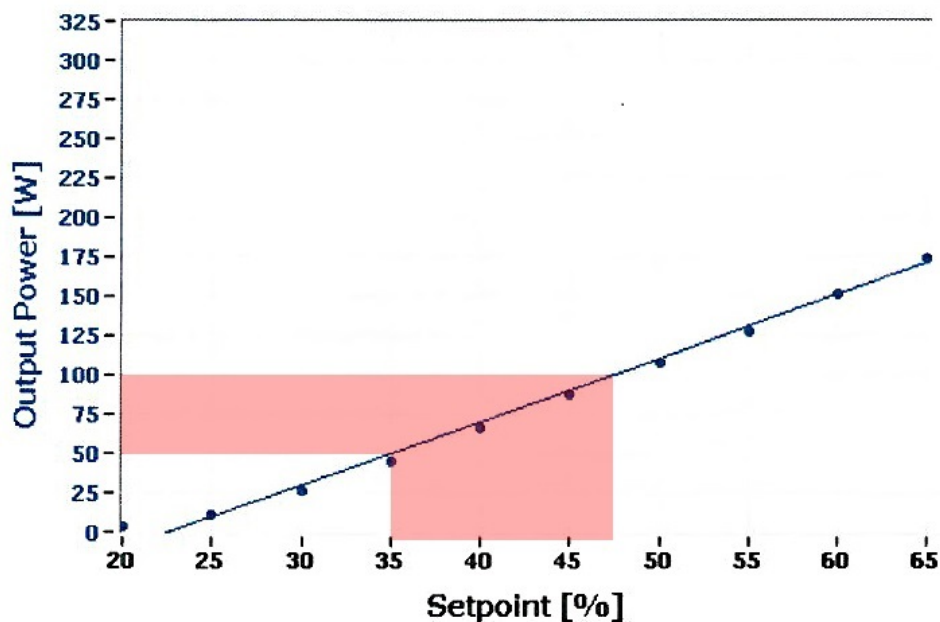


Figura 5.6 Individuazione del range di potenza globale utilizzato nella sperimentazione, riportato sulla curva di taratura della sorgente laser (IPG Photonics - YLR-300/3000-QCW-MM-AC-Y12)

La curva di taratura utilizzata, fornita dall'azienda produttrice del sistema laser, relaciona la potenza effettiva, espressa in Watt, alla corrente di pompaggio, impostata sulla sorgente laser. L'intervallo di potenza investigato, fissata la velocità di scansione, è stato identificato sperimentalmente con lo scopo di indurre la trasformazione di fase, inizialmente misurata con scansioni DSC. Quindi, il valore minimo di potenza investigato è stato quello che ha portato

alla generazione di un segnale DSC con presenza di picchi di trasformazione mentre il valore massimo di potenza è stato quello appena prima della fusione del filo SMA.

Il limite di tale approccio sperimentale è l'assenza dell'informazione del ciclo termico imposto, ed in particolare della temperatura che il filo SMA raggiunge. Tuttavia, data la difficoltà di misurare la temperatura su fili sottili di tale diametro, in questo primo lavoro su tale argomento è stato deciso di non considerare tale problematica, che sarà presa in esame in lavori successivi.

In Tabella 5-3 sono riportati i valori di potenza associati ad ogni singola combinazione di parametri di processo ed il tipo di effetto osservato sul materiale SMA, a seguito di misure DSC.

v [mm/s]	P [%]	P [W]	Condizione Materiale
45	32,5	35	Non Trasforma
45	35	45	Trasforma
45	37,5	55	Trasforma
45	40	65	Trasforma
45	42,5	75	Trasforma
45	45	85	Trasforma
45	47,5	95	Fusione
50	35	45	Non Trasforma
50	37,5	55	Trasforma
50	40	65	Trasforma
50	42,5	75	Trasforma
50	45	85	Trasforma
50	47,5	95	Fusione
55	35	45	Non Trasforma
55	37,5	55	Trasforma
55	40	65	Trasforma
55	42,5	75	Trasforma
55	45	85	Trasforma
55	47,5	95	Trasforma
55	50	105	Fusione

Tabella 5-3 Relazione tra valori di potenza espressi in [%] ed i corrispettivi valori in [W] ed effetto della potenza sul materiale, in relazione alla velocità di processo

Analizzando separatamente il range di potenza che compete ad ogni singola velocità di processo impiegata, è stato definito il campo di lavoro che interessa il trattamento termico. In questo modo, vengono individuate delle macro aree che descrivono l'effetto del trattamento laser sul filo SMA.

Si ricorda che la potenza minima atta a garantire l'efficacia del trattamento termico viene dichiarata a seguito dell'analisi calorimetrica che indica una trasformazione di fase rispetto alla condizione del materiale incrudito. La potenza massima che viene considerata nel campo di lavoro è invece quella subito inferiore al valore che porta il materiale a fusione.

L'area attribuibile al successo del trattamento termico è pertanto delimitata superiormente da un'area in cui avviene la fusione del materiale ed inferiormente da un'area in cui la potenza emessa non è sufficiente ad indurre una trasformazione di fase nel materiale (vedi Tabella 5-4 e Figura 5.7).

v [mm/s]	Range P [%]	ΔP [%]	Range P [W]	ΔP [%]	Ampiezza Campo (# trattamenti efficaci)
45	35 - 45	2,5	45 - 85	10	5
50	37,5 - 45	2,5	55 - 85	10	4
55	37,5 - 74,5	2,5	55 - 95	10	5

Tabella 5-4 Parametri numerici per l'individuazione del campo di lavoro relativi ad ogni condizione di trattamento

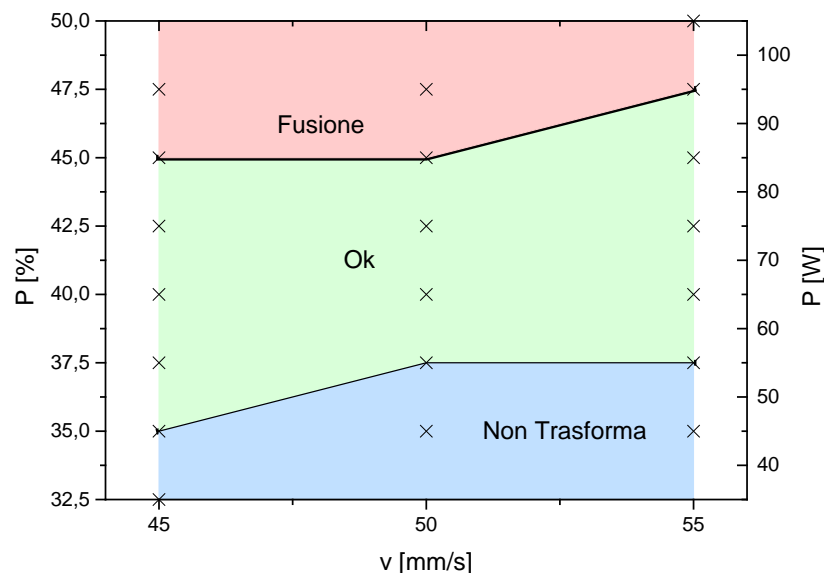


Figura 5.7 Individuazione del campo di lavoro globale e delle macro aree relative alle condizioni di trattamento termico laser sperimentate (indicate col simbolo x)

L'analisi del campo di lavoro riportata (Figura 5.7), benché effettuata su sole tre velocità di processo, è sufficiente a fornire un'informazione circa lo sviluppo dell'area che porta ad un trattamento termico di *shape setting* (area verde di Figura 5.7). È pertanto lecito supporre che a velocità di processo superiori tale area si sposti verso l'alto e che quindi sia necessario impiegare valori di potenza più elevati al fine di garantire l'efficacia del trattamento termico. Allo stesso modo, una velocità di processo inferiore porterà ad uno spostamento dell'area di trasformazione verso il basso, con conseguente diminuzione del range di potenza necessario al trattamento. Si ottiene in questo modo un'informazione di tipo qualitativo sul valore di energia in gioco al variare dei parametri di processo.

Fino a questo momento si è parlato di potenza totale in uscita emessa dalla sorgente laser. Una precisazione va fatta distinguendo la potenza emessa dal sistema, dalla potenza incidente sul filo e quella realmente assorbita dal materiale in lavorazione. Il trattamento termico viene eseguito tramite fascio laser defocalizzato, secondo la modalità già descritta in precedenza (vedi Figura 4.14), sul filo SMA; quindi, solo una parte del fascio laser in uscita dalla sorgente incide sulla superficie superiore del filo, come mostrato in Figura 5.8. La superficie del filo viene colpita quindi solamente dalla parte centrale del fascio laser in corrispondenza dell'asse di propagazione della radiazione laser (vedi Figura 5.8).

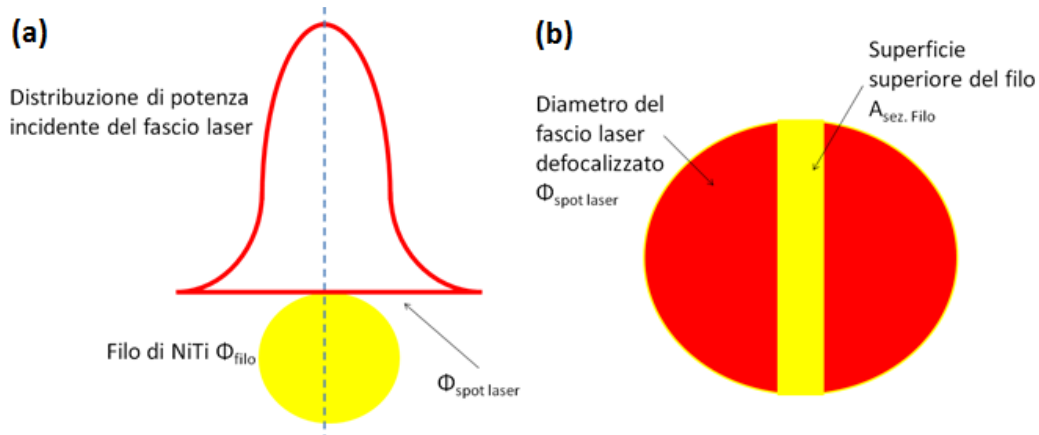


Figura 5.8 Rappresentazione del fascio laser incidente sul filo SMA durante il trattamento: vista trasversale (a) e vista dall'alto (b)

In Tabella 5-5 si riportano i valori delle grandezze interessate per il calcolo della potenza del fascio laser che viene direttamente introdotta nel filo SMA, durante il trattamento.

Grandezza Geometrica	Valore Numerico
Φ_{filo} [mm]	0,09
$\Phi_{\text{spot laser}}$ [mm]	1,33
$A_{\text{sez. Filo}}$ [mm ²]	0,12
$A_{\text{Spot laser}}$ [mm ²]	1,39

Tabella 5-5 Parametri geometrici del fascio laser e del filo SMA in corrispondenza dell'area di lavoro durante il trattamento termico

Ottenuti i dati geometrici sul piano di lavoro interessato è possibile calcolare la potenza assorbita dal filo.

La potenza incidente sul filo SMA può essere calcolata in prima approssimazione, come rapporto tra la proiezione del fascio laser sulla superficie superiore del filo e l'area dell'impronta del raggio laser sullo stesso piano.

$$P_{\text{incidente}} = P_{\text{emessa}} \frac{A_{\text{sez. filo}}}{A_{\text{Spot laser}}} \quad [W]$$

A questo punto, si deve considerare che il processo è stato effettuato senza portare a fusione il materiale, ma allo stato solido. Questo porta a dover prendere in considerazione il coefficiente di assorbimento del materiale rispetto alla radiazione laser. In genere, per i materiali metallici allo stato solido il coefficiente di assorbimento viene stimato essere circa 10% per lunghezze d'onda nel campo dell'infrarosso (E. Capello, 2009).

Il calcolo della potenza assorbita dal filo SMA viene dunque calcolata come prodotto tra la potenza incidente sul filo ed il coefficiente di assorbimento:

$$P_{\text{incidente-assorb}} = A \cdot P_{\text{incidente}} \quad [W]$$

La potenza, incidente ed assorbita dal materiale, è calcolata in funzione dei singoli parametri di processo adottati, riportata in Tabella 5-6.

v [mm/s]	P [%]	P _{emessa} [W]	P _{incidente} [W]	P _{incidente-assorbita} [W]
45	32,5	35	3,02	0,30
45	35	45	3,88	0,39
45	37,5	55	4,74	0,47
45	40	65	5,60	0,56
45	42,5	75	6,47	0,65
45	45	85	7,33	0,73
45	47,5	95	8,19	0,82
50	35	45	3,88	0,39
50	37,5	55	4,74	0,47
50	40	65	5,60	0,56
50	42,5	75	6,47	0,65
50	45	85	7,33	0,73
50	47,5	95	8,19	0,82
55	35	45	3,88	0,39
55	37,5	55	4,74	0,47
55	40	65	5,60	0,56
55	42,5	75	6,47	0,65
55	45	85	7,33	0,73
55	47,5	95	8,19	0,82
55	50	105	9,05	0,91

Tabella 5-6 Valori numerici relativi alle potenza emessa dalla sorgente ed assorbita dal campione durante il trattamento termico laser

Lo scopo principale del calcolo dei valori di potenza incidente ed assorbita stimati e riportati in Tabella 5-6, è quello di fornire un valore numerico indicativo dell'ordine di grandezza delle potenze in gioco. Nel corso della trattazione verranno però considerati per comodità, i valori di potenza impiegati espressi in termine percentuale.

5.3.2 Caratterizzazione Calorimetrica

Analizzando nel dettaglio i termogrammi relativi ad ogni condizione di trattamento termico laser, si vuole studiare l'andamento qualitativo e quantitativo delle curve DSC al cresce dell'energia assorbita dal materiale.

5.3.2.1 Velocità di Scansione 45 mm/s

In Figura 5.9 e Figura 5.10 si mostra l'evoluzione delle scansioni DSC eseguite al valore minore di velocità di scansione investigato ($v=45\text{mm/s}$).

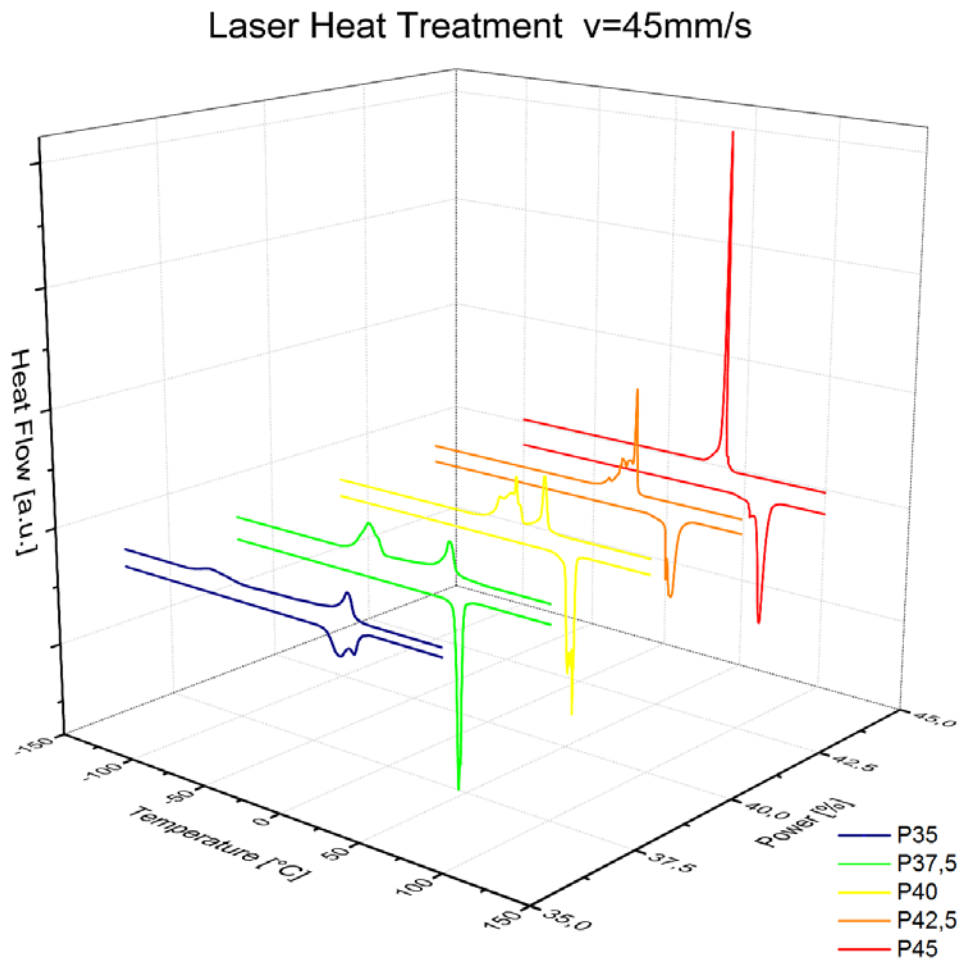


Figura 5.9 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a $v=45\text{mm/s}$ al variare della potenza

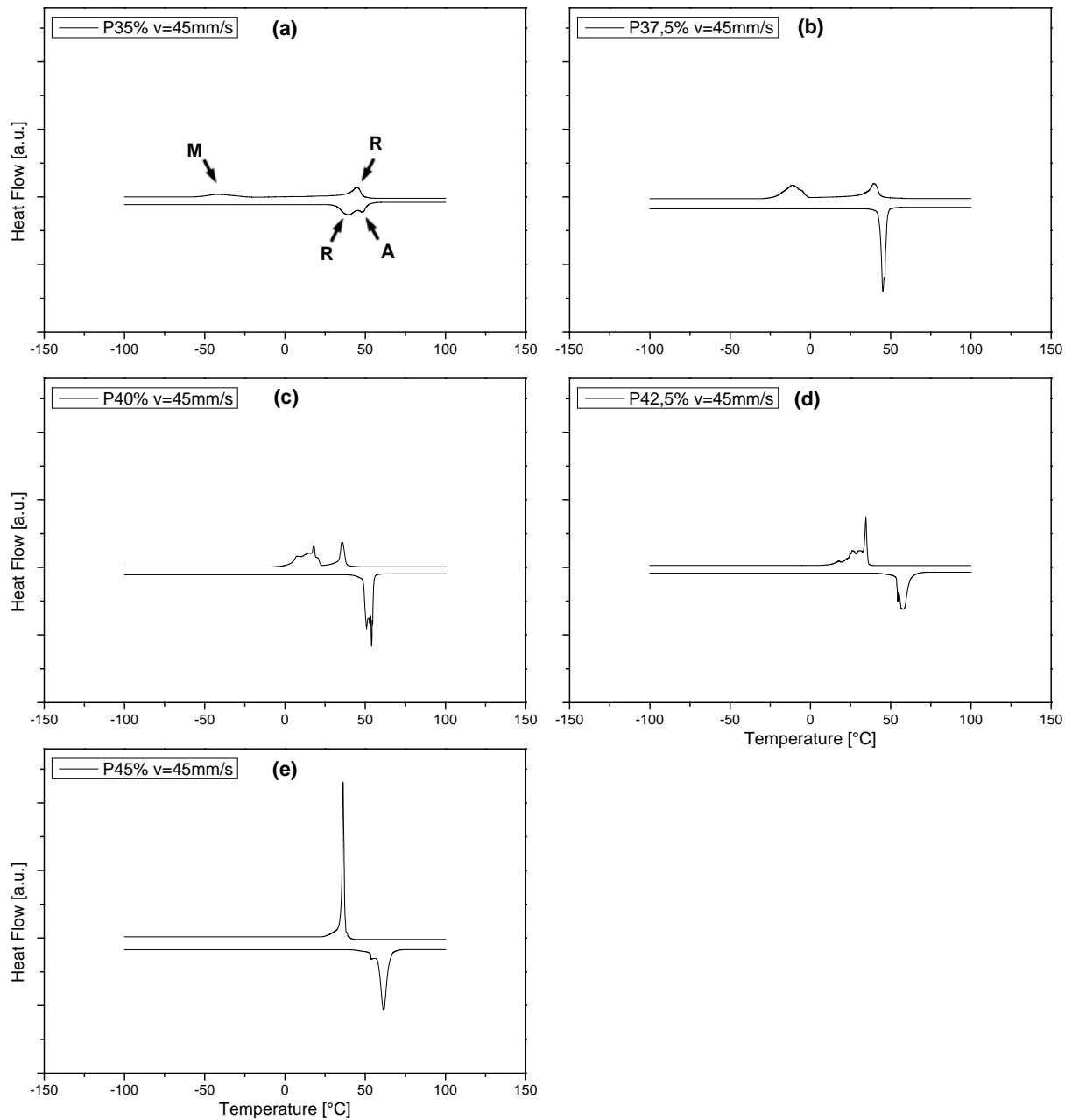


Figura 5.10 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$): $v=45\text{mm/s}$ singola passata al variare della potenza

Con la minor velocità di processo selezionata e per il valore di potenza inferiore (Figura 5.10.a), i picchi che individuano le trasformazioni di fase nel materiale sono di bassa intensità e appena evidenti. Durante la fase di raffreddamento, la prima struttura a comparire è quella romboedrica (R) che risulta molto distante da quella martensitica (M) durante la fase di raffreddamento. La notevole ampiezza del picco M indica che il materiale è in continua trasformazione durante un ampio intervallo di temperatura. La fase di riscaldamento è caratterizzata invece da due piccoli picchi molto ravvicinati, probabilmente dovuti alla coesistenza delle fasi austenitica (A) e R nello stesso intervallo di temperature.

Innalzando il livello di potenza (Figura 5.10.b) i picchi risultano più evidenti e durante la fase di raffreddamento si assiste ad uno spostamento del picco M verso quello della fase R. Il picco della fase A nella fase di riscaldamento è invece unico e ben definito.

Un ulteriore incremento di potenza (Figura 5.10.c) causa la continuità tra i picchi R ed M. Quest'ultimo appare di forma frastagliata, indice di una probabile formazione di fasi differenti che trasformano a temperature distinte. Tale disomogeneità nel materiale potrebbe essere eventualmente causata da una parziale fusione del materiale; tale spiegazione però è da verificare, ad esempio con misure di temperatura. Le due fasi principali M e R rimangono però distinte. Il picco A durante il riscaldamento rimane ancora molto intenso, ma non più ben definito come il caso precedente.

Al 42,5% di potenza (Figura 5.10.d) si assiste ad un ulteriore avvicinamento sull'asse della temperatura dei picchi R ed M, che non risultano essere più distinti tra loro. Al contrario, i due picchi di M e R sembrano fare parte di un'unica trasformazione di fase. Il picco A perde notevolmente di intensità ed appare di forma smussata, indice del fatto che il passaggio di fase tra $M+R \rightarrow A$ non è più così netto come osservato in precedenza.

Nell'ultimo step che precede la fusione del materiale (Figura 5.10.e), il picco M cresce notevolmente di intensità ed appare perfettamente definito. Il materiale si trova ora in una condizione solubilizzata, a conferma di quanto riportato in letteratura relativamente al materiale trattato ad alte temperature (Cap. 1.5). Alti valori di potenza emessa sono pertanto confrontabili con le alte temperature del trattamento termico convenzionale eseguito in forno.

Dal punto di vista quantitativo, in Figura 5.11 sono riportati gli andamenti delle temperature caratteristiche di trasformazione e delle relative entalpie di trasformazione di fase.

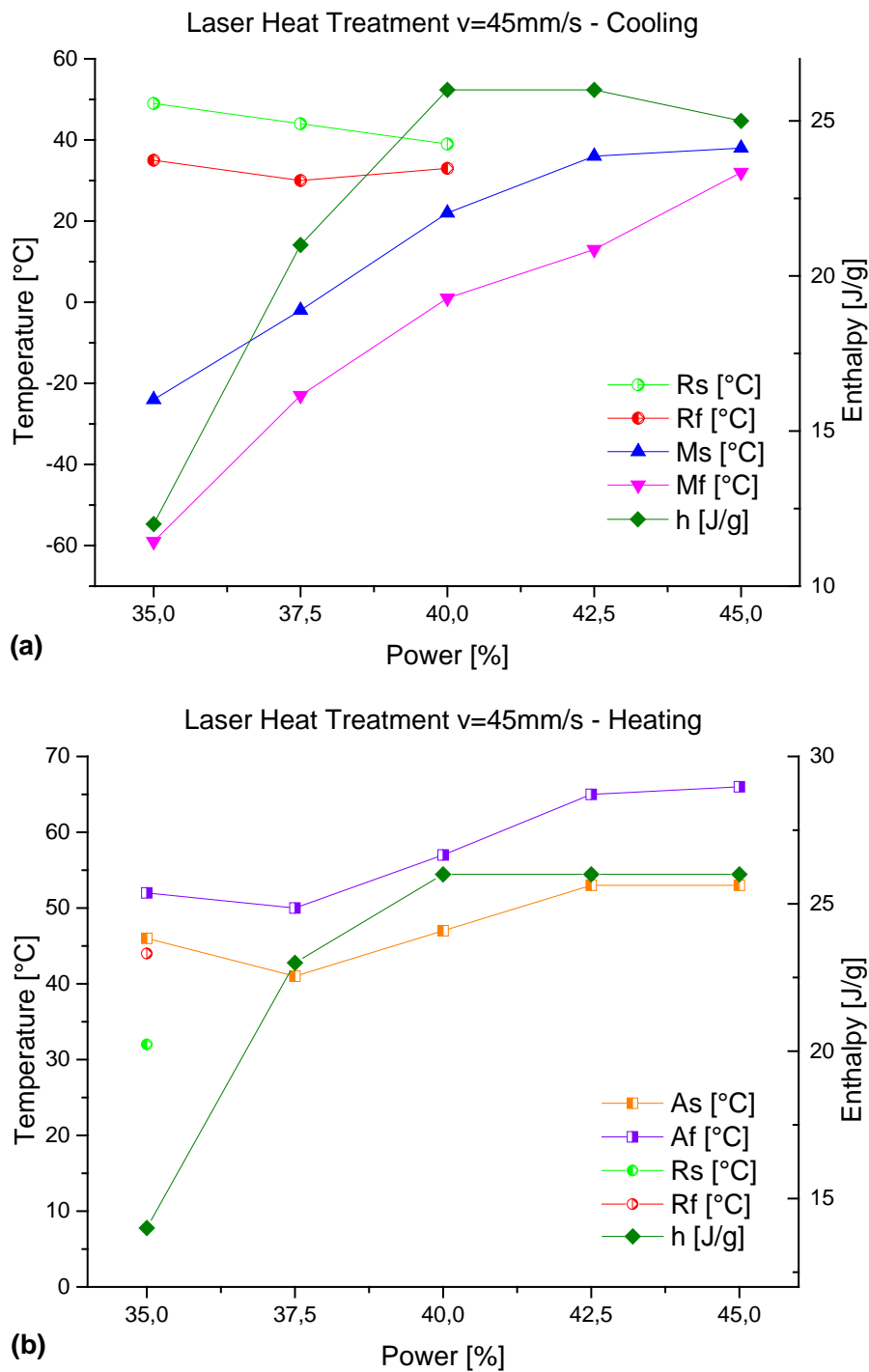


Figura 5.11 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=45mm/s al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)

L'analisi quantitativa mostra come durante il raffreddamento (Figura 5.11.a), la fase romboedrica (R) non sia presente per tutto il range di potenza investigato, ma solamente fino ad un certo valore di potenza ($P=40\%$). Oltre tale valore la fase R non è più distinguibile in quanto unita e coesistente con la fase martensitica. Incrementando il livello di potenza si nota come la fase R compaia a temperature leggermente inferiori, mentre la fase M si sposti nettamente verso temperature più alte per poi stabilizzarsi.

Durante il riscaldamento (Figura 5.11.b) la fase R è presente e riconoscibile solamente per il livello di potenza inferiore ($P=35\%$). Il picco austenitico, sempre presente al variare della potenza laser del trattamento termico, si sposta sensibilmente verso temperature superiori al crescere della potenza.

Una simile analisi si può fare per l'andamento dell'entalpia di trasformazione totale che, in entrambe le fasi di raffreddamento e riscaldamento (Figura 5.11.a-b), aumenta di entità fino allo stesso valore di potenza ($P=40\%$) per poi tornare a decrescere in maniera lieve. Questo indica come si possa massimizzare la quantità di materiale, coinvolto nella trasformazione di fase, che è direttamente proporzionale all'entalpia di trasformazione.

L'ampiezza dei picchi, calcolata come differenza di temperatura tra inizio e fine trasformazione, è rappresentata nel grafico di Figura 5.12. Tale ampiezza è legata all'omogeneità del materiale in termini di microstruttura ottenuta; minore è l'ampiezza del picco, maggiore è il livello di omogeneità del materiale in quanto il materiale stesso tende a trasformare in un intervallo di temperatura più contenuto.

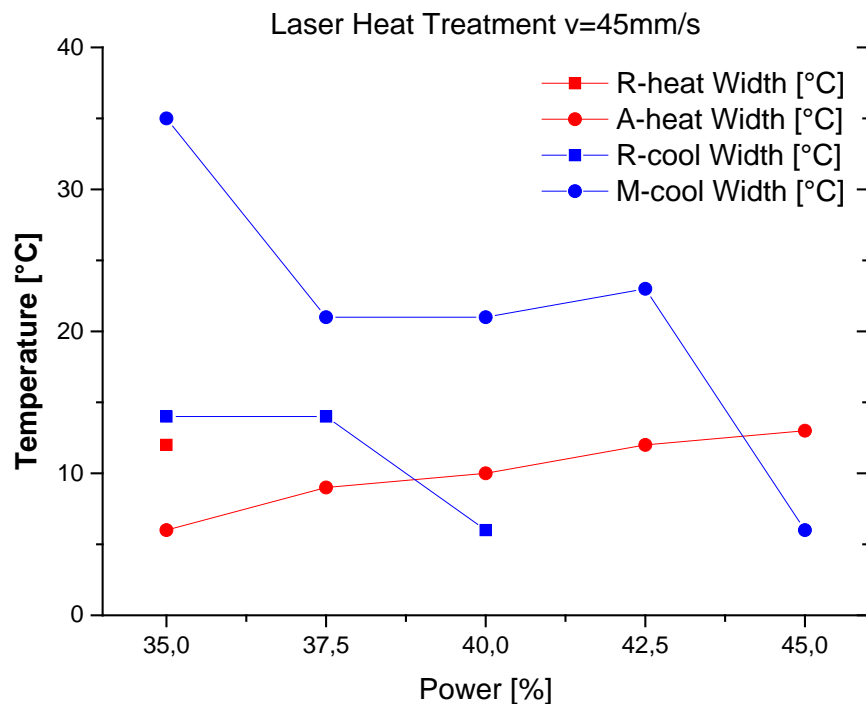


Figura 5.12 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità $v=45\text{mm/s}$ del trattamento laser al variare della potenza

In fase di raffreddamento si osserva (Figura 5.12) un restringimento di entrambi i picchi R ed M all'aumentare della potenza fino a giungere al valore di potenza massima in cui avviene la solubilizzazione del materiale, momento in cui si ha la minor ampiezza del picco M.

La fase di riscaldamento vede invece un lieve, ma costante aumento di ampiezza del picco A.

5.3.2.2 Velocità di Scansione 50 mm/s

Al crescere della velocità di scansione ($v=50\text{mm/s}$), si osserva un trend della risposta calorimetrica analoga a quanto osservato in precedenza. In Figura 2.13 si mostra la rappresentazione tridimensionale delle scansioni DSC al variare della potenza del fascio laser. Si osserva come l'evoluzione dei picchi della trasformazione di fase, sia diretta che inversa, sia estremamente influenzato dal flusso energetico proveniente dal fascio laser.

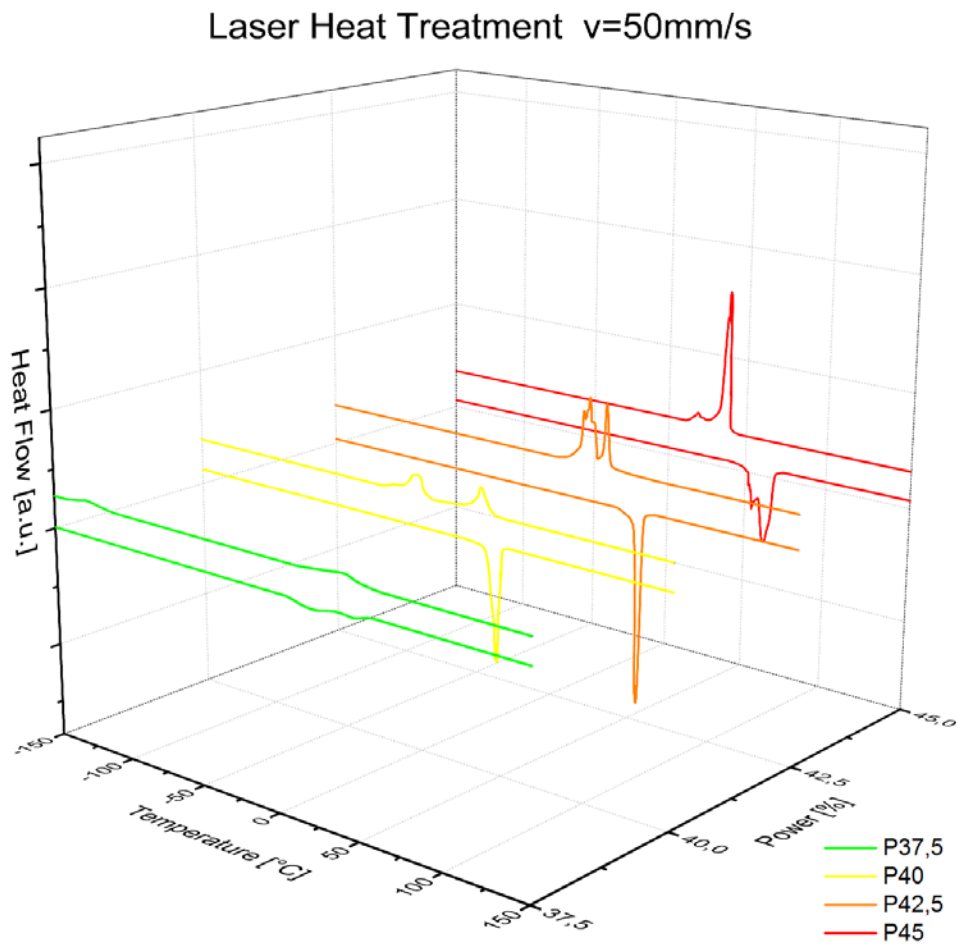


Figura 5.13 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a $v=50\text{mm/s}$ al variare della potenza

La condizione caratterizzata dalla velocità intermedia ($v=50\text{mm/s}$), è anche quella con la minor ampiezza di campo per le ragioni già espresse. Il trattamento termico meno intenso (Figura 5.14.a), è quello in cui le trasformazioni di fase sono appena accennate, rispetto alla condizione incrudita del filo SMA, ed i picchi R ed M sono ben distinti, larghi e poco intensi durante il raffreddamento. La forma dei picchi rimane simile durante riscaldamento, anche se i picchi R ed A sono uniti.

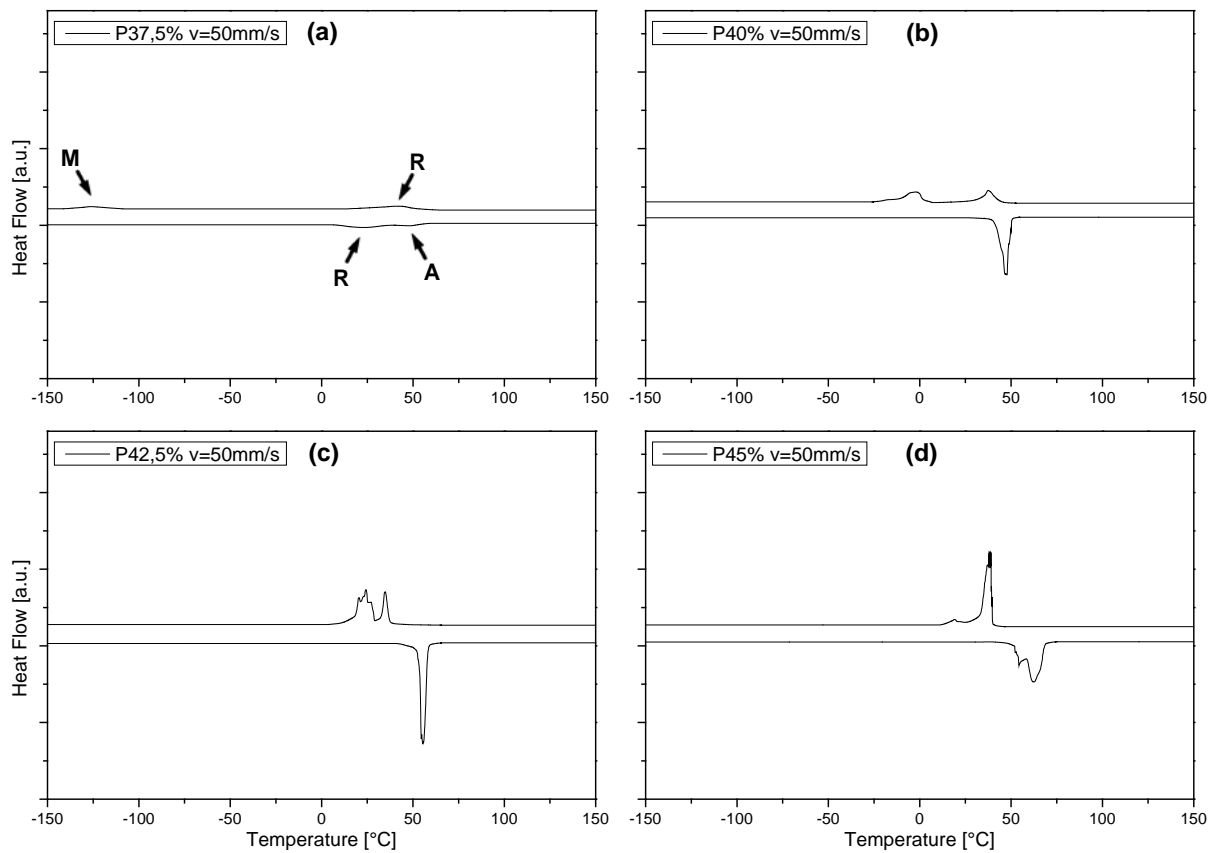


Figura 5.14 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$): $v=50\text{mm/s}$ singola passata al variare della potenza

Nel seguente step di potenza (Figura 5.14.b), ed in maniera simile al caso caratterizzato da una velocità di processo inferiore, il picco della fase M tende ad avvicinarsi a quello della fase R, aumentando entrambi di intensità. Durante la fase di riscaldamento il picco A cresce di intensità diventando nettamente predominante nei confronti della fase R. Tutti i picchi in questa condizione sono ben definiti ed uniformi, indice di una presunta buona riuscita del trattamento termico.

Incrementando il livello di potenza (Figura 5.14.c), i picchi nella fase di raffreddamento appaiono ancor meno distanziati lungo l'asse delle temperature, ma non più ben definiti a causa di una probabile disomogeneità del materiale. Altro motivo potrebbe essere legato ad un inizio di parziale sovrapposizione delle due fasi distinte che trasformano insieme in alcuni intervalli di temperatura.

Al contrario, il picco A durante il riscaldamento cresce ulteriormente di intensità andando a celare completamente la fase R.

L'ultimo valore di potenza prima di portare il materiale a fusione (Figura 5.14.d), solubilizza il materiale che presenta il picco più intenso nella fase di raffreddamento. In questa fase è ancora presente, seppur in maniera lieve, il picco R. Un ulteriore incremento di potenza di minor entità avrebbe con tutta probabilità portato alla scomparsa di quest'ultimo aumentando il livello di solubilizzazione del materiale. Nella fase di riscaldamento si assiste alla ricomparsa della fase R, mentre il picco A risulta essere più largo e meno intenso rispetto al caso con minor potenza.

Si conferma come l'aumento di potenza del fascio laser possa influire in modo significativo sull'evoluzione della risposta calorimetrica del materiale SMA. In realtà, si può ipotizzare che il legame tra potenza e temperatura non sia di tipo lineare ma più sbilanciato verso un andamento più che lineare della temperatura rispetto alla potenza. Questa affermazione dipende dal fatto che il coefficiente di assorbimento, a parità del materiale e della superficie del campione, è funzione anche della temperatura del campione stesso. Infatti, anche se in prima approssimazione il coefficiente di assorbimento può essere ritenuto costante fino alla fusione del materiale, in realtà questo parametro può diventare cruciale in questo particolare tipo di processo laser, data la piccola quantità di materiale coinvolto nel processo.

Ciò significherebbe che, al crescere della potenza, si potrebbe considerare un leggero aumento del coefficiente di assorbimento e dunque un aumento più rapido del profilo di temperatura all'interno del filo sottile.

In modo analogo all'analisi precedente effettuata sulla velocità di 45mm/s, in Figura 5.15 si riportano gli andamenti delle temperature di trasformazione e delle corrispondenti entalpie di trasformazione in funzione della potenza laser.

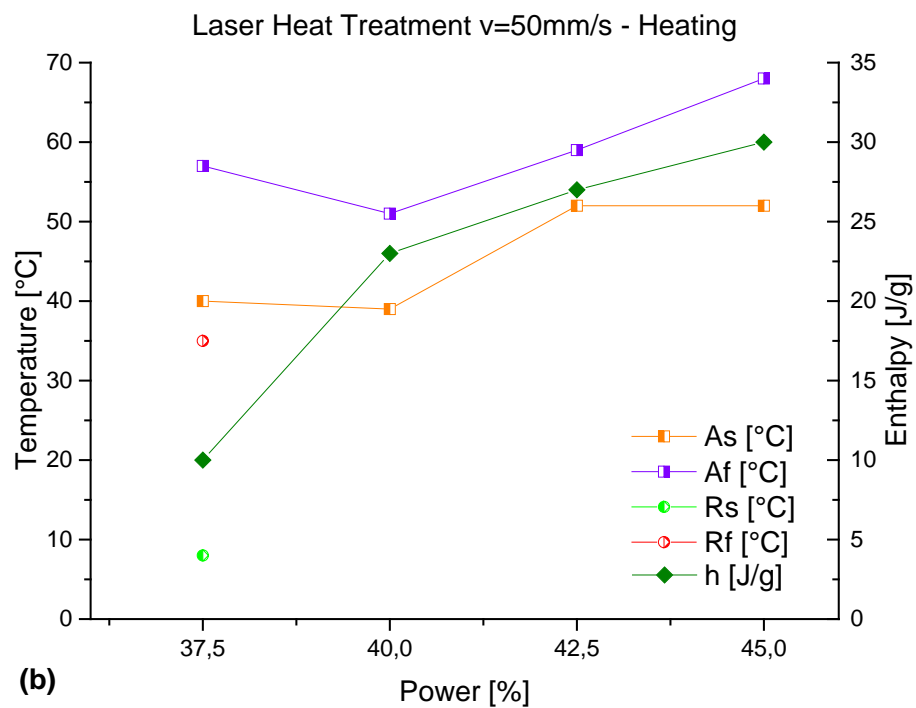
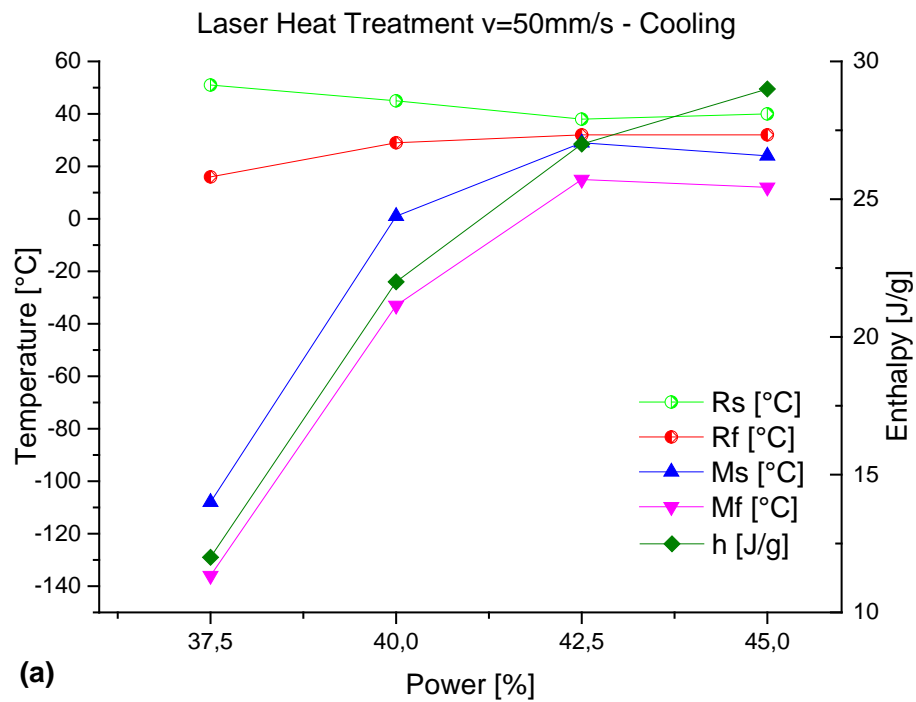


Figura 5.15 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a $v=50\text{mm/s}$ al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)

La velocità di trattamento intermedia ($v=50\text{mm/s}$) è caratterizzata dalla presenza costante di entrambi i picchi R ed M nella fase di raffreddamento (Figura 5.15.a). Il primo picco rimane praticamente sempre nella stessa posizione, mentre il secondo si avvicina al primo al crescere della potenza.

Nella fase di riscaldamento (Figura 5.15.b), il picco R si esaurisce a bassa potenza ed il picco A non sembra subire grossi spostamenti.

Il valore dell'entalpia globale di trasformazione è sempre in continua crescita in entrambe le fasi di raffreddamento e riscaldamento.

L'andamento dell'ampiezza dei picchi di trasformazione subisce un'inflexione in corrispondenza del valore di potenza $P=42,5\%$ (Figura 5.16), oltre al quale il restringimento dell'ampiezza dei picchi viene frenato o riprende a salire (picco A).

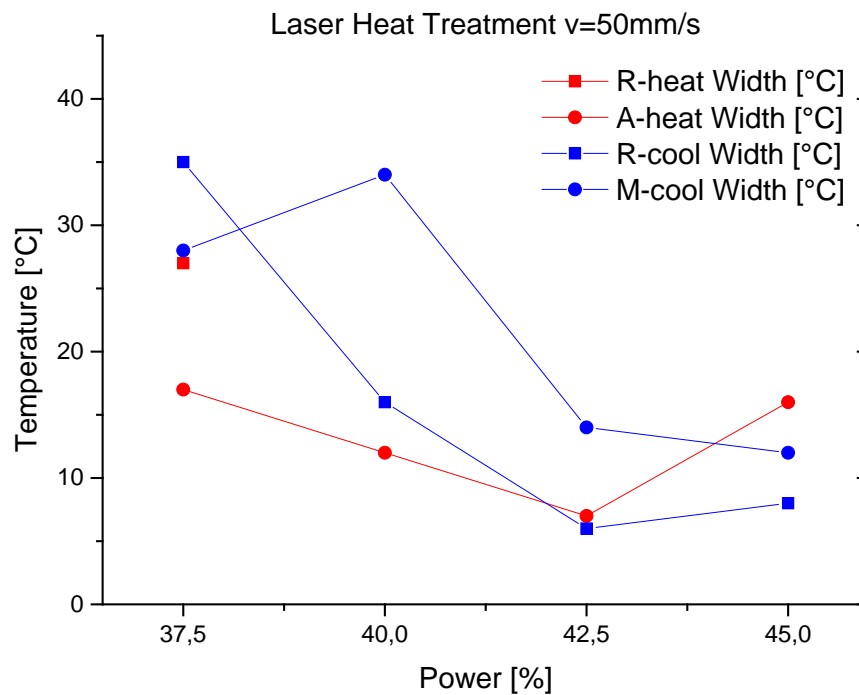


Figura 5.16 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità $v=50\text{mm/s}$ del trattamento laser al variare della potenza

5.3.2.3 Velocità di Scansione 55 mm/s

Al crescere della velocità di scansione, in Figura 5.17 si mostra la rappresentazione tridimensionale delle curve DSC in funzione della potenza laser per il valore massimo di velocità di scansione ($v=55\text{mm/s}$), a cui corrisponde il valore minimo di densità di potenza.

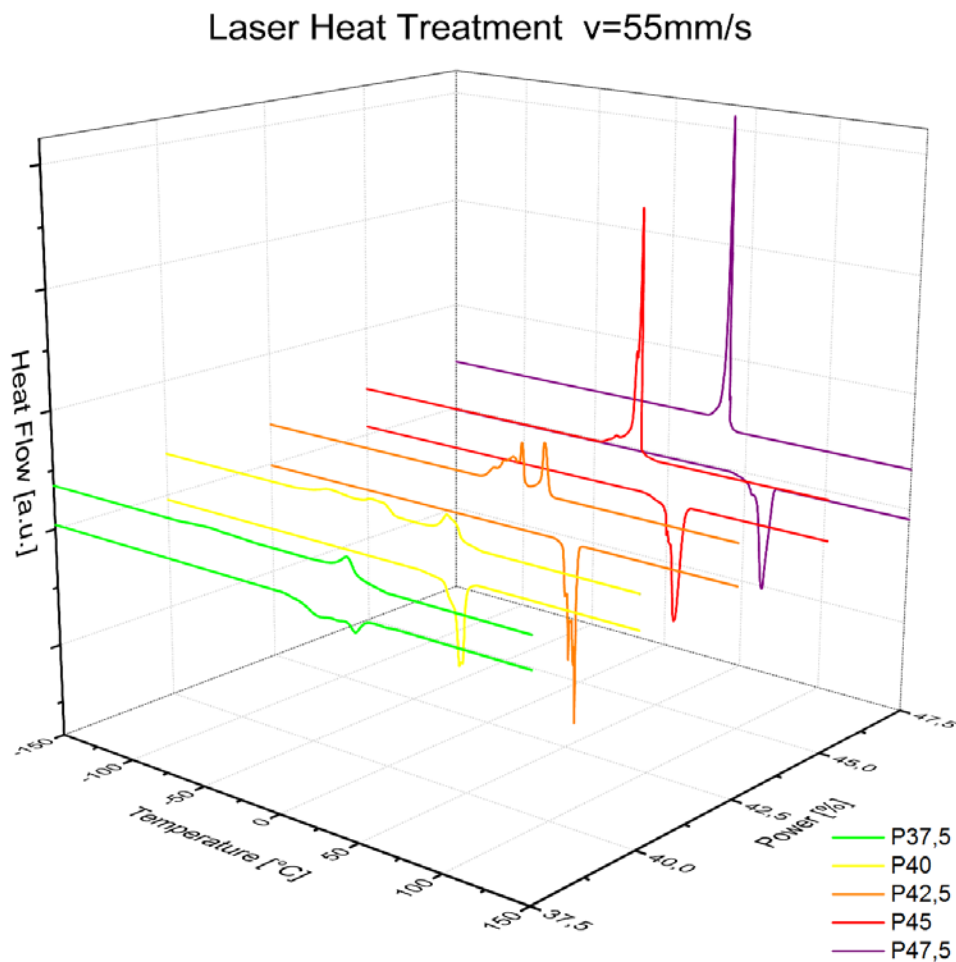


Figura 5.17 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a $v=55\text{mm/s}$ al variare della potenza

In Figura 5.18 si mostra l'evoluzione delle curve DSC, dove si può osservare come l'evoluzione dei picchi di trasformazione sia influenzato con una variabilità inferiore rispetto a quanto mostrato in precedenza, dato il minore valore di flusso di calore specifico impiegato nel trattamento laser.

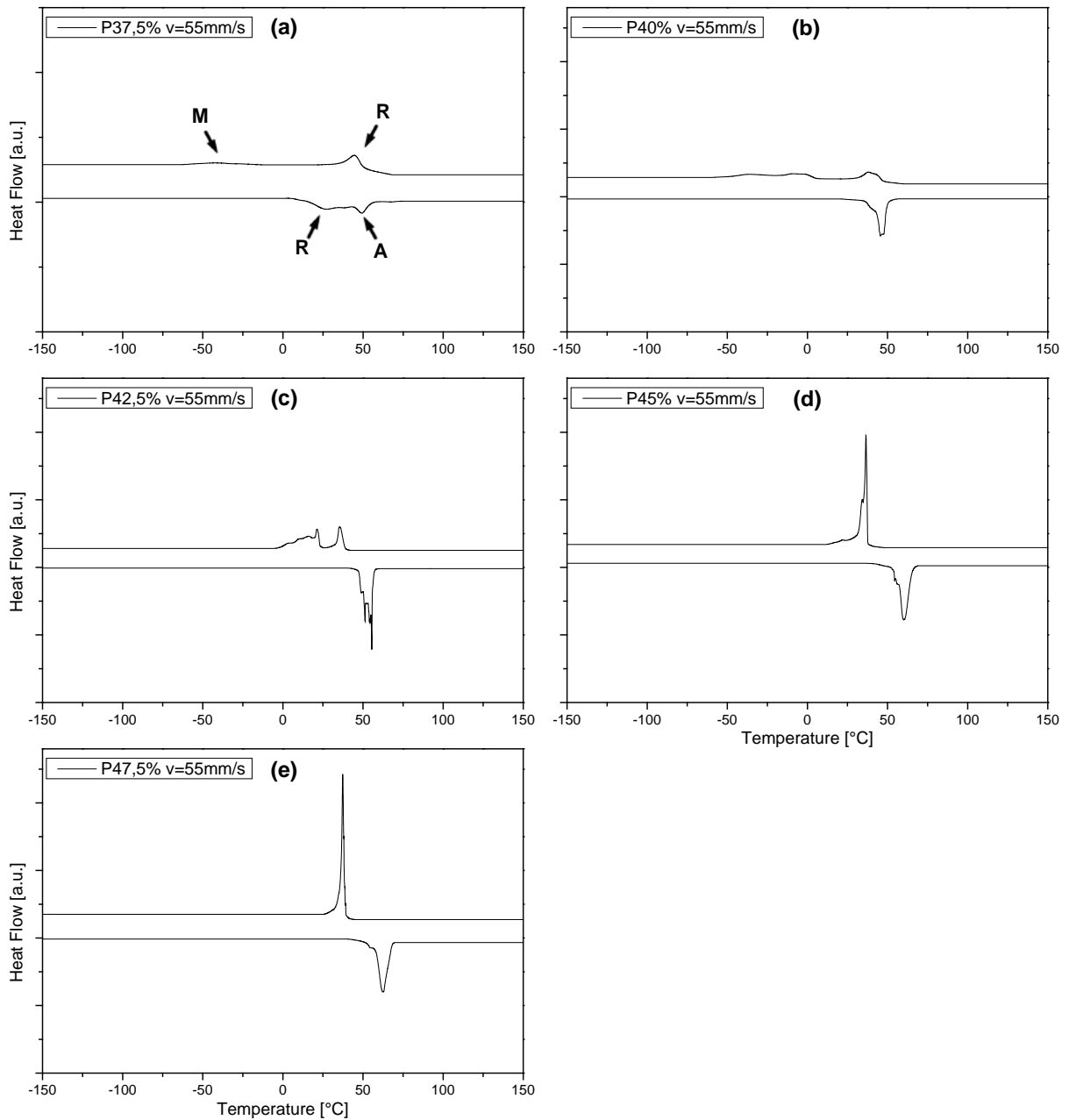


Figura 5.18 Rappresentazione dell'analisi DSC relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$): $v=55\text{mm/s}$ singola passata al variare della potenza

Nella fase di raffreddamento relativa a bassa potenza (Figura 5.18.a) è facilmente riconoscibile il picco della fase R, mentre la bassissima intensità del

picco M situato a basse temperature ne limita la sua visibilità. Nella fase di riscaldamento sono invece presenti entrambi i picchi R ed A, seppur di debole entità, distinti e di discreta ampiezza.

La fase M durante il raffreddamento compare in corrispondenza del successivo livello di potenza (Figura 5.18.b). Diversamente da ogni altro caso analizzato fino a questo momento, essa appare costituita da due picchi uniti, ma ben definiti. Il gruppo M così definito appare poco distante dal picco R che si presenta con una forma simile a quella osservata nel caso precedente (Figura 5.18.a). La fase di riscaldamento è invece ora caratterizzata da un picco A singolo e più intenso.

Con un livello di potenza più elevato (Figura 5.18.c), si osserva che i picchi R ed M uniti nella fase di raffreddamento, non sono più ben definiti, ma contrassegnati da una forma più frastagliata. Il materiale sembra quindi aver subito una degradazione dal punto di vista dell'omogeneità. Questa tendenza viene confermata anche nella fase di riscaldamento dove il picco A appare intenso, ma anch'esso irregolare.

I due livelli di potenza che seguono (Figura 5.18.d-e), sembrano entrambi portare a solubilizzazione il materiale (nel secondo caso in maniera più evidente). In entrambi i casi, i picchi R ed A presenti, sono molto intensi e privi della fase R.

L'andamento delle temperature di trasformazione e dell'energia coinvolta nella trasformazione di fase, in funzione della potenza, sono mostrati in Figura 5.19.

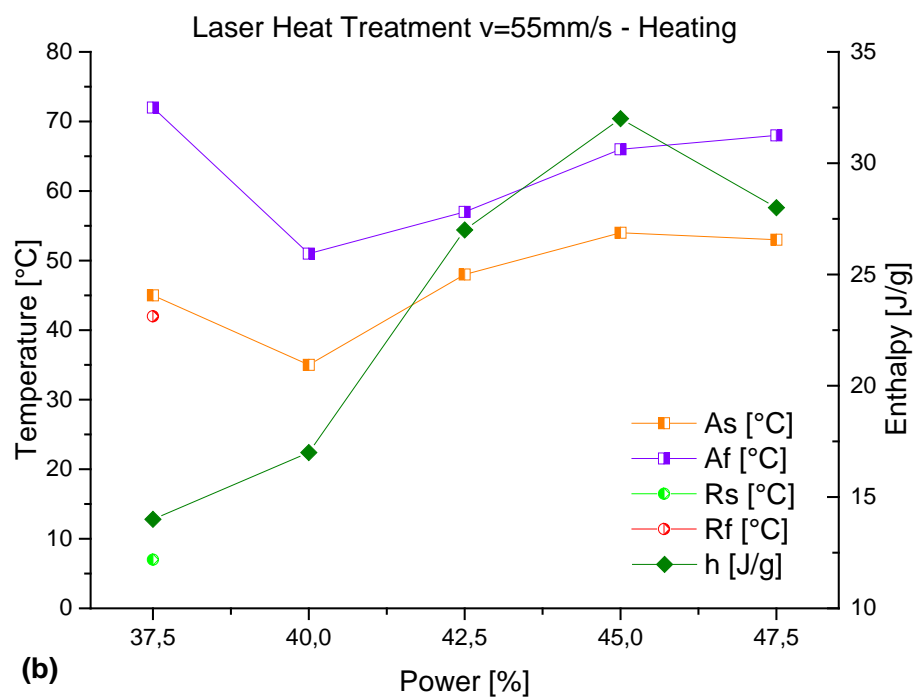
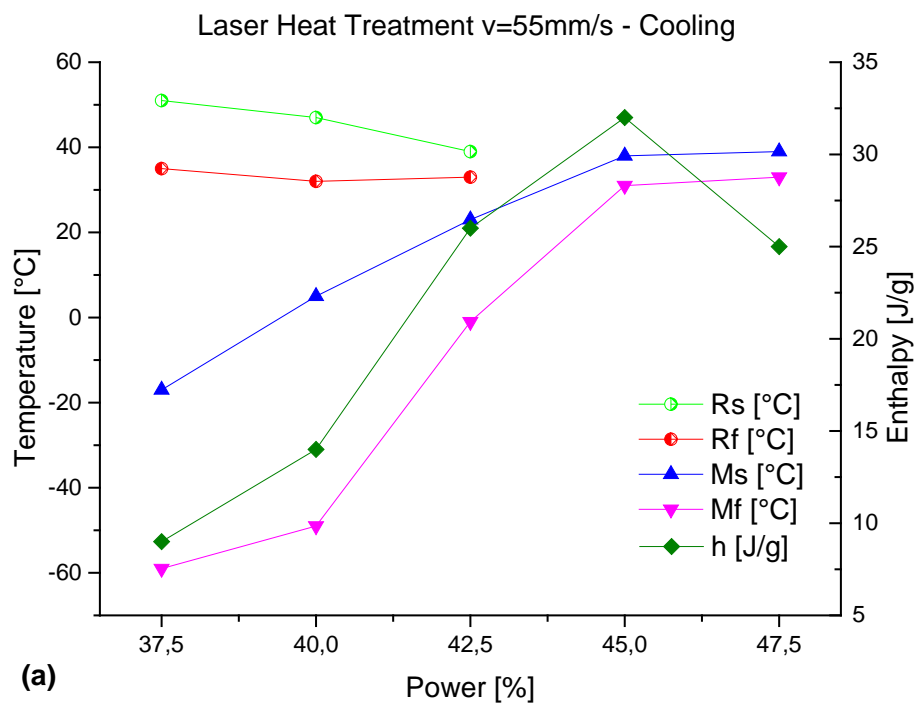


Figura 5.19 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a $v=55\text{mm/s}$ al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)

La velocità di trattamento più elevata ($v=55\text{mm/s}$) vede la presenza della fase R durante il raffreddamento (Figura 5.19.a), solamente per i primi due valori di potenza. Essa non subisce grossi spostamenti, ma vede l'avvicinarsi della fase M al crescere della potenza. L'andamento della fase M durante il riscaldamento (Figura 5.19.b), appare simile a quello osservato per il precedente livello di velocità. Essa non subisce infatti grossi spostamenti e permane in un intervallo di temperatura prossimo ai $50\text{-}60^\circ\text{C}$.

Il valore di entalpia totale è in continua crescita fino ad un valore di potenza ($P=45\%$) oltre al quale subisce una diminuzione.

L'ampiezza dei picchi di trasformazione è mostrata in Figura 5.20 in funzione della potenza del fascio laser, in corrispondenza del valore massimo di velocità di scansione investigato.

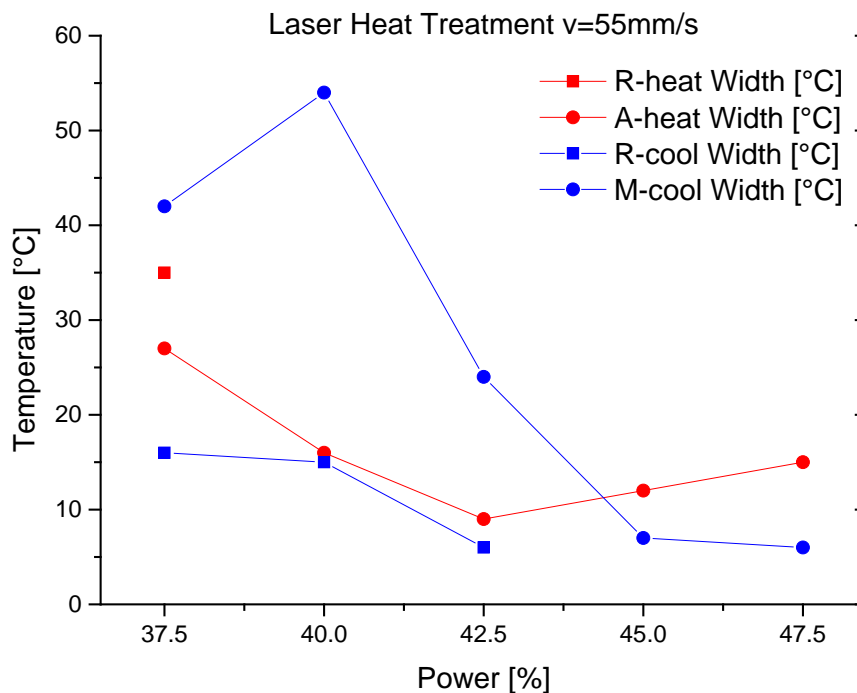


Figura 5.20 Andamento dell'ampiezza dei picchi DSC durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità $v=55\text{mm/s}$ del trattamento laser al variare della potenza

L'ampiezza della fase R, presente in modo prevalente nella fase di raffreddamento, ha un andamento decrescente. Le fasi M ed A, rispettivamente nel raffreddamento e nel riscaldamento, mostrano una tendenza opposta. La prima tende a crescere di ampiezza per poi diminuire, mentre la seconda decresce per poi aumentare d'ampiezza.

In definitiva, l'analisi quantitativa conferma la tendenza riportata in letteratura valida per il trattamento termico in forno.

La fase di raffreddamento è caratterizzata dalla presenza del picco romboidale che si avvicina a quello martensitico al crescere della potenza. L'aumento di potenza del fascio laser, in modo analogo all'aumento di temperatura del trattamento convenzionale, causa anche una minor dispersione dei picchi che diventano più intensi e concentrati fino alla solubilizzazione del materiale.

La fase di riscaldamento è caratterizzata dalla presenza del picco austenitico che, non subendo grosse variazioni in termine di temperature di inizio e fine trasformazione, aumenta anch'esso in intensità fino ad un determinato valore di potenza per poi decrescere nuovamente. Il riscaldamento vede la presenza della fase romboidale solamente per bassi valori di potenza e a temperature prossime a quelle che caratterizzano la presenza del picco martensitico.

In base ai dati ottenuti si presume che i risultati migliori siano prodotti dalle potenze 37,5% e 40% relative rispettivamente alle velocità 45mm/s e 50mm/s.

5.3.3 Caratterizzazione Meccanica

Le prove meccaniche sono state condotte per valutare la risposta sforzo-deformazione per le due fasi caratteristiche del NiTi: (i) ad alta temperatura, in cui il materiale si trova in fase austenitica stabile; (ii) a bassa temperatura, in cui il materiale si trova in fase martensitica stabile.

È noto come le leghe SMA deformate plasticamente in fase martensitica non siano in grado di recuperare la forma originaria, una volta deformati e rimosso il carico applicato.

Sollecitando invece il campione in fase austenitica, ma entro il valore limite di temperatura M_d , si verifica il fenomeno della superelasticità dovuto all'insorgenza di martensite indotta da stress, che porta ad un recupero della deformazione impartita. Il materiale in questa condizione è capace di sopportare grosse deformazioni fintanto che tutta l'austenite si trasforma in martensite. Da quel momento in poi, ulteriori sollecitazioni causano invece una deformazione plastica irreversibile nel materiale. Pertanto la prova meccanica eseguita ad alta temperatura ($A_f < T < M_d$) deve essere caratterizzata dalla presenza del cosiddetto *plateau martensitico*.

La valutazione della curva sforzo-deformazione è stata eseguita sui fili trattati termicamente a $v=50\text{mm/s}$ al variare della potenza. Il materiale viene inoltre testato nella sua condizione originaria (*as-received*), incrudito ($R=52\%$) ed in seguito a trattamento termico convenzionale in forno (400°C per 15 min).

In Figura 5.21 si mostra l'evoluzione della risposta meccanica a bassa ed alta temperatura in varie condizioni del filo. Si osserva come, quanto già discusso per la risposta calorimetrica, la risposta meccanica sia significativamente influenzata dalla condizione del materiale. Tali differenze sono caratteristiche dei materiali SMA, mentre per materiali tradizionali tali differenze non così evidenti.

Flexinol - As Received, Cold Worked, Oven Heat Treated

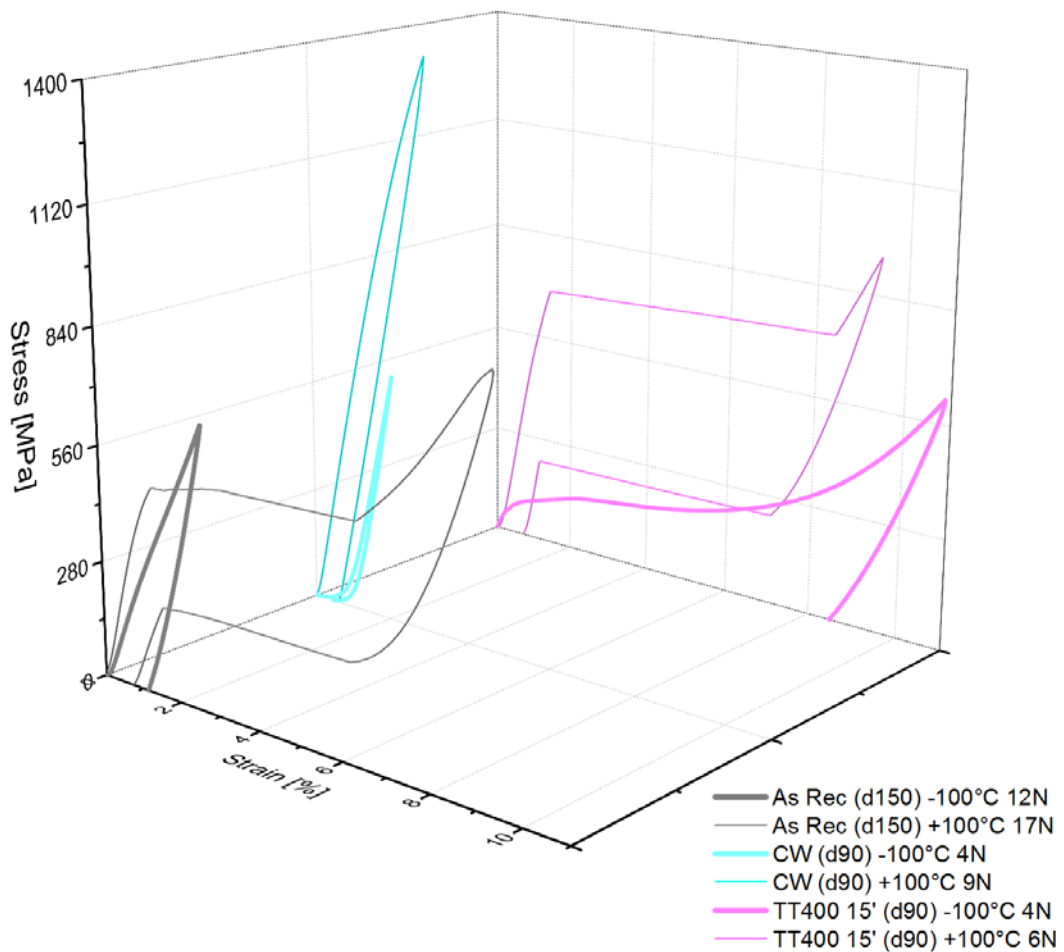


Figura 5.21 Analisi meccanica su campioni NiTi nelle condizioni: as received, cold worked e trattato termicamente in forno (T=400°C per 15 minuti) in seguito ad incrudimento

La risposta meccanica della martensite è simile alla risposta di un materiale tradizionale in cui la componente di deformazione residua, a seguito della rimozione del carico, è rilevante. Al contrario, la fase austenitica mostra un

comportamento completamente differente, in cui si osserva la cosiddetta curva a bandiera, in cui si osserva un *plateau* importante, oltre il quale lo sforzo continua a crescere e nella fase di scarico si può recuperare completamente o quasi la deformazione imposta.

In Figura 5.22 si osserva dal punto di vista quantitativo l'evoluzione della risposta meccanica dei fili nelle varie condizioni. Le curve del filo nella condizione *as received* indica come il filo commerciale, nella condizione di vendita in cui i trattamenti termo-meccanici, che hanno portato alla sua realizzazione, sono stati ottimizzati per massimizzare la risposta funzionale del filo per attuatori.

A seguito del processo di trafilatura con una riduzione di sezione pari a circa 50%, si osserva come il materiale non mostri la superelasticità in fase austenitica ma che non ci sia differenza di comportamento tra le due fasi. Ciò indica che la trasformazione di fase è stata soppressa, come già confermato dall'analisi calorimetrica.

Come è noto, le proprietà meccaniche come la durezza e la resistenza a rottura dei materiali metallici aumenta all'aumentare dello stato di incrudimento del materiale stesso. La lavorazione a freddo del materiale aumenta il numero delle dislocazioni che accumulandosi, interferiscono tra di loro ostacolandosi a vicenda. Il movimento di queste viene così limitato e si traduce in un rafforzamento della struttura del materiale. L'effetto dell'incrudimento viene ridotto dal trattamento termico, che consente al materiale di riarrangiarsi in forma più ordinata, disperdendo le dislocazioni.

Nella condizione successiva, in cui il filo incrudito è stato sottoposto al trattamento termico convenzionale preso come riferimento in questo lavoro di tesi, si osserva come la risposta meccanica sia sostanzialmente ridefinita, come osservata nella condizione *as received*.

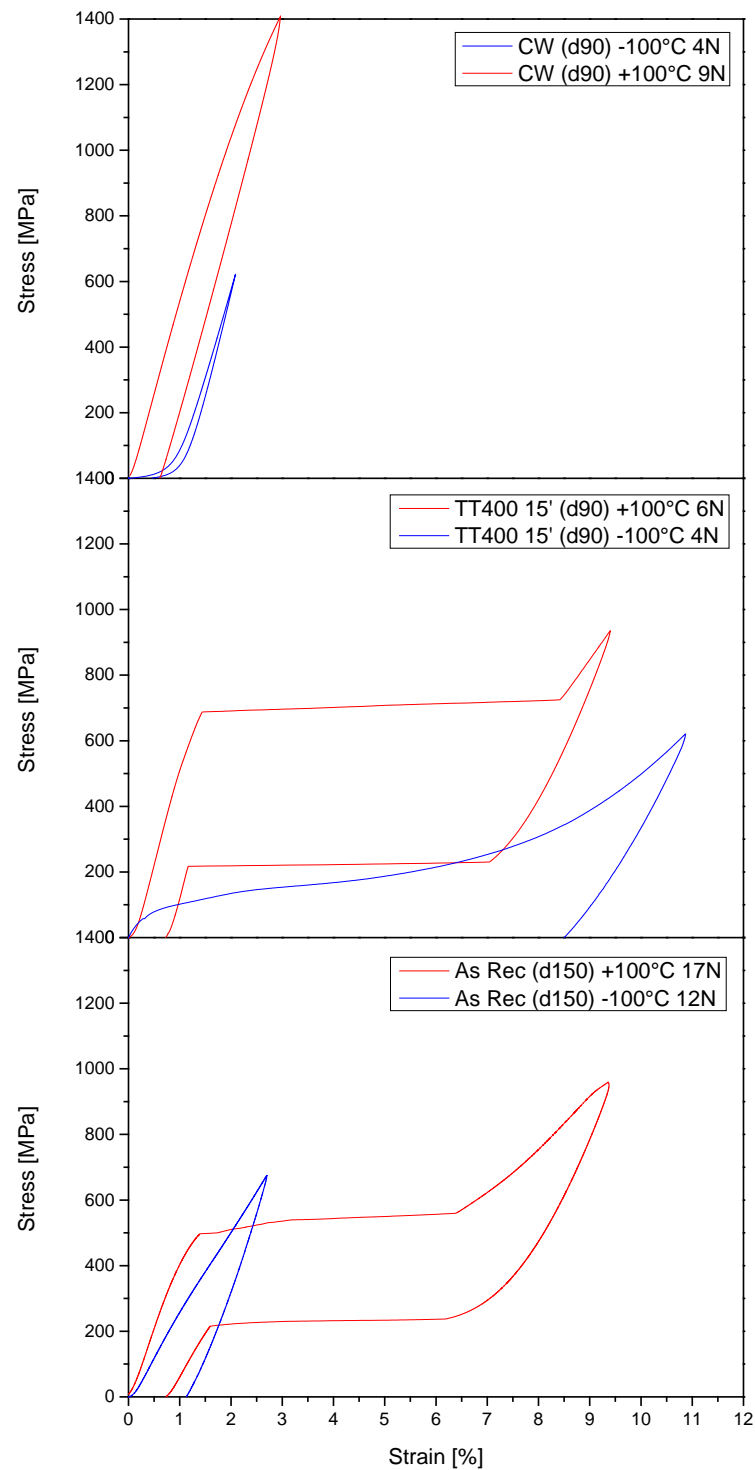


Figura 5.22 Rappresentazione dell'analisi meccanica relativa alle singole condizioni di trattamento termico in forno su campioni NiTi (CW - $\phi=90\mu\text{m}$)

In modo analogo, la risposta meccanica è stata valutata sui fili sottoposti a trattamento termico di *shape setting* mediante fascio laser, come illustrato in Figura 5.23.

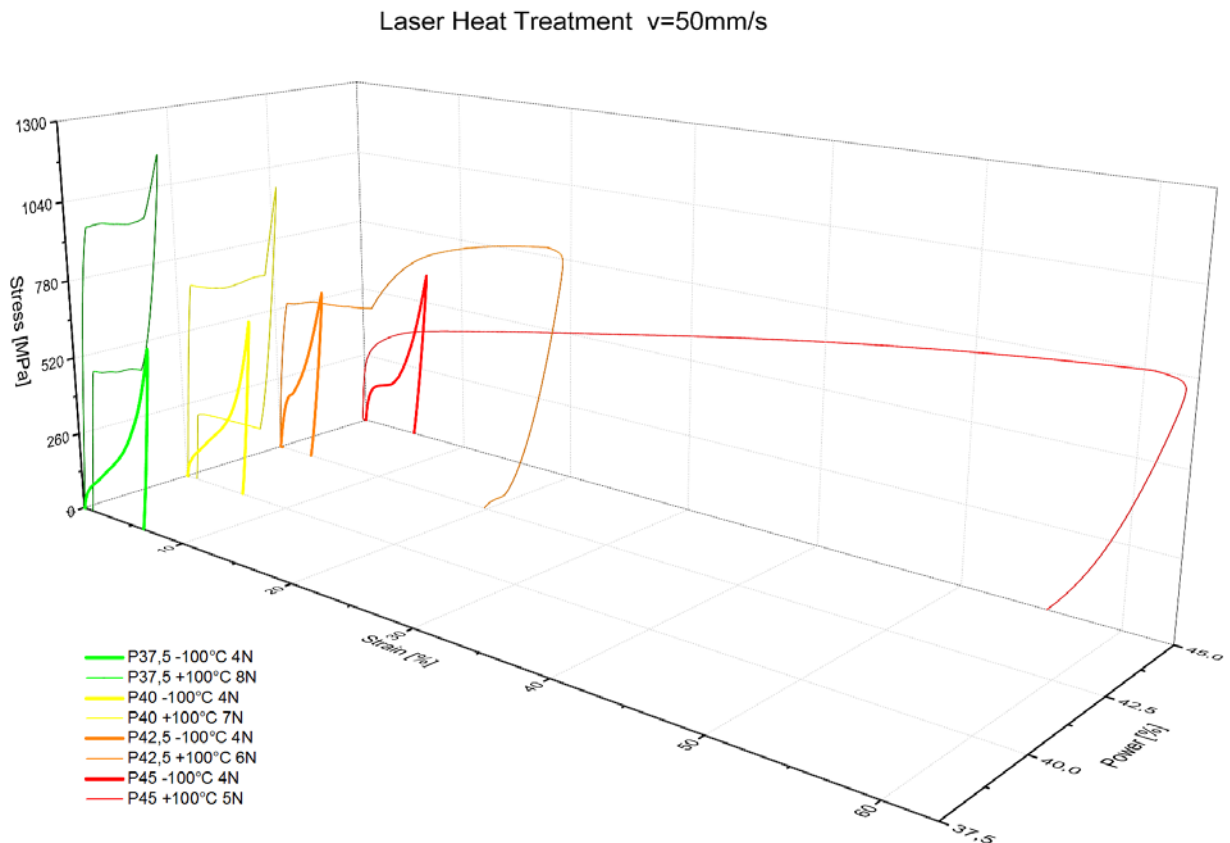


Figura 5.23 Analisi meccanica su campioni NiTi trattati a laser con singola passata a v=50mm/s al variare della potenza

Al crescere del livello di potenza del trattamento laser, i campioni vengono sollecitati con uno sforzo di trazione sempre minore (vedi Figura 5.24). Le proprietà meccaniche del materiale sono infatti superiori nel campione trattato a bassa potenza e pertanto vicino alla condizione del materiale incrudito. Incrementando la potenza, e quindi l'intensità del trattamento termico, il materiale tende ad avvicinarsi alla condizione del materiale solubilizzato con un conseguente impoverimento delle proprietà meccaniche, per le elevate temperature che possono essere raggiunte ad elevata potenza.

È immediato notare che, per il livello di potenza più elevato, la temperatura alla quale si è eseguita l'analisi per la fase austenitica, risulta essere superiore della

temperatura limite M_d . Il materiale, pur essendo in fase austenitica, presenta una curva in costante crescita ed il *plateau martensitico* non è presente. Questo sta dimostrando come la struttura del materiale sia in continua evoluzione al mutare dei parametri di processo.

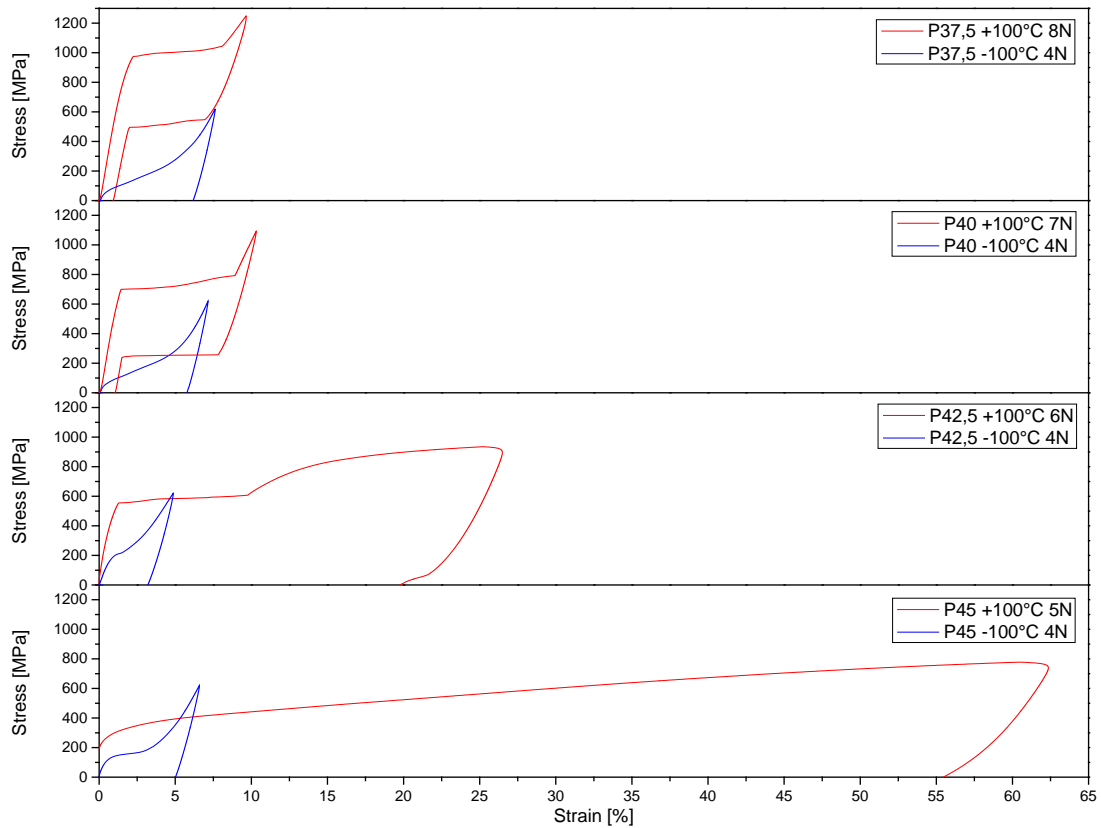


Figura 5.24 Rappresentazione dell'analisi DMA relativa alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$): $v=50\text{mm/s}$ singola passata al variare della potenza

Infine, in Tabella 5-7 si riassumono i risultati numerici ottenuti dai grafici sforzo-deformazione precedentemente mostrati.

Condizione Campione	Diametro [μm]	T [°C]	Carico Max [N]	Sforzo Max [MPa]
As Received	150	-100	12	679
As Received	150	100	17	962
Cold Worked R=52%	90	-100	4	629
Cold Worked R=52%	90	100	9	1415
TT Forno - T=400°C 15min	90	-100	4	629
TT Forno - T=400°C 15min	90	100	6	943
TT Laser - v=50mm/s P37,5%	90	-100	4	629
TT Laser - v=50mm/s P37,5%	90	100	8	1258
TT Laser - v=50mm/s P40%	90	-100	4	629
TT Laser - v=50mm/s P40%	90	100	7	1100
TT Laser - v=50mm/s P42,5%	90	-100	4	629
TT Laser - v=50mm/s P42,5%	90	100	6	943
TT Laser - v=50mm/s P45%	90	-100	4	629
TT Laser - v=50mm/s P45%	90	100	5	786

Tabella 5-7 Riassunto della variabili misurate nelle prove meccaniche su campioni Flexinol nelle condizioni: originaria, incrudito, trattato in forno e trattato a laser

Dal punto di vista quantitativo, sono state misurate delle grandezze caratteristiche fondamentali per i materiali SMA, come il modulo elastico, valori di sforzo e deformazione a cui avviene il recupero parziale o totale del carico, a seguito della sua rimozione, in funzione dello stato del materiale (e quindi della temperatura). Tali grandezze sono state misurate relativamente al *plateau* nella curva sforzo-deformazione, in cui avviene la trasformazione di fase martensitica, indotta da sforzo (SIM) e non da un variazione di temperatura. La schematizzazione di tali grandezze è mostrata in Figura 5.25.

All'inizio del *plateau*, sono stati identificati il corrispondente valore di sforzo (σ_{Ms}) e di deformazione (ϵ_{Ms}). In modo analogo, è stata misurata la deformazione al termine del tratto di *plateau* (ϵ_{Mf}) e la deformazione corrispondente alla lunghezza del *plateau* stesso ($\epsilon_{plateau}$), calcolata come differenza tra la deformazione di inizio e fine *plateau* ($\epsilon_{Ms} - \epsilon_{Mf}$), a cui corrisponde la fine della trasformazione martensitica.

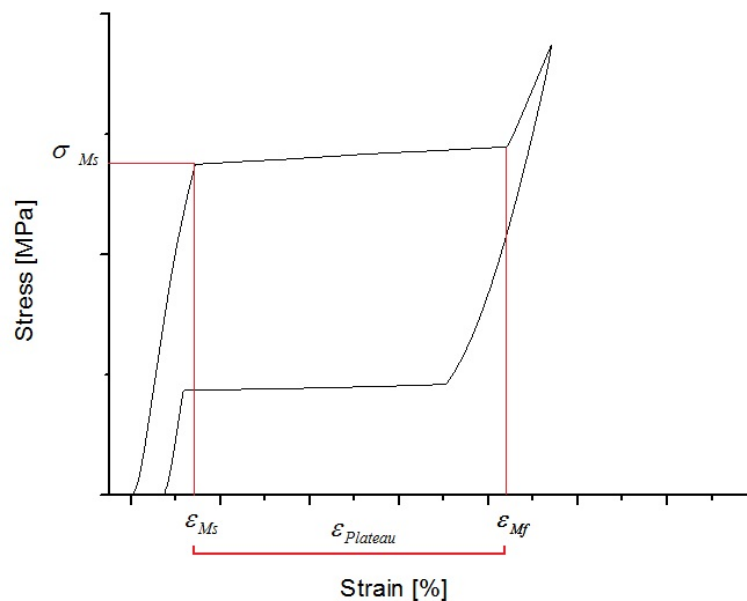


Figura 5.25 Schema rappresentativo delle grandezze misurate sul *plateau* di trasformazione martensitica sulla curva sforzo-deformazione

In Figura 5.26, Figura 5.27 e in Figura 5.28 si riportano i valori delle varie grandezze, in funzione delle due fasi caratteristiche (A e M).

In Figura 5.26 si mostra l'andamento delle deformazioni caratteristiche e dello sforzo, indicati in Figura 5.25, in austenite.

Il *plateau martensitico*, appare solamente su tre delle quattro condizioni di trattamento laser sperimentate in fase austenitica, come mostrato in Figura 5.26. La condizione di trattamento eseguita con il valore di potenza più alto è stata testata ad un livello di temperatura presumibilmente superiore a M_d . Per questa ragione, non si ha formazione di martensite indotta da stress (SIM) e quello che ne risulta è una curva carichi-allungamenti in costante crescita priva di *plateau*. Al contrario, altra possibile ragione di tale comportamento potrebbe essere legata al fatto che il materiale non sia in grado di mostrare il *plateau martensitico* se il materiale fosse stato trattato a temperature troppo elevate, in quanto solubilizzato.

Si osserva come la deformazione di inizio *plateau* ϵ_{Ms} rimanga pressoché costante al variare della potenza laser da 37.5% fino a 42.5%, e vale circa 2%. Al contrario, sia ϵ_{Mf} che $\epsilon_{plateau}$ crescono in modo proporzionale alla potenza; tali grandezze aumentano rispettivamente da circa 8% fino al 10% e da circa 6% a 8%. Ciò indica un allungamento del *plateau martensitico* (indicato dalla curva blu in Figura 5.26) al crescere della potenza del fascio laser durante il trattamento termico.

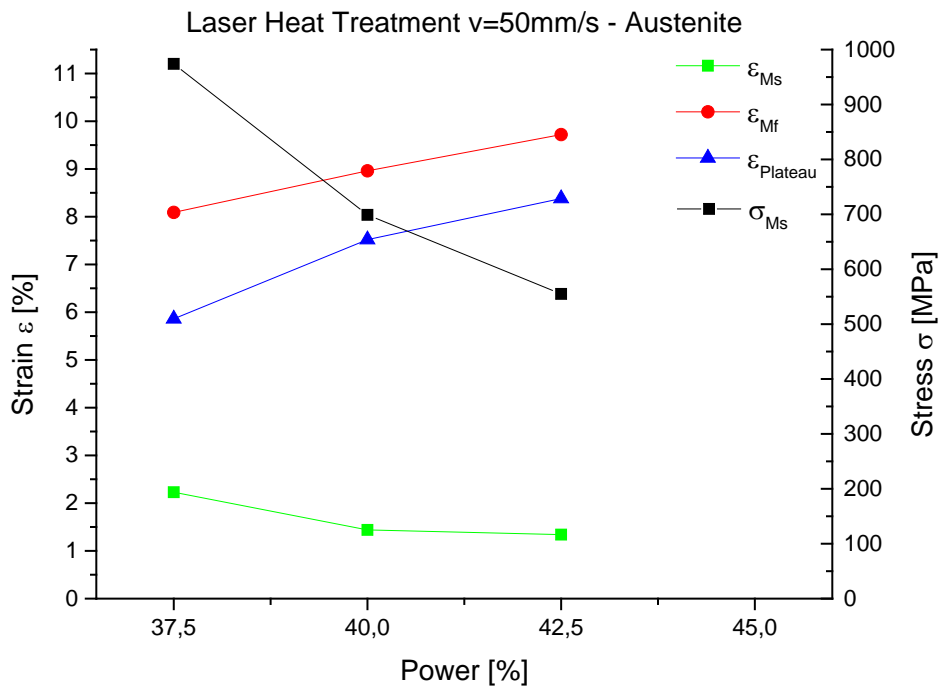


Figura 5.26 Analisi quantitativa dei parametri di sforzo σ e deformazione ϵ relativi al *plateau della trasformazione martensitica* durante l'analisi meccanica dei campioni trattati laser al variare della potenza

La variabile maggiormente influenzata dalla potenza con cui si esegue il trattamento laser è invece lo sforzo di inizio *plateau* σ_{Ms} , che decresce da 1000MPa a 500MPa al crescere della potenza da 37.5% a 42.5%.

In Figura 5.27 si mostra invece l'andamento della deformazione massima ϵ_{max} e di quella residua ϵ_{res} , associate al modulo elastico in fase austenitica.

La curva rossa in Figura 5.27 rappresenta la deformazione massima ϵ_{max} subita dal campione in corrispondenza del valore massimo di carico applicato in fase austenitica. Benché i campioni trattati a bassa potenza laser siano stati sollecitati con valori di carico massimo superiori, l'allungamento totale subito dal campione risulta più elevato in corrispondenza del materiale trattato a potenza laser superiore. Si osserva inoltre una dipendenza di tipo esponenziale tra ϵ_{max} e la potenza laser, in cui tale grandezza varia tra il 10% ed il 60%.

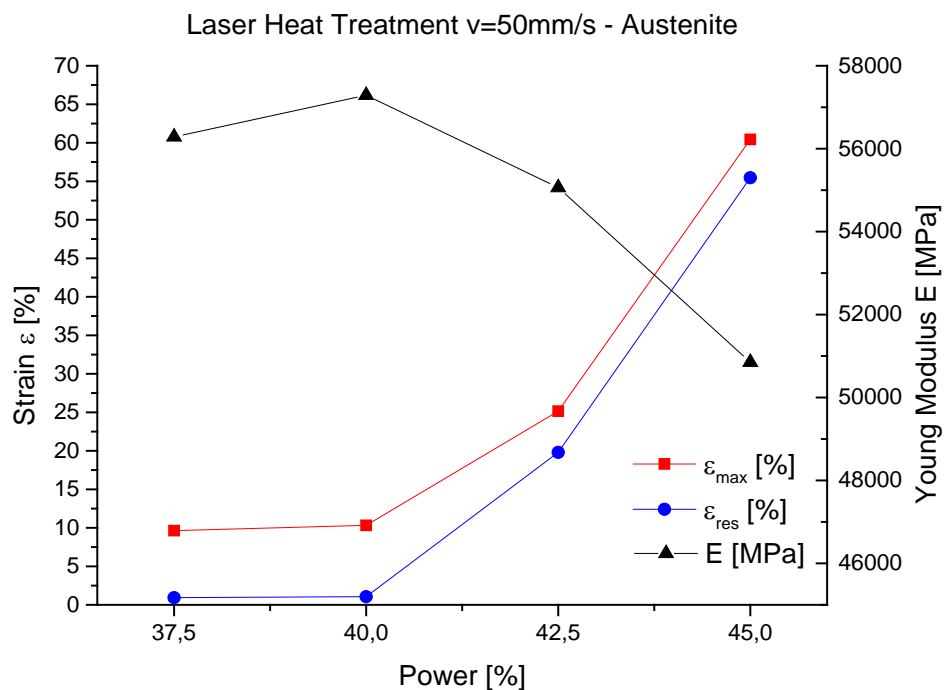


Figura 5.27 Analisi quantitativa dei parametri deformazione ϵ e modulo elastico E in campo austenitico durante l'analisi meccanica dei campioni trattati laser al variare della potenza

Questo comportamento si spiega in quanto il materiale tende a diventare meno rigido, in quanto al crescere della temperatura, proporzionale alla potenza del fascio laser, il materiale si avvicina alla condizione solubilizzata, che è molto deformabile. Questo trova conferma osservando l'andamento del modulo elastico (vedi curva nera di Figura 5.27). Infatti, il modulo elastico diminuisce da 58 GPa a 51 GPa. Dal punto di vista del confronto con la letteratura, si osserva come l'intervallo dei moduli elastici dei fili in fase martensitica sia coerente con i dati di letteratura (K. Otsuka, 2005).

La deformazione residua (Figura 5.27, curva blu) rappresenta il valore di deformazione plastica subita dal campione al cessare del carico. Essa mostra un andamento simile a quello della deformazione totale al variare della potenza, e quindi superiore per alti valori di potenza laser nel trattamento termico. La deformazione residua cresce da circa il 3% fino al 55%. Entrambi i valori di deformazione (totale e residua) crescono in modo esponenziale al variare della potenza laser e quindi al venire meno degli effetti dell'incrudimento ed all'aumentare del grado di ricottura del materiale.

In modo analogo, tale analisi è stata proposta anche in fase martensitica. Al contrario della fase austenitica, la martensite non mostra il *plateau*, quindi è

stato possibile valutare esclusivamente gli andamenti del modulo elastico e delle deformazioni residue e massime, come mostrato in Figura 5.28.

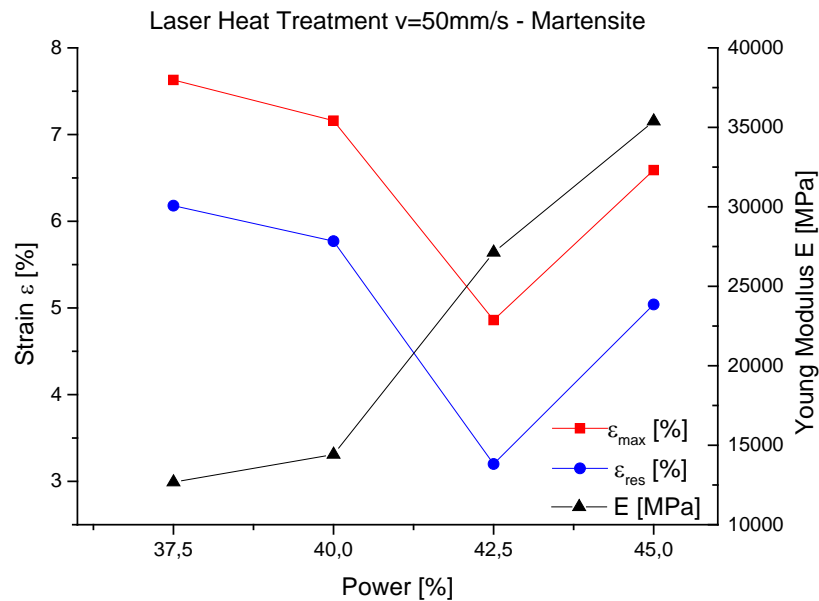


Figura 5.28 Analisi quantitativa dei parametri deformazione ϵ e modulo elastico E in campo martensitico durante l'analisi meccanica dei campioni trattati laser al variare della potenza

Prima di tutto, si osserva come gli andamenti delle grandezze prese in esame, misurati in fase martensitica, siano influenzati, anche in questo caso, dalla potenza laser e che mostrano andamenti differenti rispetto a quanto descritto precedentemente in fase austenitica.

Sia la deformazione residua che quella massima decrescono con la potenza, fino al valore $P_{42,5\%}$, oltre al quale riprendono a salire. Infatti, la deformazione residua diminuisce da circa 6% fino al 3%, poi risale al 5%, mentre quella massima diminuisce da circa 8% fino al 5% per poi risalire al 6%. Diventa difficile riuscire a dare una spiegazione di tale comportamento. E' però possibile sottolineare come la differenza tra queste due deformazione, che indica la deformazione recuperabile dal filo, rimanga pressoché costante. Questo porta dunque a concludere che, in tutte le potenze laser valutate per eseguire il trattamento sul filo SMA, la potenza non è in grado di modificare la deformazione di tipo elastica.

Al contrario, il modulo elastico tende a crescere con la potenza laser da un valore di circa 13GPa ad un valore di 35GPa. I livelli di potenza 37,5%-45% portano ad un valore di modulo elastico assolutamente coerente con i dati della letteratura (K. Otsuka, 2005), mentre per valori di potenza superiori il

modulo elastico diventa simile a quello dell'austenite, almeno come ordine di grandezza. Questo indica che la temperatura del trattamento termico è stata probabilmente troppo elevata.

Infine, tutti i dati sperimentali sono stati riassunti in Tabella 5-8 e Tabella 5-9, confrontando i risultati dei fili nello stato *as received*, incrudito e dopo trattamento convenzionale in forno.

Condizione	Parametri	σ_{\max} [MPa]	σ_{Ms} [Mpa]	ϵ_{Ms} [%]	ϵ_{Mf} [%]	$\epsilon_{M\ tot}$ [%]	ϵ_{\max} [%]	ϵ_{res} [%]	E [Mpa]
As Rec.		962	495	1,38	6,40	5,02	9,36	0,75	45590
CW	R=52%	1415					2,96	0,62	
TT Forno	T=400°C 15min	943	688	1,45	8,42	6,97	9,40	0,73	59772
TT Laser	v=50mm/s P37,5%	1258	974	2,23	8,09	5,86	9,64	0,93	56285
TT Laser	v=50mm/s P40%	1100	699	1,44	8,96	7,52	10,32	1,06	57290
TT Laser	v=50mm/s P42,5%	943	555	1,34	9,72	8,38	25,15	19,80	55062
TT Laser	v=50mm/s P45%	786					60,44	55,47	50850

Tabella 5-8 Dati relativi all'analisi meccanica su campioni NiTi in fase austenitica, al variare della potenza

Condizione	Parametri	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{\max} [%]	ϵ_{res} [%]
As Recived		679	2,70	1,13
Cold Worked	R=52%	629	2,08	0,48
TT Forno	T=400°C 15min	629	10,86	8,50
TT Laser	v=50mm/s P37,5%	629	7,63	6,18
TT Laser	v=50mm/s P40%	629	7,16	5,77
TT Laser	v=50mm/s P42,5%	629	4,86	3,20
TT Laser	v=50mm/s P45%	629	6,59	5,04

Tabella 5-9 Dati relativi all'analisi meccanica su campioni NiTi su campioni NiTi in fase martensitica, al variare della potenza

5.3.4 Caratterizzazione del Recupero di Deformazione

La caratterizzazione del comportamento termo-meccanico dei fili SMA in NiTi è stata eseguita mediante prove di recupero di deformazione (*strain recovery*). Questo tipo di prova consiste nell'applicare un carico costante e valutare la variazione di allungamento che si osserva nel passaggio di fase da austenite a martensite, e viceversa. Tale misura fornisce, dunque, una prima stima della corsa che il filo può fornire se utilizzato come attuatore, a seguito di una scansione di temperatura attorno alla trasformazione di fase; tale valore di corsa dipende dal carico applicato, che rimane costante durante tutta la scansione di temperatura.

Le prove sperimentali sono state eseguite sugli stessi campioni, precedentemente caratterizzati dalle prove meccaniche: (i) filo as received; (ii) filo incrudito; (iii) fili trattati laser ($v=50$ mm/s al variare della potenza) ed in forno (400°C per 15 min).

La prova viene eseguita per due livelli di carico: il carico inferiore (200MPa) è stato selezionato coerentemente al valore di carico massimo consigliato dall'azienda produttrice del materiale, mentre il carico superiore (400MPa) per studiare l'evoluzione delle proprietà del materiale al variare della sollecitazione.

Il ciclo termico è mantenuto costante per tutti i campioni in modo da consentire la trasformazione di fase del materiale in ogni condizione.

In Tabella 5-10 sono riassunte le prove che sono state eseguite con tutte le indicazioni di carico, di sforzo applicato e di numero di cicli eseguiti.

Condizione Campione	ϕ [μm]	Ciclo Termico [$^{\circ}\text{C}$]	# Cicli	σ [MPa]	M [g]
As Received	150	da -50 a +150	5	200	360
As Received	150	da -50 a +150	5	400	720
Cold Worked R=52%	90	da -50 a +150	2	200	130
TT Forno T=400 $^{\circ}\text{C}$ 15min	90	da -50 a +150	4	200	130
TT Forno T=400 $^{\circ}\text{C}$ 15min	90	da -50 a +150	5	400	260
TT Laser v=50mm/s P37,5%	90	da -50 a +150	3	200	130
TT Laser v=50mm/s P37,5%	90	da -50 a +150	3	400	260
TT Laser v=50mm/s P40%	90	da -50 a +150	4	200	130
TT Laser v=50mm/s P40%	90	da -50 a +150	10	200	130
TT Laser v=50mm/s P40%	90	da -50 a +150	3	400	260
TT Laser v=50mm/s P42,5%	90	da -50 a +150	5	200	130
TT Laser v=50mm/s P42,5%	90	da -50 a +150	3	400	260
TT Laser v=50mm/s P45%	90	da -50 a +150	2	200	130
TT Laser v=50mm/s P45%	90	da -50 a +150	3	400	260

Tabella 5-10 Riassunto delle prove di recupero di deformazione su campioni Flexinol nelle condizioni: originaria, incrudito, trattato in forno e trattato a laser

L'assenza dell'effetto della memoria di forma sul filo incrudito è provata dall'indipendenza dell'allungamento del materiale sollecitato a trazione al variare della temperatura, come mostrato da Figura 5.29. Non è stato pertanto necessario, per questa condizione, ripetere la prova variando il valore del carico applicato.

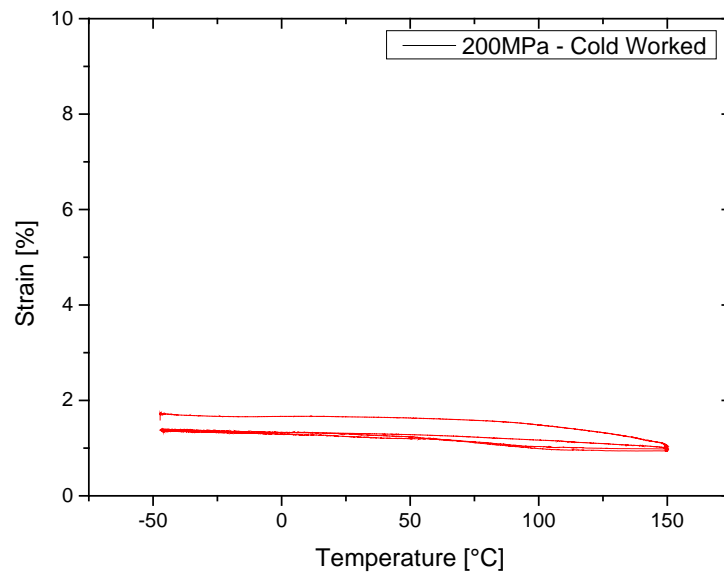


Figura 5.29 Prova di recupero di deformazione su campione NiTi incrudito sottoposto a carico di trazione (200MPa)

Per tutte le condizioni restanti, la prova viene eseguita per due valori di sforzo differenti in modo da fornire un'analisi comportamentale del materiale più ampia.

Il valore di deformazione del materiale è calcolato in riferimento al valore di lunghezza iniziale del campione all'inizio della prova e mantenendolo sotto carico. A seguito dell'applicazione del carico infatti, il campione subisce un vistoso allungamento che non rimane però costante al termine di ogni ciclo termico. Per tale ragione è pratica comune sottoporre il materiale a ripetuti cicli di *training* prima della sua messa in opera.

La bontà del trattamento termico eseguito è definita anche dalla quantità di cicli richiesti dal campione prima di mostrare un comportamento stabile al variare delle condizioni di prova. Pertanto l'approssimazione introdotta dall'unica misurazione della lunghezza iniziale ad inizio prova, è tanto più accettabile quando lo scostamento del suo valore tra due cicli termici successivi è di piccola entità.

In Figura 5.30 si mostrano i risultati delle prove di recupero per il filo nella condizione *as received* e dopo il trattamento termico convenzionale in forno, preso come riferimento per questo lavoro.

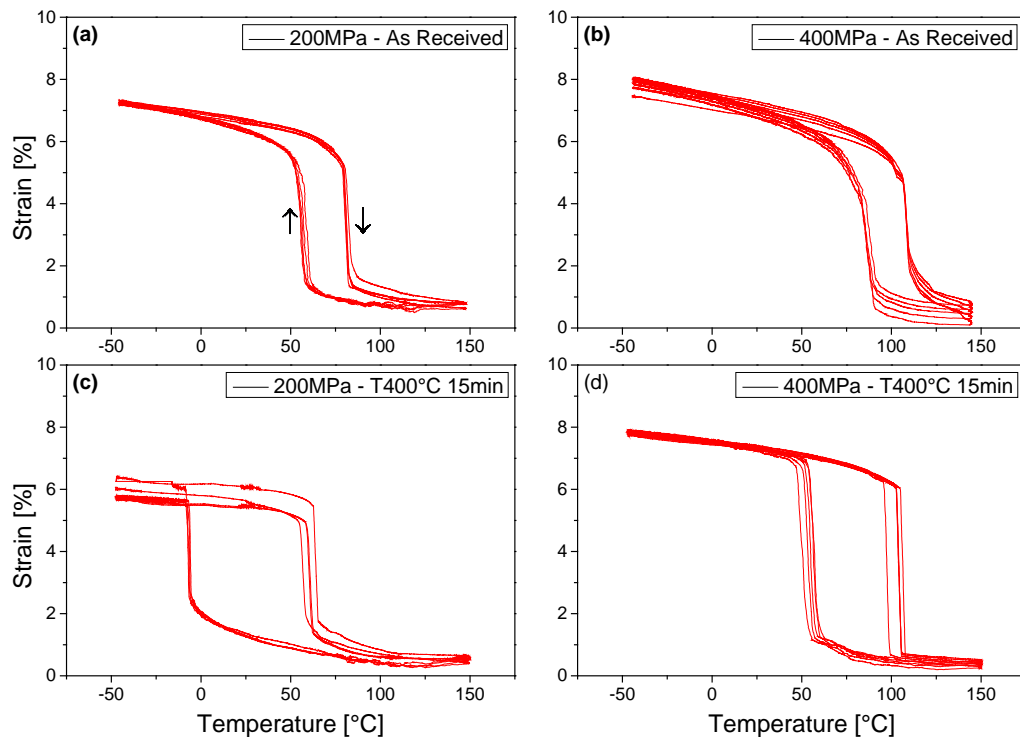


Figura 5.30 Prove di recupero di deformazione su campione NiTi (Flexinol LT $\phi=150\ \mu\text{m}$) nella sua condizione originale (as received) e trattato termicamente in forno ($T=400^\circ\text{C}$ per 15 min) a seguito di incrudimento ($\phi=90\ \mu\text{m}$)

Le frecce in Figura 5.30.a indicano la fase di raffreddamento (discendente) e quella di riscaldamento (ascendente). La diminuzione di temperatura causa l'allungamento del campione ed è rappresentato dal tratto destro della curva, mentre il riscaldamento ne causa la contrazione (tratto sinistro).

È immediato notare come l'applicazione di un carico maggiore induca una vistosa traslazione delle curve verso temperature maggiori ed un maggior recupero della deformazione, che si traduce in termini di corsa effettiva per applicazioni di attuatori. Aumentando lo sforzo di trazione sul filo, le temperature di trasformazione subiscono quindi uno spostamento verso valori più alti, in accordo con l'equazione di *Klausius-Klapeyron* (K. Otsuka, 2005).

La sovrapposizione delle linee rappresentanti il recupero di deformazione è un indice della stabilità del comportamento del materiale al susseguirsi dei cicli termici. Il filo trattato in forno presenta un comportamento più stabile se sollecitato più intensamente (Figura 5.30.d), a differenza del campione *as received*, che mostra una tendenza opposta al carico più elevato.

In Figura 5.31 si riportano i risultati delle curve di recupero di deformazione relative ai fili trattati laser.

Nella colonna di sinistra di Figura 5.31, si mostra l'effetto della potenza del trattamento laser ad un livello di sollecitazione di 200MPa. A bassa potenza (P37,5%) si può osservare una corsa, ovvero un recupero di deformazione, abbastanza limitato. Il trattamento termico meno intenso, a cui corrisponde la minor deformazione del campione, non è in grado di rimuovere gli effetti dell'incrudimento ancora dominanti nella struttura del materiale. La curva in Figura 5.31.a è infatti simile a quella prodotta dal materiale incrudito (Figura 5.29).

La trasformazione di fase avviene a temperature superiori rispetto a quanto osservato dalle misure DSC, in quanto è ben noto che le temperature di trasformazione aumentano sotto carico. Il comportamento termo-meccanico è abbastanza stabile durante il ciclaggio ma è evidente che la trasformazione di fase sia poco efficace, a causa della bassa temperatura raggiunta nel corso del trattamento termico.

A potenza pari al 40%, si osserva invece una trasformazione di fase ben definita, a cui corrisponde una corsa corrispondente a circa 7% della lunghezza iniziale del filo. Il comportamento durante il ciclaggio appare essere sufficientemente stabile per essere nei primi cicli del filo.

Con potenza laser maggiori, si osserva principalmente una riduzione della deformazione recuperabile, associata ad un comportamento non stabile a seguito di cicli successivi. Infine, per la potenza massima investigata (45%), il singolo ciclo di recupero non porta ad una chiusura su se stesso, indice del fatto che il materiale non è trattato in modo opportuno per indurre la trasformazione di fase.

L'aumento del carico applicato nel corso della scansione di temperatura porta ad un allungamento superiore del filo e quindi aumenta la sua corsa, utilizzabile durante una fase di attuazione del filo stesso. La condizione di potenza laser che esprime le migliori prestazioni rimane quella di 40%.

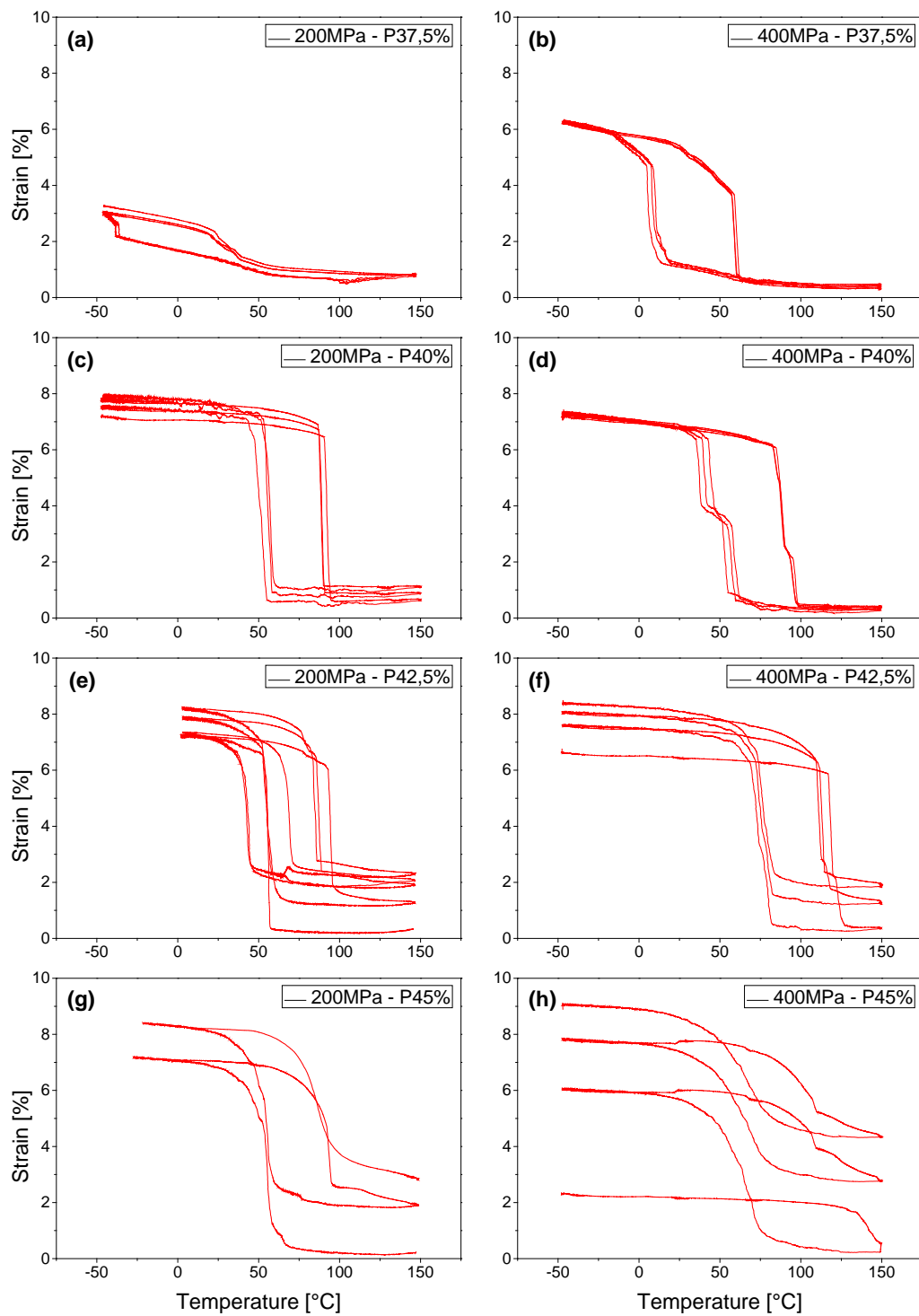


Figura 5.31 Prove di recupero di deformazione su campione NiTi (Flexinol- $\phi=90\mu\text{m}$) trattato termicamente laser al variare della potenza e a velocità costante ($v=50\text{mm/s}$)

Il trattamento termico effettuato nella condizione di potenza pari a 40%, rispetto alla condizione as received, sembra inoltre aumentare l'ampiezza di deformazione recuperabile, soprattutto con un livello di carico inferiore e mostra un intervallo di isteresi termica analoga, se non addirittura leggermente inferiore.

In Figura 5.32 si ripropone l'evoluzione della corsa, con carico di 200MPa, della condizione identificata essere quella più performante, ovvero quella realizzata con 40% della potenza laser. In questo caso si mostra l'evoluzione della risposta termo-meccanica a seguito di 10 cicli sovrapposti; si osserva come avvenga la stabilizzazione della risposta del filo dopo circa 5 cicli, indice del fatto che il trattamento termico laser ha portato all'induzione della trasformazione di fase in modo opportuno e con un elevato grado di uniformità della microstruttura ottenuta.

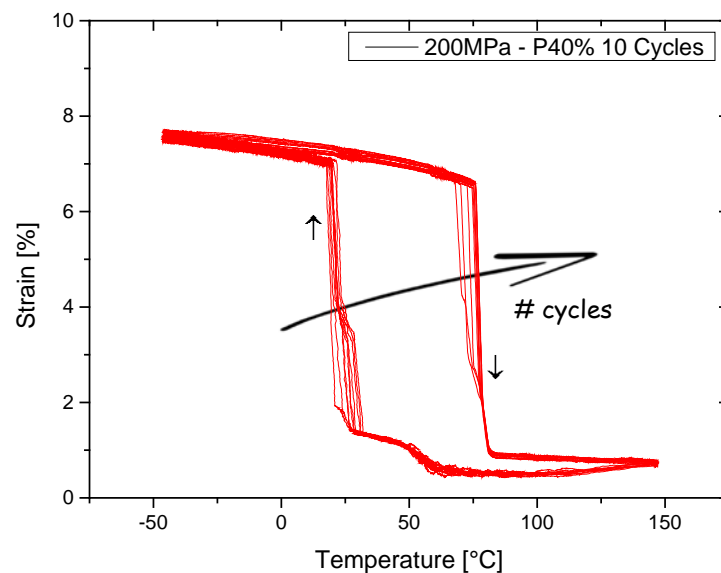


Figura 5.32 Prova di recupero per la condizione migliore del trattamento termico laser ($v=50\text{mm/s}$, $P=40\%$)

Al trascorre dei cicli termici si assiste anche ad un appiattimento della curva in fase di riscaldamento nel tratto verticale, e ad una variazione di pendenza del tratto verticale durante il raffreddamento.

5.3.5 Caratterizzazione a Fatica

Come ultima caratterizzazione di tipo funzionale dei fili a seguito del processo di laser *shape setting*, si riportano alcune prove di fatica. In particolare, la fatica dei materiali SMA è influenzata dal processo di *training*, che consiste in una sorta di educazione che il materiale deve ricevere per fornire il comportamento termo-meccanico richiesto. In questo lavoro, la fase di *training* è stata eseguita effettuando un ciclaggio per 2.000 cicli al medesimo carico con cui la prova di fatica viene effettuata (200MPa), ma limitando la corsa.

Nella fase di *training* la corsa di filo è stata imposta al 2,5% della lunghezza iniziale del filo, dopo essere stato caricato. Al contrario, la successiva prova di fatica è stata eseguita con una deformazione imposta pari al 4%.

In Tabella 5-11 sono stati riassunti i parametri con cui sono state condotte le due fasi che costituiscono la prova. Tali parametri sono stati definiti per via sperimentale ed in base all'esperienza.

	Training	Fatica
Corrente [A]	0,2	0,28
Tempo di Raffreddamento [s]	3	4
Deformazione [%]	2,5	4
# cicli	2000	100000

Tabella 5-11 Parametri di azionamento relativi alla prova nelle due fasi: training e fatica

In Tabella 5-12 vengono riportati il numero di cicli a fatica sopportati dai campioni al variare dei parametri di processo del trattamento termico laser. La condizione relativa al trattamento meno intenso (P37,5%) non esibisce l'effetto di memoria di forma in quanto la trasformazione martensitica avviene molto al di sotto della temperatura ambiente. Un simile comportamento è mostrato con il livello di potenza del trattamento immediatamente superiore (P40%). Per questa condizione di carico, le temperature di inizio e fine trasformazione della martensite si trovano probabilmente a cavallo della temperatura ambiente. Il campione ha infatti sopportato il livello di deformazione imposto con la fase di *training*, ma non quello più intenso (4%).

I successivi trattamenti termici a potenze più elevate sono invece in grado di sopportare entrambe le deformazioni imposte.

Condizione	# cicli training	# cicli fatica
TT Laser v=50mm/s P37,5%	-	-
TT Laser v=50mm/s P40%	2000	-
TT Laser v=50mm/s P42,5%	2000	> 110000
TT Laser v=50mm/s P45%	2000	45000

Tabella 5-12 Valore del numero di cicli eseguiti su campioni NiTi trattati termicamente a laser al variare della potenza

In Figura 5.33 e in Figura 5.34, vengono mostrate le curve in cui si riporta la corsa, in funzione del numero di cicli, per due condizioni trattate laser: (i) potenza pari a 42,5%, rappresentativa dello *shape setting* mediante laser effettuato in modo efficace; (ii) potenza pari a 45%, rappresentativa dello *shape setting* mediante laser in cui è avvenuta la solubilizzazione del materiale.

Per tutte le curve si osserva un transitorio iniziale, dovuto al fatto che il filo deve stabilizzarsi a seguito dell'applicazione del carico. In genere, questo transitorio può durare qualche centinaio di cicli. A seguito della conclusione di questa fase, il filo compie uno spostamento costante.

La differenza tra le due condizioni di filo riguarda il numero di cicli a cui avviene la rottura. Per la condizione associata alla solubilizzazione, si è osservata una rottura a circa 50.000 cicli mentre nelle condizione trattata ad un livello di potenza inferiore, il filo è stato portato a oltre 100.000 cicli.

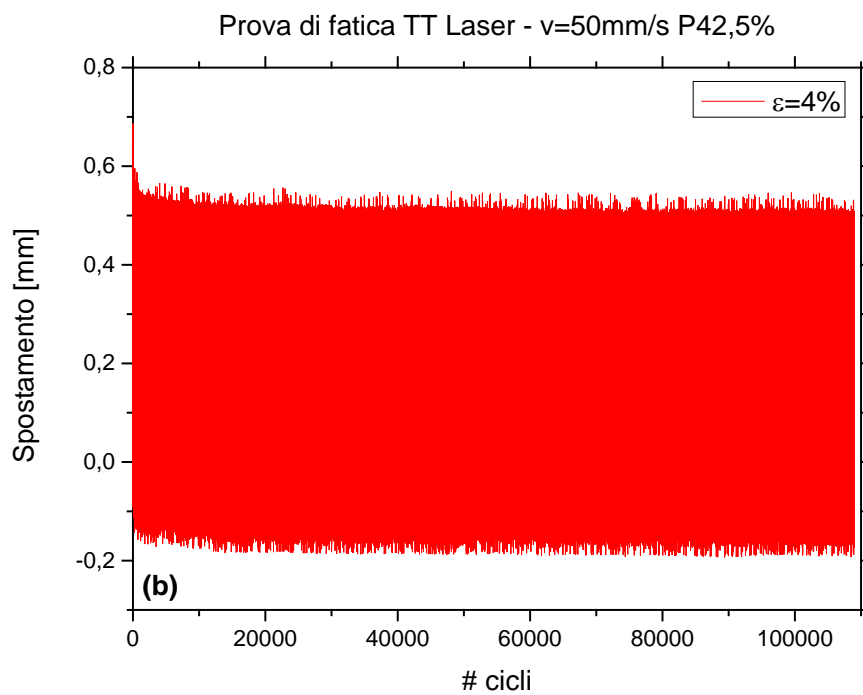
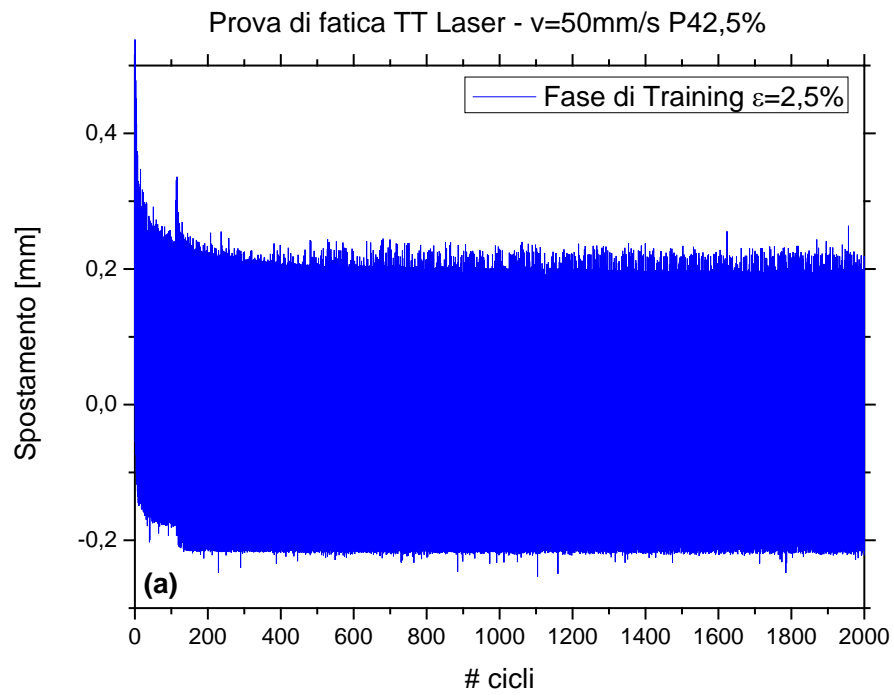


Figura 5.33 Training (a) a fatica (b) del filo trattato laser con potenza pari al 42,5%

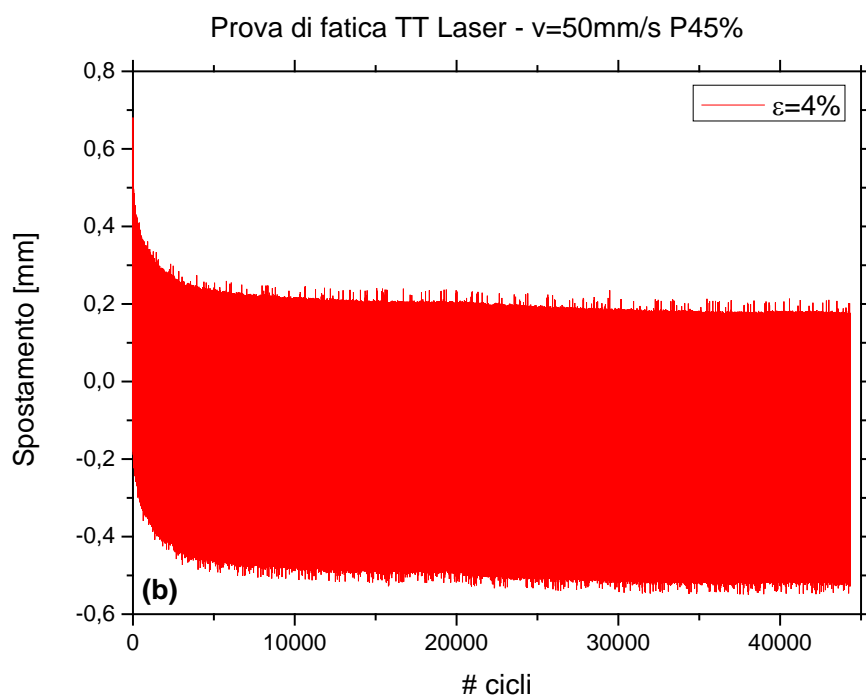
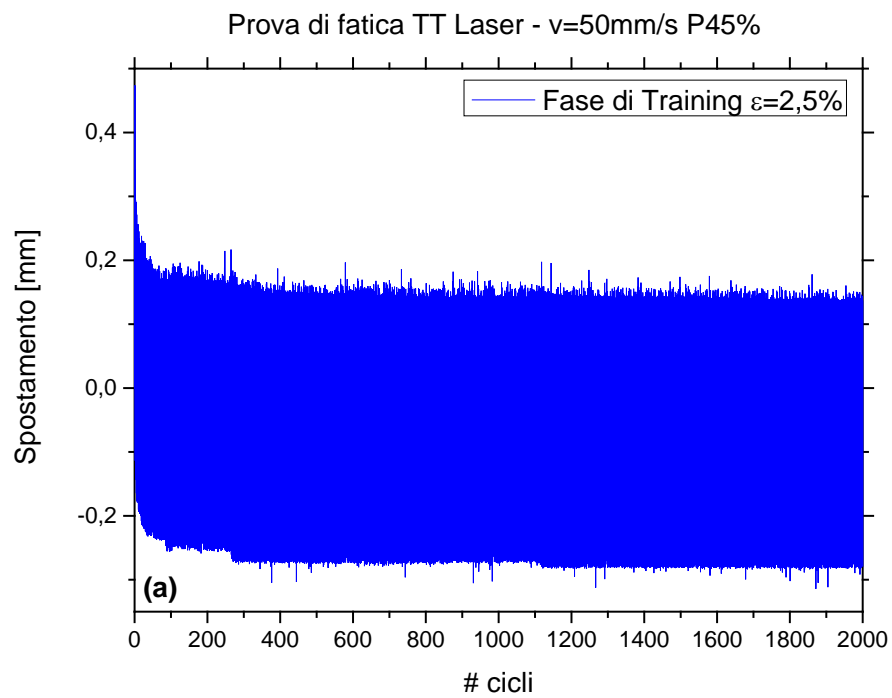


Figura 5.34 Training (a) a fatica (b) del filo trattato laser con potenza pari al 45%

In quanto il campione trattato a $P=42,5\%$ non ha raggiunto la rottura entro i 100.000 cicli, è stato deciso di accelerare la valutazione delle prestazioni funzionali a fatica facendo delle prove a deformazione imposta con incrementi del 0,5% fino a rottura del filo. Esso è stato pertanto sottoposto gradualmente a deformazioni via via superiori allo scopo di ricercare la deformazione massima sopportata. Dalla Tabella 5-13 si nota come, aumentando gradualmente il valore della deformazione imposta, la misura iniziale effettuata ad ogni incremento, subisce un costante aumento. Ciò indica che la lunghezza del campione durante la prova è in continua crescita, fino a determinarne la rottura a fatica.

TT Laser $v=50\text{mm/s}$ P42,5%		
Lunghezza Iniziale [mm]	Deformazione [%]	# cicli
18,3	2,5	2000
18,5	4	110000
18,5	4,5	700
18,8	5	1000
19,1	5,25	1100
19,4	5,5	840

Tabella 5-13 Numero di cicli sopportati dal campione trattato a laser ($v=50\text{mm/s}$ P42,5%) aumentando gradualmente il valore della deformazione imposta

Nel caso testato, il filo è stato sottoposto a ciclaggio dal 4,5% fino al 5,5%. Si è osservata una degradazione delle prestazioni di allungamento del filo. Si osserva infatti dai grafici di Figura 5.35 come, al crescere del livello di deformazione imposta, l'allungamento del filo tenda ad aumentare in modo continuativo. Questo effetto dipende dal fatto che la stabilità delle prestazioni del materiale sta venendo meno, causando un allungamento del campione nell'ordine di qualche millimetro fino alla sua rottura, che avviene in corrispondenza del livello di deformazione imposto pari al 5,5%.

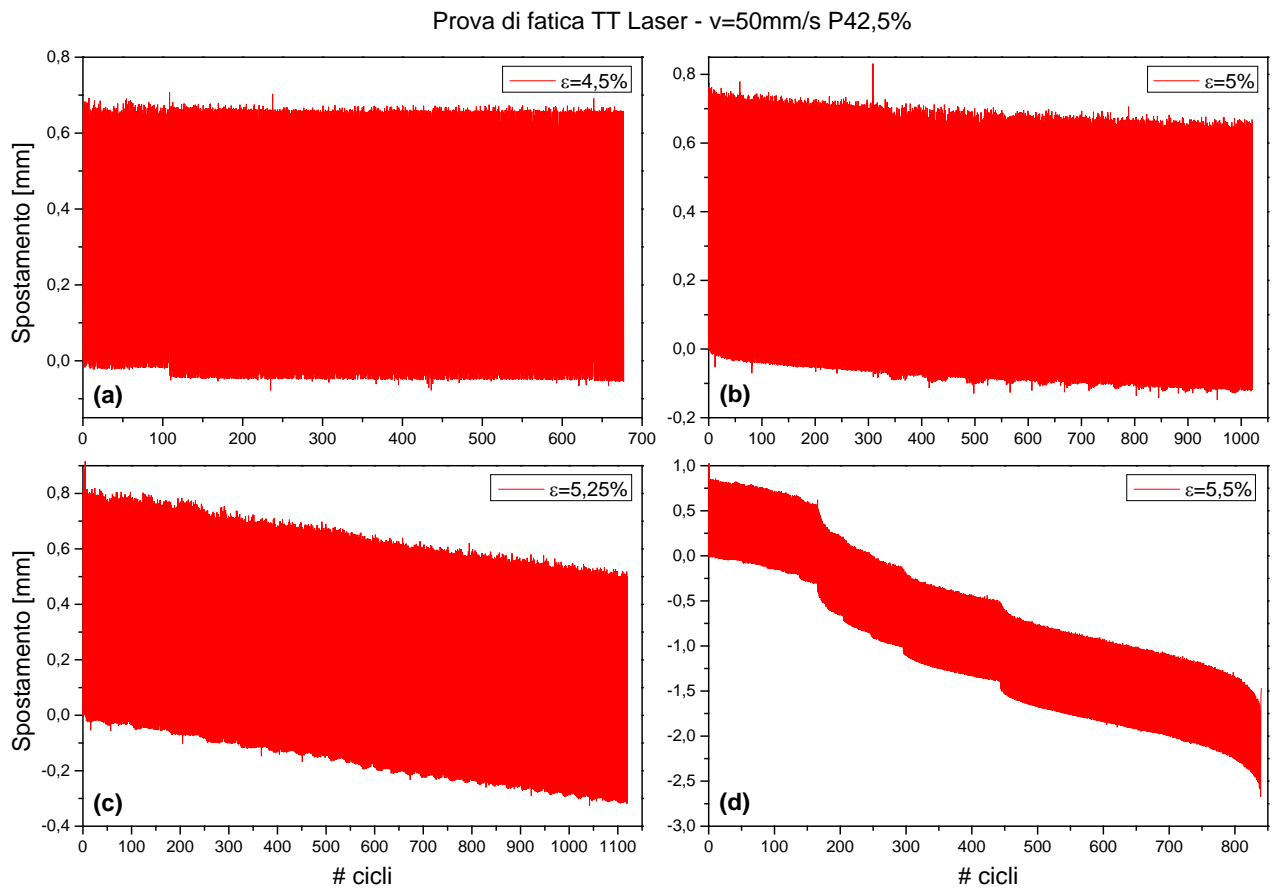


Figura 5.35 Curve a deformazione imposta crescente fino a rottura

5.3.6 Modalità di Trattamento – Passata Multipla

Come ulteriore analisi, è stato studiato l'effetto del trattamento laser ottenuto con più passate del fascio laser sulla superficie del campione. Nello specifico, in questo lavoro, è stato effettuato il trattamento termico laser attraverso due passate, di egual potenza, relativamente alla condizione con la minor velocità di processo ($v=45\text{mm/s}$). La seconda passata, per semplicità, è stata eseguita con la medesima potenza laser. In Figura 5.36 si riporta lo schema con cui la strategia a doppia passata è stata effettuata.

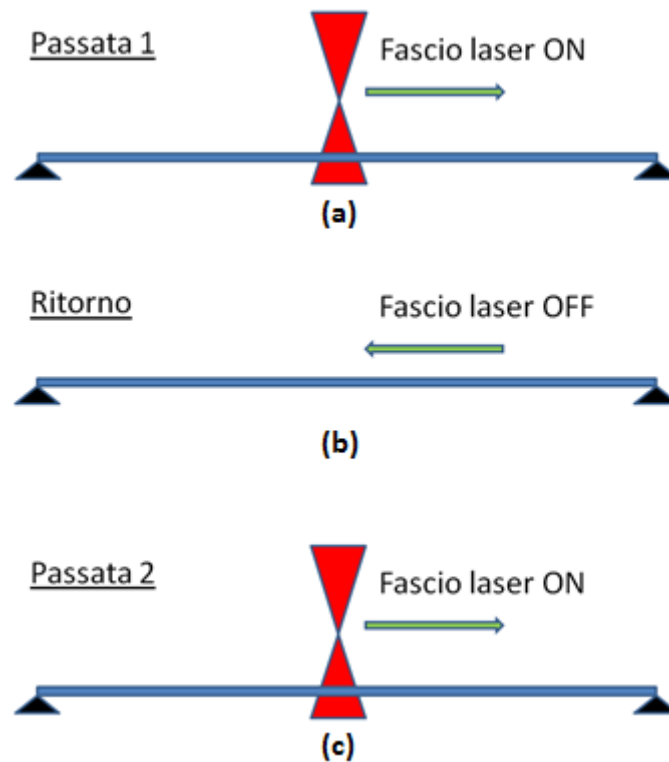


Figura 5.36 Schema del trattamento laser a doppia passata

Come mostrato in Figura 5.36.a, la prima passata è stata effettuata su filo a temperatura ambiente, poi il fascio laser viene spento e si ritorna nel punto iniziale con la medesima velocità con cui la prima passata è stata eseguita (vedi Figura 5.36.b). Appena completata la fase di ritorno, inizia la seconda passata, come mostrato in Figura 5.36.c, su una superficie che è stata trattata precedentemente.

Come elemento di confronto, è stata considerata la condizione relativa alla medesima velocità di processo effettuata mediante singola passata. In Tabella 5-14 si riporta il riassunto dei risultati ottenuti, al variare della potenza del trattamento laser nella condizione di processo di doppia passata.

v [mm/s]	P [%]	P [W]	Condizione Materiale
45 2-pass	32,5	35	Non Trasforma
45 2-pass	35	45	Trasforma
45 2-pass	37,5	55	Trasforma
45 2-pass	40	65	Trasforma
45 2-pass	42,5	75	Trasforma
45 2-pass	45	85	Fusione

Tabella 5-14 Tabella riassuntiva tra la potenza laser ed il risultato ottenuto mediante analisi DSC, a seguito del trattamento laser a due passate

In Figura 5.37 si mostra un grafico in cui si rappresentano le zone in cui la trasformazione di fase martensitica viene indotta, dove invece non viene rilevata e dove invece avviene la fusione del filo. Si mette dunque in evidenza qual'è la differenza tra singola e doppia passata.

Dal confronto con i trattamenti laser eseguiti con unica passata, è subito evidente come l'intervallo di potenza che interessa le due strategie non sia identico. È infatti lecito pensare che il materiale prima della seconda passata si trovi in una condizione differente rispetto alla condizione iniziale del filo, quindi precedentemente alla prima passata. Tale cambiamento può interessare la condizione termica del campione che, prima della seconda passata, potrebbe contenere parte del calore non ancora dissipato derivante dalla prima passata. Ciò comporterebbe, a parità di potenza emessa, una maggior energia assorbita dal materiale durante la seconda passata e, nel caso limite, giungere a fusione per un valore di potenza inferiore rispetto al trattamento con passata singola.

Un ulteriore elemento che potrebbe modificare la condizione del materiale a seguito della prima passata riguarda l'ossidazione superficiale del campione. Le alte temperature coinvolte nel trattamento termico e l'esposizione all'aria del materiale nell'intervallo di tempo che intercorre tra le due passate, portano ad una rapida ossidazione della superficie del filo in lavorazione. L'ossido formato superficialmente modifica così l'aspetto del campione e con esso il suo indice di assorbimento, motivo per il quale tutti i campioni vengono sottoposti ad operazione di decapaggio prima di ogni trattamento. Un diverso indice di

assorbimento porta ancora una volta ad una energia assorbita dal materiale non costante durante le due passate.

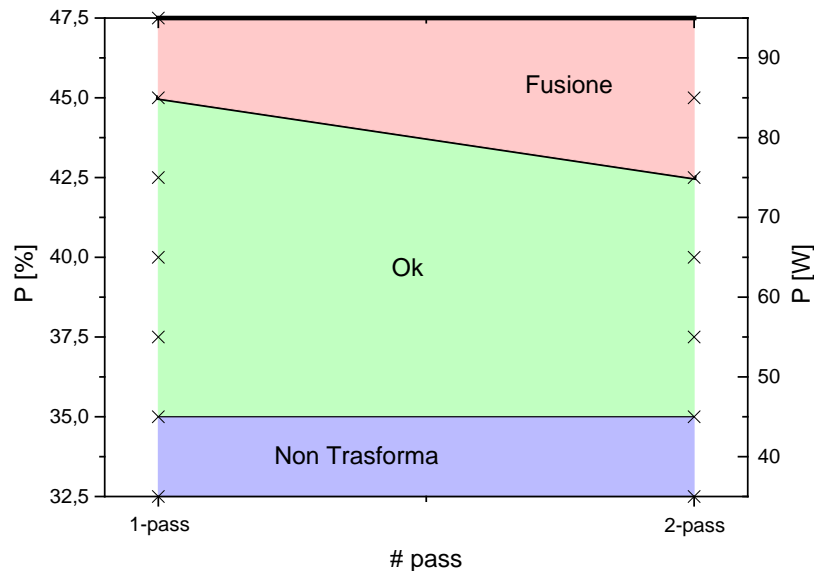


Figura 5.37 Individuazione del campo di lavoro globale e delle macro aree al variare del numero di passate durante il trattamento termico laser

L'area che identifica la fusione del materiale si espande verso destra al crescere nel numero di passate, in accordo con quanto analizzato. Diversamente però da quanto ci si sarebbe aspettato, il livello di potenza inferiore che induce una trasformazione di fase nel materiale non cambia. Questa anomalia potrebbe essere spiegata considerando il livello di potenza troppo basso per portare ad una modifica delle microstruttura nel materiale a seguito delle due passate. Dato il presupposto lieve incremento di temperatura nel materiale a seguito della prima passata, il campione probabilmente ha il tempo di raffreddarsi completamente ed il livello di ossidazione superficiale non è tale da modificare l'indice di assorbimento del materiale prima della seconda passata.

La modalità con cui viene effettuata la seconda passata gioca un ruolo fondamentale sull'effetto del trattamento termico. Nel caso in esame il trattamento termico avviene in due corse nella stessa direzione, separate da una corsa a vuoto per riportare la tavola porta-campione nella posizione di partenza.

In Figura 5.38 si mostra l'evoluzione della risposta calorimetrica a seguito del trattamento termico laser a doppia passata. Si osserva una risposta simile a quanto osservato in precedenza. Al crescere delle potenza, la trasformazione di

fase diventa più netta ed evidente e la quantità di materiale coinvolto nella medesima trasformazione martensitica tende ad aumentare. Infatti, per il valore di potenza minore, si osservano dei picchi poco intensi e larghi mentre, a potenza più elevate, la trasformazione mostra picchi più stretti ed intensi, indice del fatto che il materiale è stato sottoposto ad un ciclo termico opportuno per questo scopo.

Laser Heat Treatment $v=45\text{mm/s}$ 2-pass

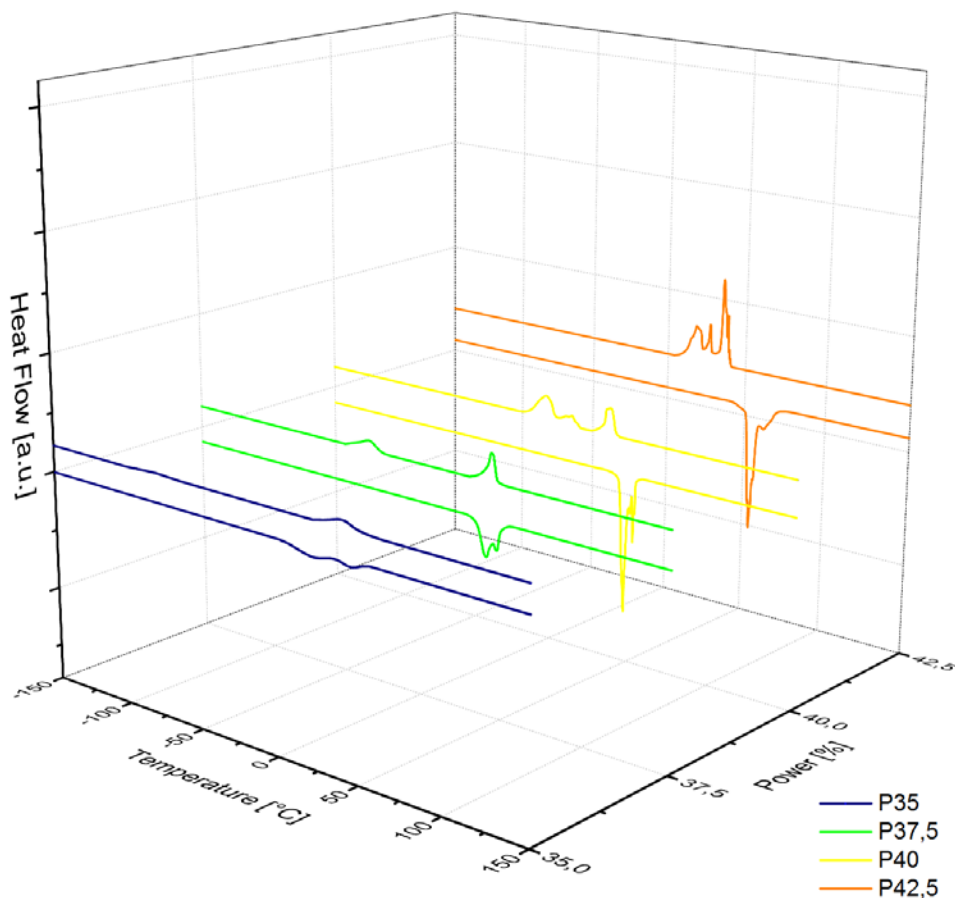


Figura 5.38 Analisi qualitativa DSC su campioni NiTi trattati laser con doppia passata a $v=45\text{mm/s}$ al variare della potenza

In Figura 5.39 si può osservare l'evoluzione della misura DSC in modo più dettagliato. Per potenze pari a 40%-42,5% si osserva una trasformazione di fase con picchi multipli adiacenti. Questo dipende dal fatto che il materiale è costituito da differenti fasi che trasformano a temperature simili ma differenti.

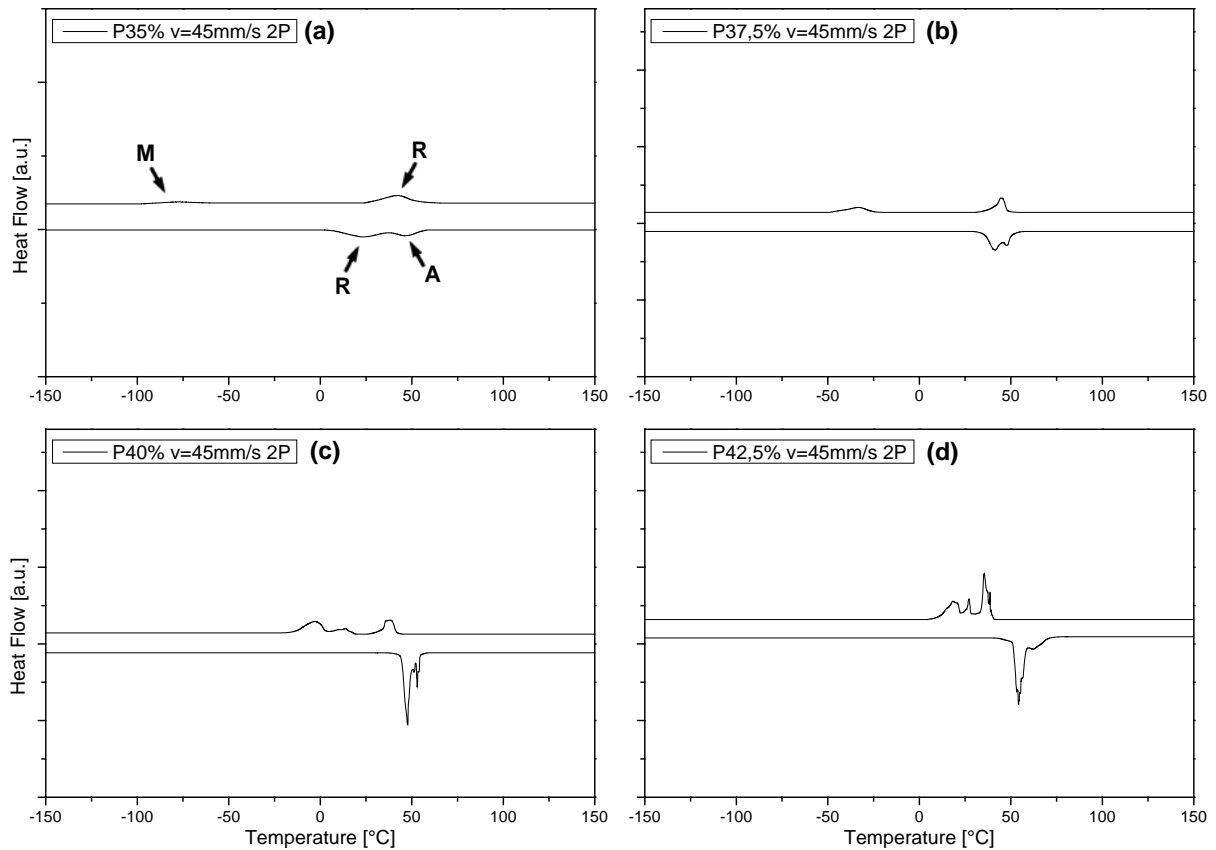


Figura 5.39 Misure DSC relative alle singole condizioni di trattamento termico laser su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$): $v=45\text{mm/s}$ doppia passata al variare della potenza

In dettaglio, si osserva che il trattamento termico laser effettuato con la doppia passata vede la presenza del solo picco R per il valore di potenza inferiore (Figura 5.39.a), probabilmente a causa dell'intensità del picco M troppo lieve per essere rilevata.

Le fasi R ed A durante il riscaldamento sono definite da due picchi uniti, larghi e di debole intensità.

Il livello di potenza superiore (Figura 5.39.b) porta debolmente a far comparire il picco M durante il raffreddamento, che rimane separato dal picco R, diventato più pronunciato e meglio definito.

Incrementando ulteriormente il valore di potenza (Figura 5.39.c), si ha la comparsa di un terzo picco nella fase di raffreddamento che precede il picco M e rimane ad esso unito. La tendenza di avvicinamento della fase M a quella R al

crescere della potenza rimane ancora una volta confermata. La fase di riscaldamento è ancora caratterizzata dalla presenza simultanea dei picchi R ed A che appaiono ora di forma irregolare.

L'ultimo livello di potenza che precede la fusione del materiale consiste ancora di tre picchi nella fase di raffreddamento, ma di forma frastagliata ed ancor più ravvicinati tra loro. Il picco A durante nel riscaldamento assume, per questo valore di potenza rispetto al precedente, una forma meno irregolare, ma con ampiezza superiore.

In Figura 5.40 si riporta l'evoluzione delle temperature e delle entalpie di trasformazione al variare della potenza.

Con l'analisi quantitativa di Figura 5.40.a è possibile individuare il picco M relativo al valore di potenza più basso che risultava invisibile nell'analisi qualitativa a causa della troppo bassa intensità. Tale picco è presente a basse temperature e si sposta verso temperature più alte al crescere della potenza. Il picco R rimane invece stabile attorno ad un valore di temperatura approssimativamente compreso tra i 30 e i 50°C. La fase A (Figura 5.40.b) nel riscaldamento rimane anch'essa confinata in un limitato intervallo di temperatura al crescere della potenza.

L'entalpia totale di trasformazione ha un andamento crescente per entrambe le rampe di temperatura e, diversamente dagli altri casi, definisce una curva con concavità positiva verso l'alto.

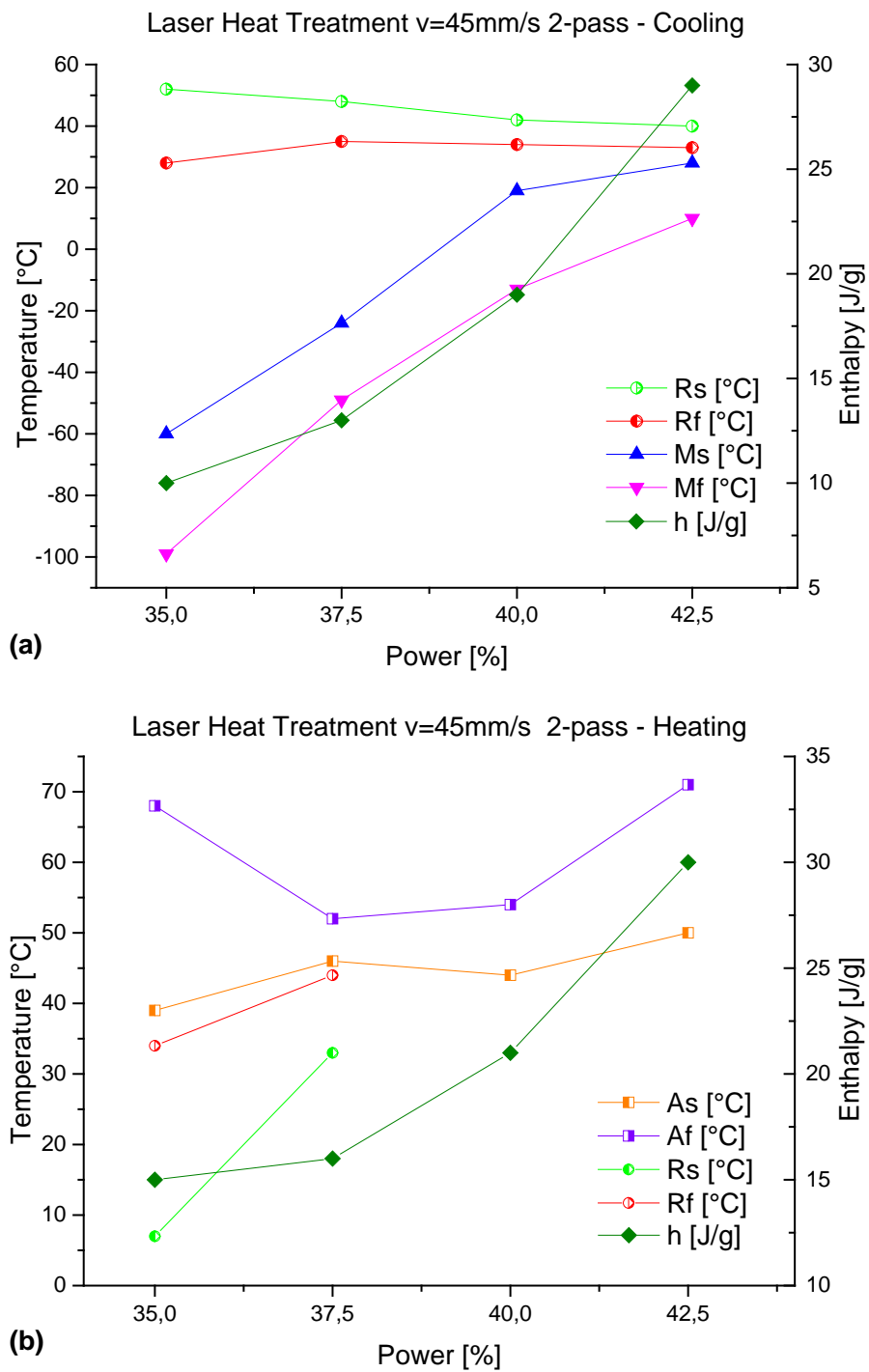


Figura 5.40 Analisi quantitativa DSC su campioni NiTi trattati laser con doppia passata a $v=45\text{mm/s}$ al variare della potenza durante le fasi: raffreddamento (a) e riscaldamento (b)

Per quanto riguarda invece la larghezza dei picchi di trasformazione, come mostrato in Figura 5.41, si osserva che l'ampiezza del picco M è di tipo decrescente eccetto che per l'intervallo di potenza compreso tra i 37,5 ed il 40% dove tende a crescere. Le fasi R mostrano entrambe ampiezza decrescente, mentre la fase A durante il riscaldamento mostra un andamento dell'ampiezza di tipo parabolico con valore minore in corrispondenza del 37,5% di potenza.

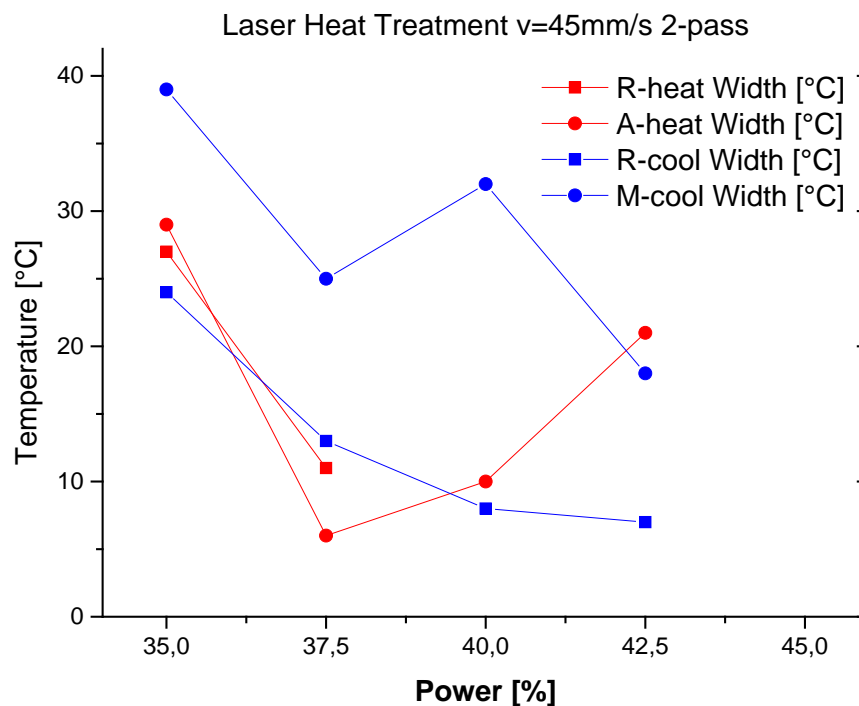


Figura 5.41 Andamento dell'ampiezza dei picchi di trasformazione durante le fasi di raffreddamento e riscaldamento per la velocità $v=45\text{mm/s}$ del trattamento laser a doppia passata al variare della potenza

In conclusione, si può osservare che, con la doppia passata, non si sia ottenuta una trasformazione di fase netta come invece è stata ottenuta con la singola passata. Probabilmente il materiale, a seguito della seconda passata, viene ulteriormente trattato termicamente e questo secondo trattamento termico non giova all'accrescimento della fase NiTi, coinvolta nella trasformazione di fase. Questo porta ad affermare che tale strategia richiede ulteriori approfondimenti per una maggior comprensione del processo termico. Una fase di modellazione termica sarebbe di sicura utilità per stimare il miglior apporto di calore che possa essere fornito al materiale.

Capitolo 6

6 Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato sperimentato un trattamento termico di tipo non convenzionale su una lega di Nichel-Titanio a memoria di forma sfruttando la tecnologia laser. Nello specifico si è operato su fili sottili con diametro pari a 90 μm , prevalentemente impiegati come elementi attivi nel campo della micro-attuazione.

La letteratura scientifica ad oggi si dimostra carente a riguardo, pertanto si è voluto studiare l'influenza di una tecnologia non convenzionale di *shape setting* per definire le proprietà funzionali della lega NiTi a memoria di forma.

Attualmente, a livello industriale, il trattamento termico in oggetto per questa tipologia di materiale viene eseguito in forno. L'impiego della tecnologia laser costituisce una valida alternativa al trattamento termico di tipo convenzionale, dal punto di vista della versatilità e dell'efficienza del processo, oltre alla possibilità di effettuare trattamenti localizzati.

Il lavoro svolto ha portato alla serie di conclusioni riportate nei seguenti punti:

- Con la fase di preparazione del materiale è stato individuato il livello di incrudimento necessario ad impedire la trasformazione di fase del materiale al variare della temperatura. Mediante trafilatura a freddo, tale livello corrisponde ad una riduzione dell'area trasversale del filo pari al 52%.
- Il decapaggio della superficie del campione risulta fondamentale allo scopo di creare una superficie con un grado di assorbimento, durante il trattamento laser, uniforme. In seconda battuta, la rimozione dello strato di ossido è fondamentale anche per potersi confrontare con lo stato superficiale di fili commerciali.
- E' stato definito un trattamento termico convenzionale in forno, a seguito della trafilatura del filo, per ottenere una trasformazione di fase funzionale ai fili NiTi SMA. Tale condizione è stata presa come riferimento da poter essere confrontata con i risultati ottenuti con il trattamento laser.
- E' stato eseguito un piano sperimentale con lo scopo di valutare l'effetto della potenza, in modo più approfondito, e della velocità di

scansione sulle proprietà funzionali dei fili NiTi a seguito del trattamento laser.

- E' stato osservato come il comportamento calorimetrico e termomeccanico del materiale è strettamente legato alla combinazione dei parametri di processo e quindi alla quantità di energia assorbita con il trattamento termico.
- Si è osservato che potenze assorbite minori di 1W siano state sufficienti per indurre a trasformazione di fase in fili sottili nell'intervallo di velocità 45-55mm/s.
- E' stata identificata una condizione ottima per il processo laser di *shape setting* ($P=40\%$; $v=50\text{mm/s}$). Tale condizione ha mostrato delle prestazioni analoghe o addirittura superiori rispetto a quanto è stato ottenuto sia dal filo commerciale sia dal filo trattato termicamente in modo convenzionale.
- E' stato mostrato con prove di fatica funzionale come i fili trattati laser, in alcune condizioni di processo, siano stati attivati con impulsi di corrente e che la loro vita funzionale sia stata da circa 50.000 cicli fino ad oltre 100.000 con una sollecitazione applicata di 200MPa.
- Il trattamento termico laser effettuato con due passate, secondo la specifica modalità impiegata, non ha portato benefici al materiale dal punto di vista calorimetrico, rispetto al trattamento eseguito con la singola passata. Tale condizione merita di essere approfondita.

In conclusione, è possibile affermare che in questo lavoro di tesi è stata dimostrata la possibilità di effettuare un trattamento termico di *shape setting* su fili sottili con una tecnologia che è facilmente automatizzabile e che mostra velocità di processo estremamente più elevate rispetto a quanto si possa fare in modo tradizionale. Inoltre, in questo modo è possibile prevedere dei trattamenti termici localizzati, sfruttando l'elevata focalizzabilità di un fascio laser prodotto da laser in fibra.

Possibili approfondimenti e sviluppi futuri inerenti al lavoro svolto potrebbero comprendere i seguenti aspetti:

- Misura di temperatura durante il trattamento termico per consentire di ottenere un parametro che possa essere utile dal punto di vista tecnologico per confrontare questo processo al corrispondente convenzionale.
- Lo studio di un modello termico per stimare la temperatura del materiale durante il trattamento termico e al variare dei parametri di processo.

- Lo studio di fattibilità riguardo all'installazione di un impianto per il trattamento termico laser in serie ad una linea di trafilatura di materiale a memoria di forma.
- La sperimentazione di un trattamento termico laser localizzato su un elemento destinato per il campo della micro-attuazione, secondo le modalità ed i parametri definiti in questo lavoro.
- Lo studio dell'evoluzione della microstruttura del materiale al variare dei parametri di processo del trattamento laser.
- L'identificazione di una modalità di trattamento termico a multi-passata che porti dei miglioramenti nel comportamento del materiale rispetto alla passata singola.

Bibliografia

- A. Bansiddhi T.D Sargeant., S.I. Stupp, D.C. Dunand** Porous NiTi for bone implants: A review [Rivista] // *Acta Biomaterialia* 4. - 2008. - p. 773-782.
- A. Camposeo F. Fuso, E. Arimondo, A. Tuissi** Pulsed laser deposition and in situ diagnostics of the process applied to shape-memory alloys [Rivista] // *Applied Physics A* 76. - 2003. - p. 927-934.
- A. Falvo F.M. Furgiuele, C. Maletta** Functional behaviour of a NiTi-welded joint - Two-way shape memory effect [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 481-482. - 2008. - p. 647-650.
- A. Falvo F.M. Furgiuele, C. Maletta** Laser welding of a NiTi alloy - Mechanical and shape memory behaviour [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 412. - 2005. - p. 235-240.
- A. Hadi A. Yousefi-Koma, M.M. Moghaddam, M. Elahinia, A. Ghazavi** Developing a novel SMA-actuated robotic module [Rivista] // *Sensors and Actuators A: Physical* 162. - 2010. - p. 72-81.
- A. Nespoli C. A. Biffi, B. Previtali, E. Villa, A. Tuissi** Laser and surface processes of NiTi shape memory elements for micro-actuation [Rivista] // *Metallurgical and Materials Transactions A* 45. - 2014. - p. 2242-2249.
- A. Nespoli C.A. Biffi, R. Casati, F. Passaretti, A. Tuissi, E. Villa** New Developments on Mini/Micro Shape Memory Actuators [Sezione di libro]. - [s.l.] : Giovanni Berselli, Rocco Vertechy, Gabriele Vassura, 2012.
- A. Nespoli S. Besseghini, S. Pittaccio, E. Villa, S. Viscuso** The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators [Rivista] // *Sensors and Actuators A: Physical* 158. - 2010. - p. 149-160.
- A. Schuessler M. Strobel, R. Steegmuller, M. Piper** Stent Materials and Manufacturing Requirements and Possibilities [Atti di convegno] // *ASM Materials & Processes for Medical Devices. Conference.* - 2003.
- A. Tuissi P. Bassani, M. Gerosa, D. Mauri, M. Pini, E. Capello, B. Previtali, M. Vedani** CO2 laser welding of NiTi/Ni-based alloys [Atti di convegno] // *Proceeding of the International Conference of Shape Memory and Superelastic Technologies.* - 2003. - p. 229-238.
- A.J. Birnbaum Y.L. Yao** The Effects of Laser Forming on NiTi Superelastic Shape Memory Alloys [Rivista] // *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 132(4). - 2010.
- B. Donohue** Developing a Good Memory - Nitinol Shape Memory Alloy [Rivista] // *Today's Machining World memo.* - 2009. - p. 42-48.

- B. Herkes** The Quiet Technology Demonstrator 2 Flight Test [Rapporto]. - [s.l.] : The Aviation Noise & Air Quality Symposium, 2006.
- B. Previtali S. Arnaboldi, P. Bassani, C.A. Biffi, N. Lecis, A. Tuissi, M. Carnevale, A. LoConte** Microcutting of NiTiCu alloy with pulsed fiber laser [Atti di convegno] // Proceedings of ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis. - 2010.
- B. Zhang J. Chen, C. Coddet** Microstructure and Transformation Behavior of in-situ Shape Memory Alloys by Selective Laser Melting Ti–Ni Mixed Powder [Rivista] // Journal of Materials Science & Technology 29. - 2013. - p. 863–867.
- B.V. Krishna S. Bose, A. Bandyopadhyay** Fabrication of porous NiTi shape memory alloy structures using laser engineered net shaping [Rivista] // J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 89B. - 2009. - p. 481–490.
- B.V. Krishna S. Bose, A. Bandyopadhyay** Laser Processing of Net-Shape NiTi Shape Memory Alloy [Rivista] // Metallurgical and Materials Transactions A 38. - 2007. - p. 1096-1103.
- C. A. Biffi A. Tuissi** Laser Micro-processing of Zr₅₀Cu₂₈Ni₇Co₁₅ High-Temperature Shape Memory Alloys [Rivista] // Journal of Materials Engineering and Performance 23. - 2014.
- C. Ye S. Suslov, X. Fei, G.J. Cheng** Bimodal nanocrystallization of NiTi shape memory alloy by laser shock peening and post-deformation annealing [Rivista] // Acta Materialia 59. - 2011. - p. 7219–7227.
- C.A. Biff P. Bassani, A. Tuissi, M. Carnevale, N. Lecis, A. Lo Conte Lo, B. Previtali** Flexural Vibration Suppression of Glass Fiber/CuZnAl SMA Composite [Rivista] // Functional Materials Letters 5. - 2012. - p. 1-4.
- C.A. Biffi A. Nespoli, B. Previtali, A. Tuissi** Niti shape memory elements for smart micro-actuation: laser processing, chemical etching and functional characterization [Atti di convegno] // 6th ECCOMAS Conference on Smart Structures and Materials - SMART2013. - [s.l.] : E. Carrera, F. Miglioretti, M. Petrolo, 2013.
- C.A. Biffi A. Tuissi** Fiber laser drilling of Ni₄₆Mn₂₇Ga₂₇ ferromagnetic shape memory alloy [Rivista] // Optics & Laser Technology 63. - 2014. - p. 1–7.
- C.A. Biffi P. Bassani, A. Tuissi, M. Carnevale, N. Lecis, A. Lo Conte Lo, B. Previtali** Flexural Vibration Suppression of Glass Fiber/CuZnAl SMA Composite [Rivista] // Functional Materials Letters 5. - 2012. - p. 1-4.
- C.P. Frick A.M. Ortega, J. Tyber, A.El.M. Maksound, H.J. Maier, Y. Liu, K. Gall** Thermal processing of polycrystalline NiTi shape memory alloys [Rivista]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering A 405, 2005. - p. 34–49.
- C.W. Chan H.C. Man, F.T. Cheng** Fatigue behavior of laser-welded NiTi wires in small-strain cyclic bending [Rivista] // Materials Science and Engineering A 559. - 2013. - p. 407-415.

- C.W. Chan H.C. Man, T.M. Yue** Effect of Postweld Heat Treatment on the Microstructure and Cyclic Deformation Behavior of Laser-Welded NiTi-Shape Memory Wires [Rivista] // Metallurgical and Materials Transactions A 43. - 2012. - p. 1956-1965.
- C.W. Chan H.C. Man, T.M. Yue** Effect of post-weld heat-treatment on the oxide film and corrosion behaviour of laser-welded shape memory NiTi wires [Rivista] // Corrosion Science 56. - 2012. - p. 158-167.
- C.W. Chan H.C. Man, T.M. Yue** Effects of Process Parameters upon the Shape Memory and Pseudo-Elastic Behaviors of Laser-Welded NiTi Thin Foil [Rivista] // Metallurgical and Materials Transactions A 42. - 2011. - p. 2264-2270.
- C.W. Chan I. Hussain, D.G. Waugh, J. Lawrence, H.C. Man** In vitro mesenchymal stem cell responses on laser-welded NiTi alloy [Rivista] // Materials Science and Engineering C 33. - 2013. - p. 1344-1354.
- C.Y. Liang Y. Yang, H.S. Wang, J.J. Yang, X.J. Yang** Preparation of porous microstructures on NiTi alloy surface with femtosecond laser pulses [Rivista] // Chinese Science Bulletin 53. - 2008. - p. 700-705.
- C.Ye G.J. Cheng** Scalable patterning on shape memory alloy by laser shock assisted direct imprinting [Rivista] // Applied Surface Science 258. - 2012. - p. 10042-10046.
- D. Reynaerts J. Peirs, H. Van Brussel** Shape memory micro-actuation for a gastro-intestinal intervention [Rivista] // Sensors and Actuators A: Physical 77. - 1999. - p. 157-166.
- D. Ruhlig H. Gugel, A. Schulte, W. Theisen, W. Schuhmann** Visualization of local electrochemical activity and local Nickel ion release on laser-welded NiTi-steel joints using combined alternating current mode and stripping mode SECM [Rivista] // The Analyst 133. - 2008. - p. 1700-1706.
- D.C. Montgomery** Design and Analysis of Experiments, 5th Edition [Libro]. - [s.l.] : Hardcover – International Edition, 2000.
- E. Capello** Le lavorazioni industriali mediante laser di potenza. La tecnologia, le applicazioni e i sistemi [Libro]. - [s.l.] : Maggioli Editore, 2009.
- E. Makino T. Mitsuya, T. Shibata** Fabrication of TiNi shape memory micropump [Rivista] // Sensors and Actuators A: Physical 88. - 2001. - p. 256-262.
- E. Torres-Jara K. Gilpin, J. Karges, R.J. Wood, D. Rus** Compliant Modular Shape Memory Alloy Actuators [Rivista] // Robotics & Automation Magazine, IEEE 17. - 2010. - p. 78-87.
- F. Ciabattari F. Fuso, E. Arimondo** Pulsed laser deposition of NiTi shape memory effect thin films [Rivista] // Applied Physics A 64. - 1997. - p. 623-626.

- F. Khelifaoui G. Guénin** Annealing of cold-worked equiatomic Ti-Ni alloy followed by DSC and TEP methods [Rivista] // *J. Phys. IV France* 11. - 2001. - p. Pr8-81-Pr8-86.
- F. Villermaux M. Tabrizian, L'H. Yahia, M. Meunier, D.L. Piron** Excimer laser treatment of NiTi shape memory alloy biomaterials [Rivista] // *Applied Surface Science* 109–110. - 1997. - p. 62-66.
- G. Magri M. Romagnoli, C. Di Perna** SMA actuator for gas combi boiler diverting valve [Rivista] // *Sensors and Actuators A: Physical* 128. - 2006. - p. 355-366.
- G. Satoh X. Huang, Y.L. Yao, A.G. Ramirez** Characterization and Prediction of Texture in Laser Annealed NiTi Shape Memory Thin Films [Rivista] // *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 134. - 2012.
- G. Song N. Ma, H.N. Li** Applications of shape memory alloys in civil structures [Rivista] // *Engineering Structures* 28. - 2006. - p. 1266-1274.
- H. Gugel W. Theisen** Microstructural investigations of laser welded dissimilar Nickel-Titanium-steel joints [Atti di convegno] // *Proc. 8th European Symposium on Martensitic Transformations*. - 2009. - p. 05009.
- H. Huang H.Y. Zheng, G.C. Lim** Femtosecond laser machining characteristics of Nitinol [Rivista] // *Applied Surface Science* 288. - 2004. - p. 201–206.
- H. Li D. Sun, X. Cai, P. Dong, X. Gu** Laser welding of TiNi shape memory alloy and stainless steel using Co filler metal [Rivista] // *Optics & Laser Technology* 45. - 2013. - p. 453–460.
- H. Li D. Sun, X. Gu, P. Dong, Z. Lv** Effects of the thickness of Cu filler metal on the microstructure and properties of laser-welded TiNi alloy and stainless steel joint [Rivista] // *Materials & Design* 50. - 2013. - p. 342-350.
- H.C. Man N.Q. Zhao** Enhancing the adhesive bonding strength of NiTi shape memory alloys by laser gas nitriding and selective etching [Rivista] // *Applied Surface Science* 253. - 2006. - p. 1595–1600.
- H.C. Man S. Zhang, F.T. Cheng, X. Guo** In situ formation of a TiN-Ti metal matrix composite gradient coating on NiTi by laser cladding and nitriding [Rivista] // *Surface and Coatings Technology* 200. - 2006. - p. 4961–4966.
- H.C. Man S. Zhang, F.T. Cheng, X. Guo** Laser fabrication of porous surface layer on NiTi shape memory alloy [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 404. - 2005. - p. 173–178.
- H.C. Man Z.D. Cui, T.M. Yue** Surface characteristics and corrosion behaviour of laser surface nitrided NiTi shape memory alloy for biomedical applications [Rivista] // *Journal of Laser Applications* 14-4. - 2002. - p. 242-247.
- H.D. Gu L. You, K.M. Leung, C.Y. Chung, K.S. Chan, J.K.L. Lai** Growth of TiNiHf shape memory alloy thin films by laser ablation of composite targets [Rivista] // *Applied Surface Science* 127-129. - 1998. - p. 579-583.

- H.M. Li D.Q. Sun, X.L. Cai, P. Dong, W.Q. Wang** Laser welding of TiNi shape memory alloy and stainless steel using Ni interlayer [Rivista] // *Materials & Design* 39. - 2012. - p. 285–293.
- H.Y. Zheng A.R. Zareena, H. Huang** Femtosecond Laser Processing of Nitinol [Rivista] // *Materials Science Forum* 277. - 2003. - p. 437–438.
- I. Shishkovsky V. Sherbakoff, I. Yadroitsev, I. Smurov** Peculiar features of electrical resistivity and phase structure in 3-D porous nitinol after selective laser sintering-melting process [Rivista] // *J Mechanical Engineering Science* 226. - 2012. - p. 2982–2989.
- I. Shishkovsky Y. Morozov, I. Smurov** Nanofractal surface structure under laser sintering of titanium and nitinol for bone tissue engineering [Rivista] // *Applied Surface Science* 254. - 2007. - p. 1145–1149.
- J. Ko M.B. Jun, G. Gilardi, E. Haslam, E.J. Park** Fuzzy PWM-PID control of cocontracting antagonistic shape memory alloy muscle pairs in an artificial finger [Rivista] // *Mechatronics* 21. - 2011. - p. 1190-1202.
- J. Meijer K. Du, A. Gillner, D. Hoffmann, V.S. Kovalenko, T. Masuzawa, A. Ostendorf, R. Poprawe, W. Schulz** Laser machining by short and ultrashort pulses, state of the art and new opportunities in the age of the photons [Rivista] // *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 51-2. - [s.l.] : CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2002. - p. 531–550.
- J. Meijera K. Dub, A. Gillnerc, D. Hoffmannc, V.S. Kovalenkod, T. Masuzawae, A. Ostendorfc, R. Poprawec, W. Schulzc** Laser Machining by short and ultrashort pulses, state of the art and new opportunities in the age of the photons [Rivista] // *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 51. - 2002. - p. 531–550.
- J. Pouquet R. M. Miranda, L. Quintino, S. Williams** Dissimilar laser welding of NiTi to stainless steel [Rivista] // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 61. - 2012. - p. 205-212.
- J.F. Ready D.F. Farson** LIA Handbook of Laser Materials Processing [Libro]. - [s.l.] : Magnolia, 2001.
- J.O. Cha T.H. Nam, M. Alghusun, J.S. Ahn** Composition and crystalline properties of TiNi thin films prepared by pulsed laser deposition under vacuum and in ambient Ar gas [Rivista] // *Nanoscale Research Letters*. - 2012. - p. 7-37.
- K. Ikuta M. Hayashi, T. Matsuura** Shape memory alloy thin film fabricated by laser ablation [Atti di convegno] // *Micro Electro Mechanical Systems, MEMS '94, Proceedings, IEEE Workshop on*. - 1994. - p. 355 - 360.
- K. Otsuka C. M. Wayman** Shape Memory Materials [Libro]. - [s.l.] : Cambridge University Press, 1999.
- K. Otsuka X. Ren** Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys [Rivista] // *Progress in Materials Science* 50. - 2005. - p. 511-678.

- K. Otsuka X. Ren** Recent developments in the research of shape memory alloys [Rivista] // *Intermetallics* 7. - 1999. - p. 511–528.
- K. Weinert V. Petzoldt** Machining of NiTi based shape memory alloys [Rivista]. - [s.l.] : *Materials Science and Engineering A*, 378, 2004. - p. 180–184.
- K.W. Ng H.C. Man, T.M. Yue** Characterization and corrosion study of NiTi laser surface alloyed with Nb or Co [Rivista] // *Applied Surface Science* 257. - 2011. - p. 3269-3274.
- K.W. Ng H.C. Man, T.M. Yue** Corrosion and wear properties of laser surface modified NiTi with Mo and ZrO₂ [Rivista] // *Applied Surface Science* 254. - 2008. - p. 6725–6730.
- L. Albery Vieira F.M. Braz Fernandes, R.M. Miranda, R.J.C. Silva, L. Quintino, A. Cuesta, J.L. Ocaña** Mechanical behaviour of Nd-YAG laser welded superelastic NiTi [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 528. - 2011. - p. 5560–5565.
- L. Quintino L. Liu, A. Hu, R. M. Miranda, Y. Zhou** Fracture analysis of Ag nanobrazing of NiTi to Ti alloy [Rivista] // *Soldagem & Inspeção* 18-03. - 2013. - p. 281-286.
- L. Quintino L. Liu, R.M. Miranda, R.J.C. Silva, A. Hu, Y. Zhou** Bonding NiTi to glass with femtosecond laser pulses [Rivista] // *Materials Letters* 98. - 2013. - p. 142–145.
- M.G. Li D.Q. Sun, X.M. Qiu, D.X. Sun, S.Q. Yin** Effects of laser brazing parameters on microstructure and properties of TiNi shape memory alloy and stainless steel joint [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 424. - 2006. - p. 17-22.
- M.G. Li D.Q. Sun, X.M. Qiu, S.Q. Yin** Corrosion behavior of the laser-brazed joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel in artificial saliva [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 441. - 2006. - p. 271-277.
- M.I. Khan S.K. Panda, Y. Zhou** Effects of welding parameters on the mechanical performance of laser welded nitinol [Rivista] // *Materials Transactions* 49-11. - 2008. - p. 2702-2708.
- M.I. Khan Y. Zhou** Effects of local phase conversion on the tensile loading of pulsed Nd_YAG laser processed Nitinol [Rivista] // *Materials Science and Engineering A* 527. - 2010. - p. 6235–6238.
- N. Muhammad D. Whitehead, A. Boor, W. Oppenlander, Z. Liu, L. Li** Picosecond laser micromachining of nitinol and platinum–iridium alloy for coronary stent applications [Rivista] // *Applied Physics A* 106. - 2012. - p. 607-617.
- N. Muhammad L. Li** Underwater femtosecond laser micromachining of thin nitinol tubes for medical coronary stent manufacture [Rivista] // *Applied Physics A* 107. - 2012. - p. 849-861.

- N.Q. Zhao H.C. Man, Z.D. Cui, X.J. Yang** Structure and wear properties of laser gas nitrided NiTi surface [Rivista] // *Surface and Coatings Technology* 200. - 2006. - p. 4879–4884.
- P.R. Halani Y.C. Shin** In Situ Synthesis and Characterization of Shape Memory Alloy Nitinol by Laser Direct Deposition [Rivista] // *Metallurgical and Materials Transactions A* 43. - 2012. - p. 650-657.
- Q. He M.H. Hong, W.M. Huang, T.C. Chong, Y.Q. Fu, H.J. Du** CO₂ laser annealing of sputtering deposited NiTi shape memory thin films [Rivista] // *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14. - 2004. - p. 950–956.
- Q. Meng Y. Liu, H. Yang, T. Nam** Laser annealing of functionally graded NiTi thin plate [Rivista]. - [s.l.] : *Scripta Materialia* 65, 2011. - p. 1109–1112.
- Q. Meng Y. Liu, H. Yanga, B.S. Shariata, T. Nam** Functionally graded NiTi strips prepared by laser surface anneal [Rivista] // *Acta Materialia* 60. - 2012. - p. 1658–1668.
- R. Pfeifer D. Herzog, M. Hustedt, S. Barcikowski** Pulsed Nd-YAG laser cutting of NiTi shape memory alloys—Influence of process parameters [Rivista] // *Journal of Materials Processing Technology* 210. - 2010. - p. 1918–1925.
- R.G. Gilbertson J.D. Busch** A Survey of Micro-Actuator Technologies for Future Spacecraft Missions [Rivista]. - [s.l.] : *The Journal of The British Interplanetary Society* 49, 1996. - p. 129-138.
- R.S. Dennis J.F. Tu** Development of a localized heat treatment system for shape memory alloy wires using an ytterbium fiber laser [Rivista] // *Journal of Materials Processing Technology* 199. - 2008. - p. 245–255.
- S. Arnaboldi P. Bassani, C. A. Biffi, A. Tuissi, M. Carnevale, N. Lecis, A. LoConte, B. Previtali** Simulated and Experimental Damping Properties of a SMA/Fiber Glass Laminated Composite [Rivista] // *Journal of Materials Engineering and Performance* 20. - 2011. - p. 551-558.
- S. Dudziak M. Gieseke, H. Haferkamp, S. Barcikowski, D. Kracht** Functionality of laser-sintered shape memory micro-actuators [Rivista] // *Physics Procedia* 5. - 2010. - p. 607–615.
- S. Nemat-Nassera W.G.Guo** Superelastic and cyclic response of NiTi SMA at various [Rivista] // *Mechanics of Materials* 38. - 2006. - p. 463-474.
- S. Yang W. Xing, H.C. Man** Pulsed laser deposition of hydroxyapatite film on laser gas nitriding NiTi substrate [Rivista] // *Applied Surface Science* 255. - 2009. - p. 9889–9892.
- S. Zhang C.H. Zhang, H.C. Man, C.S. Liu** Laser surface alloying fabricated porous coating on NiTi shape memory alloy [Rivista] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17. - 2007. - p. 228–231.
- S.T. Davies E.C. Harvey, H. Jin, J.P. Hayes, M.K. Ghantasala, I. Roch, L. Buchailot** Characterization of micromachining processes during KrF excimer

laser ablation of TiNi shape memory alloy thin sheets and films [Rivista] // Smart Materials and Structures 11. - 2002. - p. 708-714.

T. Bormann R. Schumacher, B. Müller, M. Mertmann, M. de Wild Tailoring Selective Laser Melting Process Parameters for NiTi Implants [Rivista] // Journal of Materials Engineering and Performance 21. - 2012. - p. 2519-2524.

T. Tadaki K. Otsuka, K. Shimizu, Shape Memory Alloys [Rivista] // Annual Review of Materials Research 18. - 1988. - p. 25-45.

X. Fei D.S. Grummon, C. Ye, G.J. Cheng, Y.T. Cheng Surface form memory in NiTi shape memory alloys by laser shock indentation [Rivista] // Journal of Materials Science 47. - 2011. - p. 2088-2094.

X. Wang W. Xia, X. Wu, Y. Wei, C. Huang Microstructure and mechanical properties of an austenite NiTi shape memory alloy treated with laser induced shock [Rivista] // Materials Science and Engineering A 578. - 2013. - p. 1-5.

X. Wang Y. Bellouard, J.J. Vlassak Laser annealing of amorphous NiTi shape memory alloy thin films to locally induce shape memory properties [Rivista] // Acta Materialia 53. - 2005. - p. 4955-4961.

X. Wang Y. Bellouard, Z. Xue, J.J. Vlassak Thermal modeling of laser-annealing-induced crystallization of amorphous NiTi thin films [Rivista] // Applied Physics A 90. - 2008. - p. 689-694.

X. Xu X. Lin, M. Yang, J. Chen, W. Huang Microstructure evolution in laser solid forming of Ti-50 wt% Ni alloy [Rivista] // Journal of Alloys and Compounds 480. - 2009. - p. 782-787.

X. Zhao L. Lan, H. Sun, J. Huang, H. Zhang Mechanical properties of additive laser-welded NiTi alloy [Rivista] // Materials Letters 64. - 2010. - p. 628-631.

X.J. Yan D.Z. Yang, X.P. Liu Corrosion behavior of a laser-welded NiTi shape memory alloy [Rivista] // Materials Characterization 58. - 2007. - p. 623-628.

X.J. Yan D.Z. Yang, X.P. Liu Influence of heat treatment on the fatigue life of a laser-welded NiTi alloy wire [Rivista] // Materials Characterization 58. - 2007. - p. 262-266.

X.J. Yan H. Gugel, S. Huth, W. Theisen Microstructures and properties of laser cladding NiTi alloy with W for biomedical applications [Rivista] // Materials Letters 65. - 2011. - p. 2934-2936.

X.M. Qiu M.G. Li, D.Q. Sun, W.H. Liu Study on brazing of TiNi shape memory alloy with stainless steels [Rivista] // Journal of Materials Processing Technology 176. - 2006. - p. 8-12.

Y. Bellouard Shape memory alloys for microsystems: a review from a material research perspective [Rivista] // Materials Science and Engineering A : Structural Materials for Advanced Technology, 481-482. - 2008. - p. 582-589.

Y. Liao C. Ye, D. Lin, S. Suslov, G.J. Cheng Deformation induced martensite in NiTi and its shape memory effects generated by low temperature laser shock

peening [Rivista] // Journal of Applied Physics 112. - 2012. - p. 033515 - 033515-8.

Y.Q. Yang H.C. Man Laser spray cladding of porous NiTi coatings on NiTi substrates [Rivista] // Surface and Coatings Technology 201. - 2007. - p. 6928–6932.

Z. Wang G. Hang, J. Li, Y. Wang, K. Xiao A micro-robot fish with embedded SMA wire actuated flexible biomimetic fin [Rivista] // Sensors and Actuators A: Physical 144. - 2008. - p. 354-360.

Appendice A

Specifiche FLEXINOL™ (futurashop.it)

TIPO FLEXINOL	025	037	050	075	100	125	150	200	250	300	375
Diametro Filo (µm)	0,25	0,37	0,50	0,75	100	125	150	200	250	300	375
Min. Raggio di Curvatura (mm)	1,3	1,9	2,5	3,75	5	6,25	7,5	10	12,5	15	18,75
Sezione trasversale del filo (µm ²)	490	1.075	1.960	4.420	7.854	12.270	17.700	31.420	49.100	70.700	110.450
Resistenza Lineare (Ω/m)	1770	860	510	200	150	70	50	31	20	13	8
Corrente (mA)	20	30	50	100	180	250	400	610	1.000	1.750	2.750
Potenza (W/m)	0.71	0.8	1.3	2.0	4.9	4.4	8	12.0	20	40	60
Max. Forza di Recupero a 600 Mpa (g)	29	65	117	250	469	736	1.056	1.860	2.933	4.240	6.630
Forza di Recupero a 190 Mpa (g)	7	20	35	80	150	230	330	590	930	1.250	2.000
Forza di Deformazione a 35 Mpa (g)	2	4	8	815	28	43	62	110	172	245	393
Velocità per fili di tipo LT (temperatura 70°C)											
Velocità di contrazione (sec)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Velocità di rilassamento (sec)	0,16	0,7	0,8	0,5	1,3	1,6	2,5	3,5	6,2	8,1	14,5
Rapporto di Ciclo (ciclo/min)	52	52	46	40	33	23	20	13	9	7	4
Velocità per fili di tipo HT (temperatura 90°C)											
Velocità di contrazione (sec)	--	1	1	--	1	--	1	--	1	1	1
Velocità di rilassamento (sec)	--	0,4	0,4	0,2	0,7	0,9	1,5	2,2	4,1	6,2	11,5
Rapporto di Ciclo (ciclo/min)	--	68	67	50	50	32	30	19	13	9	5

TIPO FLEXINOL	LT (70°C)	HT (90°C)
Temperatura di Attivazione iniziale (°C)	68	88
Temperatura di Attivazione finale (°C)	78	98
Temperatura di inizio Rilassamento (°C)	52	72
Temperatura di fine Rilassamento (°C)	42	62
Temperatura di Fusione (°C)	1.300	1.300

FASE	MARTENSITE	AUSTENITE
Resistività ($\mu\Omega\text{cm}$)	76	82
Moduli di Young	28	75
Suscettibilità magnetica ($\mu\text{emu/g}$)	2,5	3,8
Conducibilità Termica ($\text{W/cm}^{\circ}\text{C}$)	0,08	0,18

Densità (g/cc)	6,45
Capacità di Riscaldamento ($\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$)	0,077 o 0,32 Joule/g°C
Riscaldamento Latente (Joule/g)	24,2
Max. Forza di Recupero Consigliata (Mpa)	560 (circa 43 tonnellata per inch ²)
Forza di Recupero Consigliata (Mpa)	187 (circa 13 tonnellata per inch ²)
Forza di Deformazione Consigliata (Mpa)	35 (circa 2,5 tonnellata per inch ²)
Tensione di Rottura (Mpa)	1.000 (circa 71 tonnellata per inch ²)
Lavoro (Joule/g)	1
Conversione Energia- Efficienza (%)	5
Massimo Rapporto di Deformazione (%)	8
Deformazione Consigliata (%)	3-5

Tabella 0-1 Specifiche tecniche del materiale Flexinol™ al variare del diametro del filo, fornite dall'azienda produttrice

Appendice B

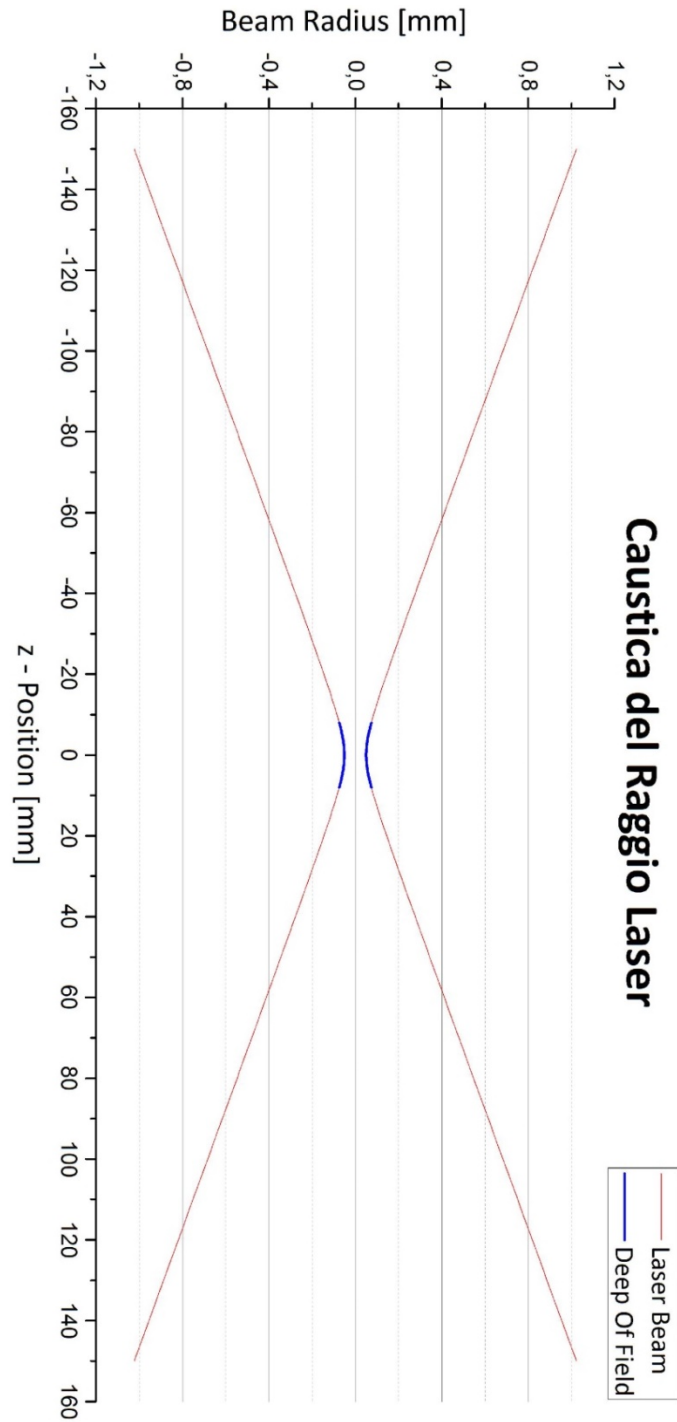


Figura 0.1 Andamento della dimensione diametro del fascio laser, calcolato al variare della distanza dalla lente di focalizzazione

Appendice C

Raffreddamento									
T [°C]	t [min]	# picchi	R _s [°C]	R _f [°C]	M _s [°C]	M _f [°C]	Picco R [°C]	Picco M [°C]	h [J/g]
400	2	2 Distanziati	58	18	-118	-142	41	-127	5+1
400	15	2 Distanziati	58	43	-63	-133	53	-84	9+6
450	2	2 Distanziati	55	40	-70	-133	50	-102	8+8
450	15	2 Distanziati	50	46	-26	-50	49	-38	11+8

Tabella 0-1 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti) – fase di raffreddamento

Riscaldamento									
T [°C]	t [min]	# picchi	R _s [°C]	R _f [°C]	A _s [°C]	A _f [°C]	Picco R [°C]	Picco A [°C]	h [J/g]
400	2	2 Uniti/Ravvicinati	-1	34	42	68	18	48	7
400	15	2 Uniti/Ravvicinati	-1	39	46	74	29	56	18
450	2	2 Uniti/Ravvicinati	-1	39	47	65	26	54	17
450	15	2 Uniti/Ravvicinati	37	44	50	53	42	51	20

Tabella 0-2 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi (CW – $\phi=90\mu\text{m}$) trattati in forno per due livelli di temperatura (400°C e 450°C) e con differente durata (2 e 15 minuti) – fase di riscaldamento

Raffreddamento											
v [mm/s]	P [%]	R _s [°C]	R _f [°C]	M _s [°C]	M _f [°C]	R _{picco} [°C]	M _{picco} [°C]	M _{2 picco} [°C]	h _R [J/g]	h _M [J/g]	h _{tot} [J/g]
45	35	49	35	-24	-59	44	-42		7	5	12
45	37,5	44	30	-2	-23	39	-11		8	13	21
45	40	39	33	22	1	36	18				26
45	42,5			36	13		35				26
45	45			38	32		36				25
50	37,5	51	16	-108	-136	42	-126		8	4	12
50	40	45	29	1	-33	37	-2		8	14	22
50	42,5	38	32	29	15	35	24				27
50	45	40	32	24	12	38	19				29
55	37,5	51	35	-17	-59	45	-42		7	2	9
55	40	47	32	5	-49	38	-8	-36	5	9	14
55	42,5	39	33	23	-1	35	21				26
55	45			38	31		36				32
55	47,5			39	33		37				25

Tabella 0-3 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata al variare della velocità e della potenza - fase di raffreddamento

Raffreddamento											
v [mm/s]	P [%]	R _s [°C]	R _f [°C]	M _s [°C]	M _f [°C]	R _{picco} [°C]	M _{picco} [°C]	M _{2 picco} [°C]	h _R [J/g]	h _M [J/g]	h _{tot} [J/g]
45	35	52	28	-60	-99	42	-77		8	2	10
45	37,5	48	35	-24	-49	45	-33		8	5	13
45	40	42	34	19	-13	38	14	-3	7	12	19
45	42,5	40	33	28	10	35	27	18			29

Tabella 0-4 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con doppia passata al variare della velocità e della potenza - fase di raffreddamento

Riscaldamento								
v [mm/s]	P [%]	R _s [°C]	R _f [°C]	A _s [°C]	A _f [°C]	R _{picco} [°C]	A _{picco} [°C]	h _{tot} [J/g]
45	35	32	44	46	52	40	48	14
45	37,5			41	50		45	23
45	40			47	57		54	26
45	42,5			53	65		58	26
45	45			53	66		61	26
50	37,5	8	35	40	57	25	46	10
50	40			39	51		48	23
50	42,5			52	59		55	27
50	45			52	68		62	30
55	37,5	7	42	45	72	27	49	14
55	40			35	51		46	17
55	42,5			48	57		55	27
55	45			54	66		60	32
55	47,5			53	68		63	28

Tabella 0-5 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con singola passata al variare della velocità e della potenza - fase di riscaldamento

Riscaldamento								
v [mm/s]	P [%]	R _s [°C]	R _f [°C]	A _s [°C]	A _f [°C]	R _{picco} [°C]	A _{picco} [°C]	h _{tot} [J/g]
45	35	7	34	39	68	24	47	15
45	37,5	33	44	46	52	42	48	16
45	40			44	54		48	21
45	42,5			50	71		54	30

Tabella 0-6 Rappresentazione numerica dei dati relativi all'analisi DSC su campioni NiTi trattati a laser con doppia passata al variare della velocità e della potenza - fase di riscaldamento