Sintesi e caratterizzazione di schiume metalliche a memoria di forma

S. Arnaboldi, P. Bassani, C. A. Biffi, A. Redaelli, A. Tuissi

Nel presente lavoro si vuole proporre la sintesi di schiume metalliche funzionali a memoria di forma (SMA) attraverso un'innovativa metodologia basata sull'infiltrazione di metallo liquido all'interno di un letto di sfere di SiO_2 ed il successivo utilizzo di acido fluoridrico (HF) come solvente per le medesime sfere.
A tale scopo, si è considerata una lega β-CuZnAl, caratterizzata da temperature di trasformazione martensitica diretta prossime a 0 °C. Le analisi condotte sui campioni ottenuti hanno evidenziato la possibilità di produrre schiume a pori aperti con densità relativa inferiore a 0.4 e funzione della dimensione media delle sfere utilizzate come space holders ed in grado di recuperare completamente deformazioni in compressione fino al 3 %.

Parole chiave: Leghe a memoria di forma, Trasformazioni di fase, Fusione getti, Caratterizzazione materiali, Processi

INTRODUZIONE

Le schiume metalliche rappresentano un'innovativa classe di materiali. Grazie alle loro interessanti proprietà fisiche, meccaniche, termiche ed acustiche [1-2-3-4], esse hanno ricevuto negli ultimi anni una grande attenzione da parte della comunità scientifica e stanno trovando applicazione in differenti campi industriali [5-6].
A livello commerciale, la diffusione delle schiume metalliche riguarda principalmente le leghe di alluminio [6-7-8-9] poiché offrono il miglior compromesso fra leggerezza, caratteristiche meccaniche e costi di produzione. Tuttavia numerosi altri metalli possono essere resi porosi (leghe ferrose, titanio, nichel,...) e con il progredire delle tecnologie produttive sarà possibile produrre schiume con proprietà mirate ed in grado di soddisfare esigenze sempre più specifiche [10].
Infatti, la distribuzione e la morfologia delle porosità all'interno della matrice metallica possono essere modificate per ottenere volute caratteristiche meccaniche o funzionali. A tale scopo, il principale parametro che deve essere tenuto in considerazione è la densità relativa del materiale sintetizzato, oltre alla dimensione, distribuzione e tipologia di interconnessione fra i pori costituenti la struttura cellulare delle schiume. Poiché i processi utilizzati per la produzione di questa tipologia di materiali risultano generalmente essere caratterizzati dalla possibilità di sintetizzare schiume con valori limitati di tali parametri, si stanno sviluppando nuove tecniche in grado di ridurre la stocasticità morfologica, ottimizzando quindi l'omogeneità microstrutturale del prodotto e la ripetibilità di processo.
In questa ottica, è stata identificata e sviluppata un'innovativa metodologia per la produzione di materiali cellulari a pori aperti (spugne), basata sull'infiltrazione di metallo liquido all'interno di un letto si sfere di SiO_2 amorfe (silica gel) e sul successivo utilizzo di acido fluoridrico (HF) come solvente delle stesse sfere di SiO_2.
Questa metodologia utilizza consumabili commerciali economici ed una tecnologia relativamente semplice. Inoltre, rispetto ad altri processi in cui tipicamente vengono utilizzati come space holders sali termicamente stabili fino a 700 °C (cloruri o fluoruri) [1,11-12] e di forma irregolare, l'utilizzo di sfere di silica gel permette di rendere porose leghe caratterizzate da temperature di fusione fino a 1200-1300 °C e di ridurre drasticamente le disomogeneità microstrutturali.
Tale processo è stato inizialmente sviluppato per la schiumatura di leghe a base rame. Le analisi condotte sulle schiume prodotte hanno evidenziato un'ottima omogeneità strutturale e la presenza di porosità aperte e di forma pressoché sferica. Inoltre, grazie all'elevata stabilità chimica della SiO_2 amorfa, non sono state rilevate reazioni con il metallo liquido [13].
Risultano essere di notevole interesse le leghe SMA a base rame, caratterizzate da proprietà termo-meccaniche limitate rispetto a quelle esibite dalle più diffuse e conosciute leghe NiTi SMA ma che, rispetto a queste ultime, presentano costi di produzione notevolmente minori. I lavori precedentemente condotti si sono fondamentalmente concentrati sullo studio di leghe ternarie CuZnX e CuNiX (X= Al, Ni, Be, Mn...) . Queste leghe sono caratterizzate da ottime proprietà termiche ed elettriche e possono essere prodotte facilmente a basso costo. Tuttavia mostrano un'eccessiva crescita cristallina quando trattate termicamente e generalmente sono soggette a fenomeni di invecchiamento. Infatti, il trattamento termico di betatizzazione, necessario a migliorare e stabilizzare le caratteristiche funzionali del materiale, induce una struttura metastabile (β2 o β3) in un intervallo di temperature in cui risultano stabili altre fasi (α o γ) [14-15].
I processi di invecchiamento consistono nella precipitazione delle fasi di equilibrio e sono solitamente accompagnati da differenti problematiche, quali ad esempio la stabilizzazione della martensite, il deterioramento delle caratteristiche funzionali e l'infragilimento del materiale [16-22].
Comunque, tutti gli studi realizzati negli ultimi anni sembrano fornire le basi per il controllo di questi fenomeni e garantiscono la possibilità di sviluppare nuove applicazioni, come la produzione di innovative schiume funzionali in grado di combinare le peculiari proprietà di un materiale cellulare a quelle correlate all'effetto a memoria di forma (SME).
In questo lavoro sono state sintetizzate differenti schiume a memoria di forma, prodotte utilizzando sfere di silica gel di dimensioni definite e come metallo base una lega β-CuZnAl caratterizzata da temperature di trasformazione martensitica diretta prossime a 0 °C. Il materiale prodotto è stato sottoposto ad

S. Arnaboldi, P. Bassani, C. A. Biffi, A. Redaelli, A. Tuissi
CNR-IENI Unità di Lecco, Corso Promessi Sposi 29, 23900, Lecco

Composizione chimica [wt.%]			Proprietà fisiche	
Cu	Zn	Al	Temperatura di fusione [°C]	Densità [g/cm³]
72.5	21.5	6	920	8.16

TAB. 1 ***Composizione chimica e principali caratteristiche fisiche della lega analizzata.***

Chemical composition and physical properties of the investigated alloy.

analisi microstrutturali e termo meccaniche, al fine di correlare le proprietà funzionali alla morfologia delle schiume stesse.
I risultati conseguiti dimostrano la possibilità di ottenere schiume a memoria di forma con innovative proprietà funzionali ed in grado di ampliare la tipologia di applicazioni delle schiume metalliche in campo ingegneristico ed industriale.

MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Nel presente lavoro si è analizzato una tipica lega CuZnAl SMA, la cui composizione chimica e le relative principali caratteristiche fisiche sono riportate in Tab.1.
Il materiale è stato sintetizzato in un forno ad induzione Aseg Galloni mod. VCIII in ambiente protetto da un flusso continuo di Ar a pressione atmosferica. Per la realizzazione delle fusioni, il sistema è stato equipaggiato con un crogiolo cilindrico (diametro: 60 mm; altezza: 80mm) in grafite ad alta densità ed una termocoppia di tipo K per il controllo della temperatura.
Utilizzando elementi di elevata purezza, sono stati ottenuti differenti campioni cilindrici di materiale, caratterizzati da un volume pari a circa il 30 % di quello della schiuma da produrre. I cilindri sono quindi stati successivamente riposizionati singolarmente sul fondo del crogiolo del forno, il cui volume è stato saturato da un letto di sfere di silica gel e chiuso da un sottile disco di grafite (Fig 1a). Successivamente, il crogiolo cosi predisposto è stato riscaldato fino alla fusione del cilindro di SMA, garantendo un surriscaldo del bagno metallico di circa 100°C.
Raggiunta la massima temperatura di processo (1050 °C) è stato quindi rimosso il disco grafitico, necessario ad uniformare la temperatura all'interno del crogiolo ed è stato applicato un carico di 85 N alle sfere di SiO2 per favorirne l'infiltrazione all'interno del bagno liquido (Fig. 1b e 1c).
In seguito alla completa solidificazione del metallo SMA ed al successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente, il solido ottenuto (metallo e space holder) è stato quindi estratto dal crogiolo (Fig. 1d) e successivamente immerso in un bagno acquoso (25 % vol.) di acido fluoridrico (HF) fino a completa dissoluzione delle sfere di SiO_2.

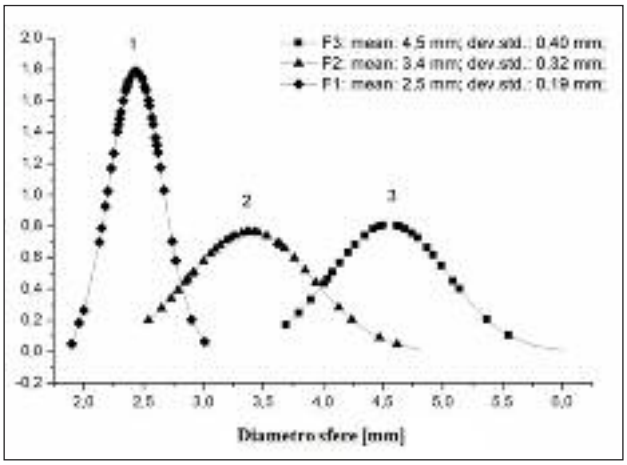

FIG.2 ***Granulometria (distribuzione normale) delle sfere di SiO_2 utilizzate come space holders.***

Granulometry (normal distribution f) of SiO_2 beads used as space holders.

In questo modo sono stati prodotte 3 differenti tipologie di schiuma (denominate F1, F2, F3), ottenute utilizzando sfere di silica gel di differente diametro medio, commercialmente disponibili (Sigma S7500 Type II) e comunemente utilizzate come disseccanti o regolatori di umidità (Fig.2).
Successivamente al trattamento termico di betatizzazione (830 °C per 15'; quench in acqua a temperatura ambiente), sono stati ricavati provini sia dalle schiume prodotte, sia dal materiale bulk di partenza (B) per le successive indagini micrografiche e funzionali.
Le relative superfici, lucidate metallograficamente ed attaccate mediante una soluzione acquosa di NH_4OH, sono state analizzate mediante l'ausilio di un convenzionale microscopio LOM e di un microscopio SEM, equipaggiato con un sistema di microanalisi spettroscopica ad energia dispersa EDS.
La porosità delle schiume sintetizzate è stata invece valutata seguendo due differenti approcci. Infatti, attraverso l'analisi di immagini digitali riferite a sezioni piane di materiale, la porosità è stata valutata basandosi sull'ipotesi che per una distribuzione casuale di pori, la porosità bidimensionale sia equivalente a quella tridimensionale [22]. Inoltre la porosità è stata determinata attraverso misure di densità, valutando il peso ed il corrispondente volume di differenti campioni prismatici di materiale. La densità relativa (1) e la porosità (2) risultano essere dipen-

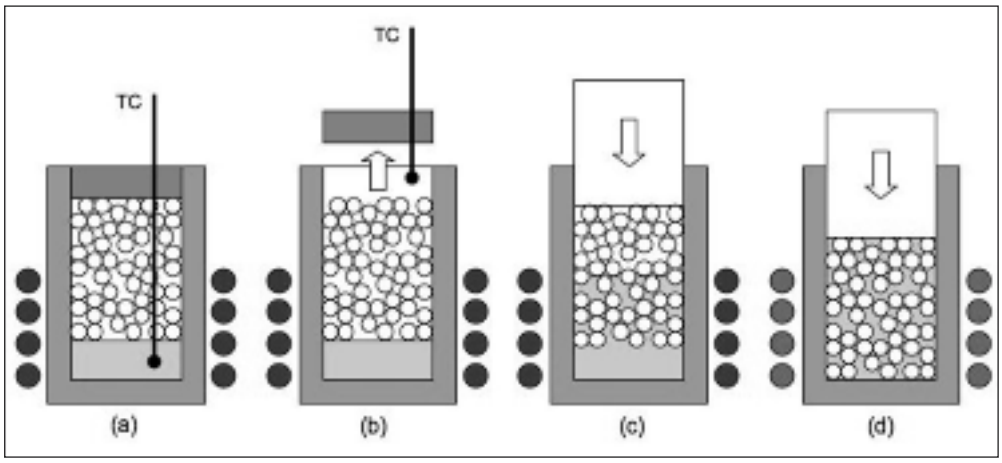

FIG. 1
Schema del processo di infiltrazione per la realizzazione della schiuma.

Schematic of the infiltration process.

denti tra loro come segue:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{schiuma}}{\rho_{bulk}} \quad (1)$$

$$p = 1 - \rho_{rel} \quad (2)$$

dove $\rho_{schiuma}$, e ρ_{bulk} rappresentano rispettivamente la densità del materiale nello stato poroso e bulk.

Le temperature e le entalpie di trasformazione del materiale sono state misurate mediante l'utilizzo di un DSC TA Q100, utilizzando come velocità di scansione in fase di riscaldo e raffreddamento 10 °C/ min nell'intervallo di temperature -100 ÷ 80 °C.

Le tre schiume F1, F2, F3 ed il campione di confronto B sono stati sezionati secondo lo schema riportato in Fig.3 per la preparazione di ulteriori campioni per test termo-meccanici di compressione.

Le dimensioni dei campioni riportate (rapporto altezza / spessore = 1.5 [1]) risultano essere le minime adottabili per evitare indesiderati effetti dimensionali e per ottenere risultati attendibili e ripetibili.

Le prove di compressione sono state condotte mediante l'utilizzo di un sistema MTS Alliance RF/150, equipaggiato con una cella di carico con fondo scala 150 kN, estensimetri di differente basi di misura (gauge lengh 25 o 50 mm) ed una camera termostatica necessaria ad impostare e controllare la temperatura di prova. Il sistema è stato configurato per eseguire due tipologie di test. Le prove di pseudoelasticità (PE) sono state condotte a temperatura costante superiore ad A_f, sottoponendo i provini a cicli di carico e scarico successivi, raggiungendo valori crescenti di deformazione massima ε_{max} (1 %, 2%,....) e valutando la deformazione residua ε_R.

Le prove a memoria di forma, (SME) sono state invece eseguite secondo il seguente schema: 1) applicazione di un precarico F_0 a temperatura ambiente; 2) raffreddamento al di sotto di M_f, mantenendo il precarico applicato, raggiungendo una deformazione ε_0 generata dalla deformazione termica; 3) compressione fino ad un valore prestabilito di deformazione ε_{max} (3%, 5%) e ritorno al valore di carico F_0; 4) riscaldamento fino a temperature superiori ad A_f, mantenendo un carico pari a F_0 in modo da seguire il recupero di deformazione fino a ε_R.

Durante le prove, i dati relativi a carico e deformazione sono stati acquisiti dai trasduttori della macchina di prova, mentre la temperatura è stata rilevata mediante l'utilizzo di una termocoppia di tipo K, applicata in prossimità della superficie dei campioni.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Attraverso la metodologia proposta e precedentemente descritta sono stati prodotti differenti campioni di schiuma, caratterizzati da dimensioni differenti delle porosità: una tipica sezione è rappresentata in Fig. 4 e Fig. 5.

Grazie all'elevata superficie generata da una fitta rete di nano pori, le sfere di silica gel risultano essere completamente e facilmente dissolte dal bagno di HF utilizzato come solvente. Inoltre, gli space holders mantengono inalterata la forma e la dimensione iniziale durante l'infiltrazione del metallo e la superficie interna dei pori rappresenta un'immagine negativa della superficie esterna degli sfere stesse. Conseguentemente, le dimensione dei pori e delle sfere possono essere considerate formalmente essere le stesse e pari a quanto riportato in Fig. 2. Le analisi microstrutturali hanno indicato la presenza in tutti i campioni porosi di piccole finestre di interconnessione fra celle adiacenti.

Questo significa che durante il processo di infiltrazione le sfere non vengono completamente bagnate dal metallo liquido ma si genera un meato funzione della tensione superficiale del liquido, in grado di garantire un non completo riempimento degli interstizi fra sfere adiacenti. Questo fenomeno induce un morfologia a pori aperti , necessaria ad ottenere una completa lisciviazione delle sfere di SiO_2 da parte dell'acido.

Le microanalisi SEM e le indagini EDS hanno evidenziato un'eccellente omogeneità chimica composizionale sia nei campioni bulk che in quelli porosi e l'assenza di prodotti di corrosione in

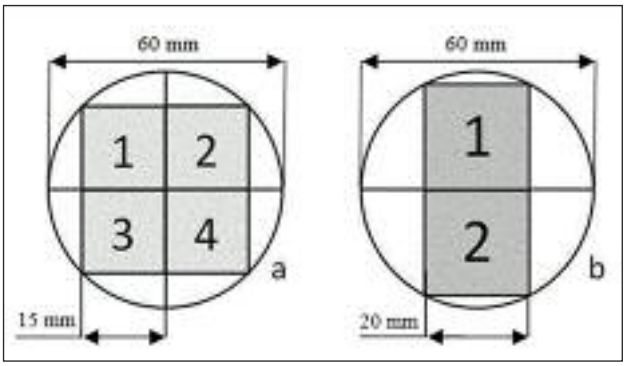

FIG. 3 ***Schema di taglio dei campioni di compressione: a) campioni B e F1; (b) campioni F2 e F3.***

Compression specimens cutting setup: (a) BM and F1 specimens; (b) F2 and F3 specimens.

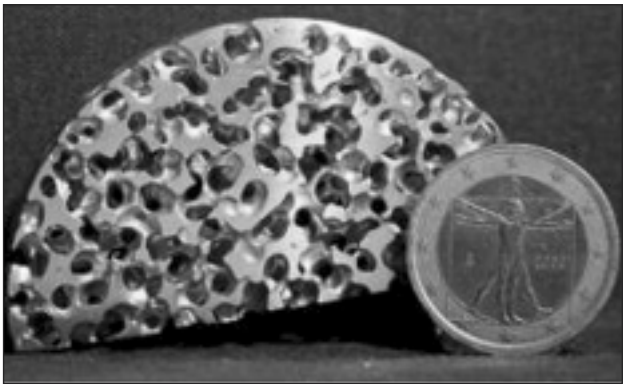

FIG. 4 ***Sezione di una schiuma prodotta.***

Image of a CuZnAl open cell foam sample.

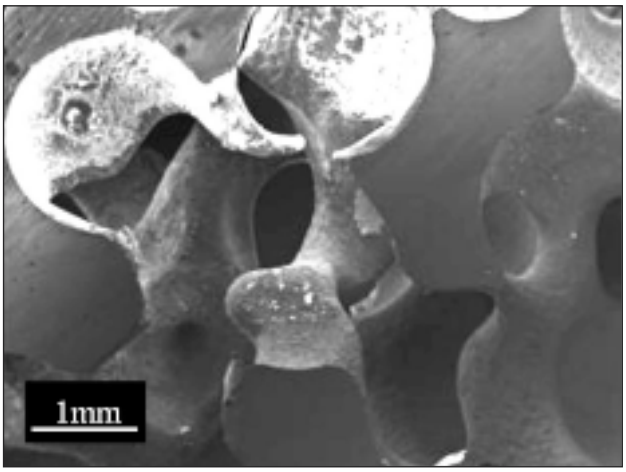

FIG. 5 ***Particolare della superficie di un campione (immagine SEM).***

SEM image of CuZnAl polished specimen surface.

seguito all'utilizzo di acido fluoridrico.
I risultati inoltre non mostrano prodotti di reazione o fasi interdiffusive fra il metallo allo stato liquido e la silice e non è stata evidenziata nessuna traccia di Si o di O nel materiale poroso.
Le microstrutture di solidificazione dei campioni sono risultate essere caratterizzate dalla presenza di precipitati di equilibrio di fase α.
Questa fase si accresce dai bordi dei grani β a causa della permanenza della lega nel campo di esistenza $\alpha + \beta$ durante il raffreddamento successivo al processo di infiltrazione. Questa fase ha una struttura fcc e presenta un basso tenore di elementi di lega. Quando attaccata ed osservata mediante l'utilizzo di un convenzionale microscopio LOM, tale fase appare più chiara della fase β. In seguito al trattamento di betatizzazione, la microstruttura diventa omogenea e a temperatura ambiente, in fase austenitica, è possibile osservare solamente la presenza di grani di fase β.
Come noto, questa fase presenta una struttura B2 (chiamata β_2, CsCl type) o $L2_1$ (chiamata β_3, Cu_2AlMn type), che si forma attraverso una reazione di riorientazione della struttura cristallina B2 al disotto della temperatura caratteristica T_{L21} [19].
Nel caso in esame, la reale struttura cristallina della fase β non è stata comunque indagata, in quanto tale approfondimento va oltre lo scopo del presente lavoro.
Le indagini microstrutturali hanno inoltre evidenziato la presenza delle medesime fasi nei campioni bulk ed in quelli porosi ma si è osservato un affinamento del grano cristallino del materiale successivamente al processo di schiumatura (Fig. 6-7).
Infatti, nello stato cellulare, la crescita cristallina risulta essere limitata dai setti presenti fra i differenti pori mentre in quello bulk i grani possono raggiungere dimensioni dell'ordine del millimetro di grandezza.
La misura della porosità attraverso il metodo dell'analisi delle immagini ha fornito risultati attendibili e ben riproducibili: i valori medi sono riportati in Tab.2. Queste analisi sono state successivamente confermate dalle misure sperimentali di peso e volume effettuate su campioni prismatici.
L'utilizzo delle sfere di minore dimensione (F1) ha dimostrato la possibilità di ottenere una struttura maggiormente omogenea e regolare: l'utilizzo di space holders di dimensioni maggiore (F2 e F3) comporta una riduzione dell'omogeneità strutturale. In ogni caso le differenti schiume hanno mostrato una porzione di spazi vuoti leggermente superiore al 63-64%, valore corrispondente ad un impaccamento superiore di sfere incomprimibili di uguale dimensione [24-25]. Ciò può essere in parte spiegato considerando la non completa bagnabilità delle sfere da parte del metallo liquido.
Gli spazi non riempiti dal metallo fra le differenti sfere, creando setti di comunicazione fra pori adiacenti, aumentano conseguentemente la frazione vuota all'interno del materiale. Altre concause potrebbero essere l'utilizzo di space holders non perfettamente sferici e di dimensione non omogenea, oltre alla contrazione del metallo durante il processo di solidificazione.
Le analisi calorimetriche sono state eseguite su campioni di circa 50 mg di peso. I risultati riportati in Tab. 3, sono relativi a M_s, ΔH e all'isteresi del materiale nelle condizioni as cast e dopo il trattamento termico di betatizzazione.
I valori, riportati, mostrano in tutti i campioni analizzati temperature di trasformazione confrontabili tra loro ed inferiori a quella ambiente. In Fig. 8 e Fig. 9 sono riportati i termogrammi DSC relativi ai campioni B e F1 in condizioni as cast e dopo trattamento termico. Come è possibile osservare in entrambi i casi, a seguito del trattamento di betatizzazione a 830 °C, seguito da un rapido raffreddamento in acqua, i picchi relativi alle trasformazioni martensitica diretta ed inversa della lega sono accentuati, le temperature di transizione aumentano leggermente e diminuisce l'isteresi termica. Nello stato bulk dopo trattamento la lega analizzata mostra picchi di trasformazione netti e ben distinguibili ma, in seguito al processo di schiumatura, è possibile osservarne una distribuzione su più ampli intervalli di transizione. Queste variazioni del processo di trasformazione da martensite ad austenite, e viceversa, possono essere conseguenza

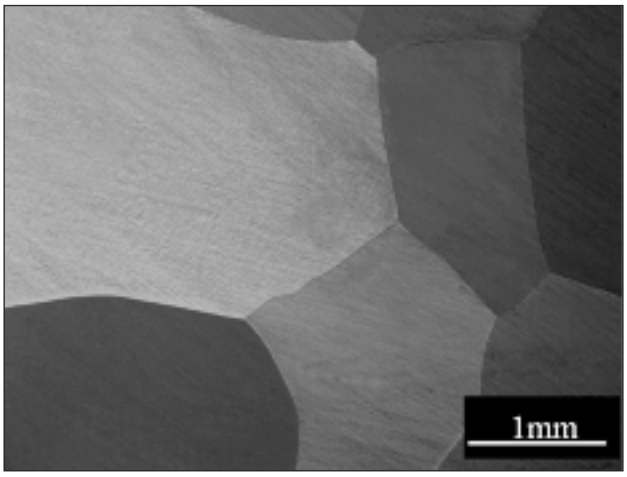

FIG. 6 ***Microstruttura del campione B dopo trattamento termico in fase austenitica (luce polarizzata).***
Betatized bulk microstructure: austenitic phase (under polarized light).

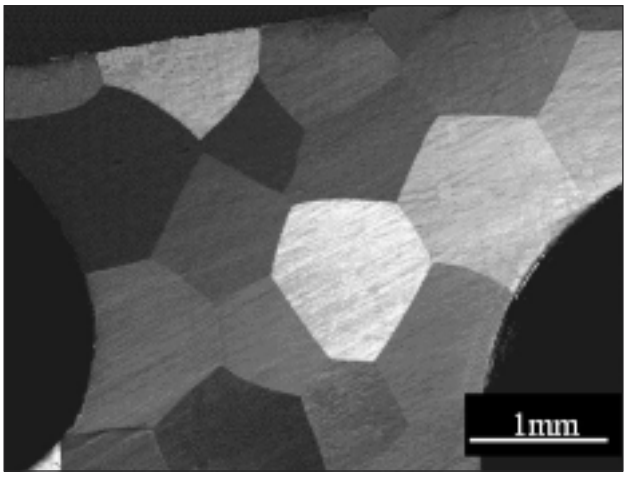

FIG. 7 ***Microstruttura campione F1 dopo trattamento termico in fase austenitica (luce polarizzata).***
Betadized foam microstructure: austenitic phase (under polarized light).

	F3 (pori grandi)	F2 (pori medi)	F1 (pori piccoli)
Dimensione media dei pori [mm]	4.5	3.4	2.5
Porosità media [%]	68.7	64.7	65.9
Densità relativa	0.31	0.35	0.34

TAB. 2 ***Porosità e densità relative delle schiume prodotte.***
Porosity and relative density of processed foams.

TAB. 3
Risultati delle analisi calorimetriche a seguito del trattamento di betatizzazione.
DSC results for a bulk and foamed specimens (betadized contition).

Campione	A_s[°C]	A_f [°C]	H_{risc} [J/g]	M_s [°C]	M_f [°C]	H_{raffr} [J/g]
B	-6.5	2.5	6.9	-9.5	-23.0	6.6
F1	-9.0	9.4	7.1	-7.6	-30.8	7.3
F2	-7.9	1.4	6.2	-9.2	-20.0	5.9
F3	-4.5	4.6	4.5	-1.5	-16.2	6.2

della presenza di porzioni di superficie materiale/poro (effetti di superficie) o altre piccole disomogeneità microstrutturali all'interno dei campioni DSC prelevati dal materiale poroso, in grado di influenzare in particolare modo l'intensità e la forma dei picchi di trasformazione ed in modo meno accentuato le temperature di trasformazione.
Inoltre, la presenza di eventuali sforzi residui interni, che possono nascere nello stato poroso durante il rapido raffreddamento in acqua del materiale, possono modificare la forma e la distribuzione del picco e conseguentemente l'entalpia di trasformazione.
Le caratteristiche funzionali del materiale in condizione bulk (B) e poroso (F1, F2 e F3) sono state analizzate mediante differenti test termo-meccanici.
Le prove PE (Fig. 10, Fig. 11) sono state condotte ad una temperatura costante pari a 30 °C al fine di mantenere il materiale in stato austenitico e con una velocità di deformazione (in carico ed in scarico) pari a 0.2 mm/min.
I campioni B, considerati come riferimento, hanno evidenziato una capacità di recupero totale del materiale fino a valori di deformazione massima del 2%; oltre tale valore, in seguito alla rimozione del carico applicato, è possibile osservare deformazioni residue non trascurabili. Lo stress critico ingegneristico, necessario ad indurre la fase martensitica, può essere valutato intorno a 150MPa.
I campioni di schiuma hanno mostrato deformazioni residue anche a livelli di deformazione inferiori al 2%, a causa di locali plasticizzazioni che possono nascere all'interno del materiale. Nonostante ciò, la capacità di recupero della schiuma a pori piccoli F1 per deformazioni totali maggiori, è risultata notevolmente superiore rispetto a quella dei campioni bulk B. Questo comportamento sembra essere collegato allo scorrimento irreversibile dei bordi di grano che avvengono nel campione bulk B soprattutto a deformazioni superiori al 2%.
Le schiume F2 e soprattutto F3 hanno mostrato un basso valore dello sforzo critico σ_{pl} (9-10 MPa), che corrisponde all'inizio del collasso dei pori. Questo fenomeno è evidenziato dal plateu presente nella curva σ - ε ed indica sostanzialmente una deformazione irreversibile. La martensite viene indotta con valori di stress pari a 7 MPa nella schiuma F3 ed aumenta di circa il 35 % nella schiuma F1. Questi risultati sono facilmente spiegabili considerando il seguente modello.
Per un materiale poroso tradizionale è possibile determinare pl come:

$$\sigma_{pl} = \alpha_f \, \sigma_{y(bulk)} (1-p)^{3/2} \qquad (3)$$

dove σ_{pl} rappresenta lo stress critico di densificazione del materiale allo stato poroso, $\sigma_{y(bulk)}$ lo stress di snervamento del materiale in condizione bulk ed α_f è una costate pari a 0.30±0.05. Per quanto riguarda una schiuma SMA, è possibile implementare tale modello ipotizzando che:

$$\sigma_M = \alpha_f \, \sigma_{M(bulk)} (1-p)^{3/2} \qquad (4)$$

dove σ_M e $\sigma_{M(bulk)}$ rappresentano rispettivamente lo stress necessario ad indurre la fase martensitica (SIM) nello stato poroso e bulk. Il comportamento meccanico della schiuma F1 è ben descrivibile dal modello proposto (σ_{pl}=13-14 MPa) mentre, per

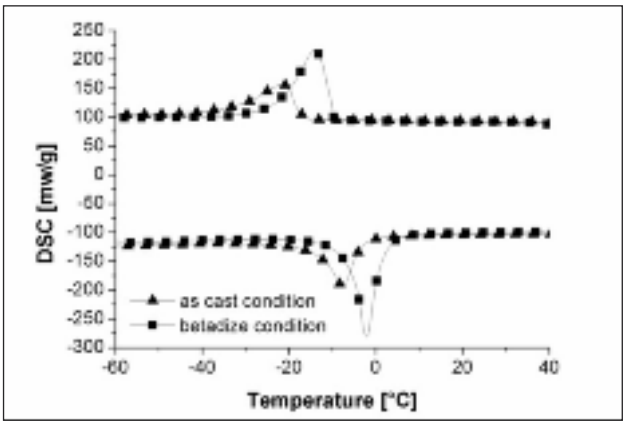

FIG. 8 ***Termogramma DSC del campione B.***
DSC profiles of BM bulk specimens.

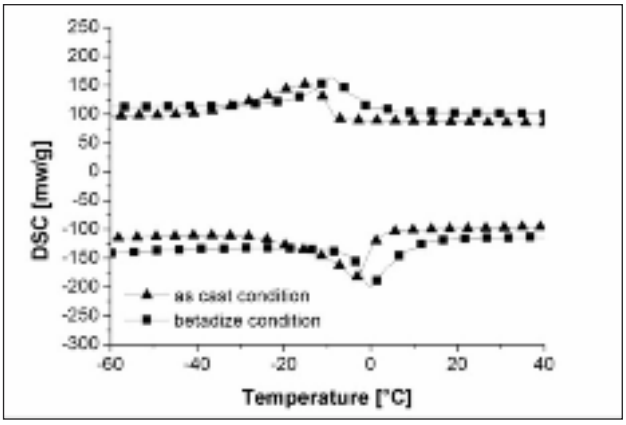

FIG. 9 ***ermogramma DSC del campione F1.***
DSC profiles of F1 foam specimens.

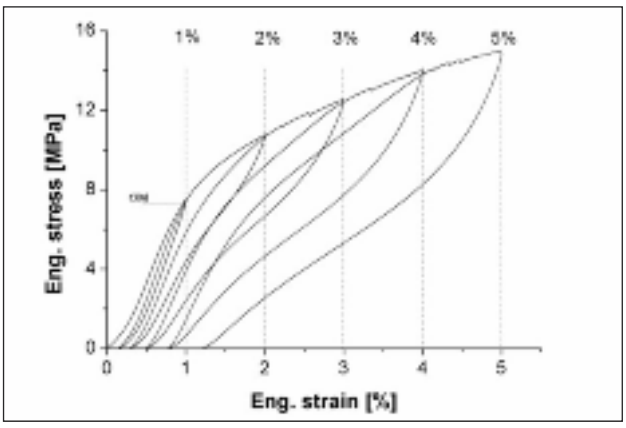

FIG. 10 ***Risultati prove PE; campione F1.***
PE compression test profiles; F1 foam specimen.

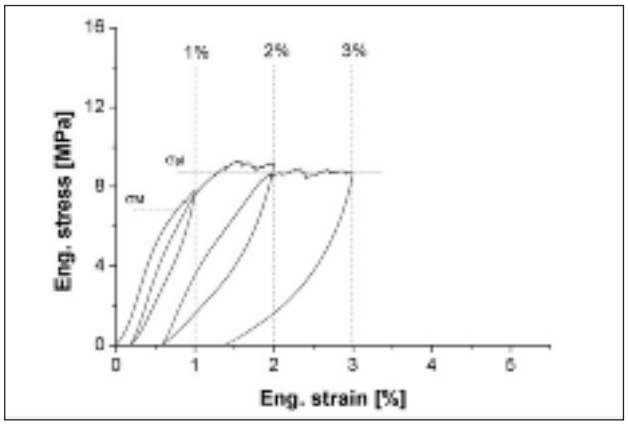

FIG. 11 ***Risultati prove PE; campione F3.***

PE compression test profiles; F3 foam specimens.

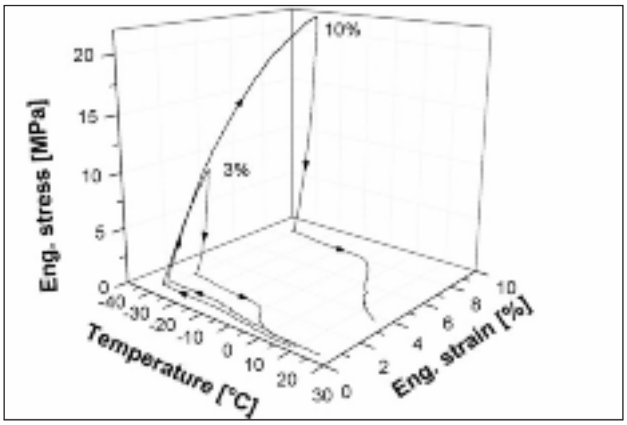

FIG. 12 ***Risultati prove PE; campione F1.***

SME compression test profiles; F1 foam specimen.

quanto riguarda la schiuma F3, lo stesso stress critico risulta sovrastimato. Ciò significa che la presenza di pori di dimensioni maggiori può deteriorare le caratteristiche pseudoelastiche del materiale a causa di un prematuro collasso (densificazione) della struttura stessa. Le prove eseguite sui campioni di schiuma F2 hanno invece evidenziato caratteristiche termo-meccaniche intermedie a quelle descritte precedentemente.

I test SME (Fig. 12) sono stati condotti nel range di temperatura -30÷+20°C, in cui risultano comprese le temperature di trasformazioni dirette ed inverse della lega analizzata.

Il raffreddamento della camera termica è stato eseguito iniettando azoto liquido all'interno della camera termostatica mentre il precarico F0 considerato è risultato pari a 50 N per i campioni F1, F2 e F3 mentre pari a 100 N per i campioni B. I risultati ottenuti hanno dimostrato la capacità del materiale in condizioni bulk di recuperare completamente le deformazioni massime ε_{max} pari al 3% mentre un valore del 5 % comporta una deformazione residua ε_r pari a 1%. La schiuma F3, nel test al 3%, ha contrariamente mostrato uno stress residuo non trascurabile (ε_r =0.3%) mentre, in quello al 5%, è stato possibile valutare un comportamento analogo a quello dei campioni B.

La schiuma F1 è stata analizzata considerando deformazioni massime di prova pari al 5% ed al 10%. Nel primo caso, la deformazione residua è risultata essere pari a 0.17%. Nel secondo caso, nonostante l'elevato livello di strain raggiunto, è stato possibile recuperare oltre il 50 % della deformazione massima applicata in fase martensitica, valore che aumenta fino al 70% se si considera anche la componente di recupero elastica. Anche in questo caso, la schiuma F2 ha mostrato capacità di recupero intermedie a quelle evidenziate per i due casi estremi F1 e F3.

Come osservato nei test PE, i campioni di schiuma hanno evidenziato peggiori capacità di recupero per livelli massimi di deformazione limitati (3%) ma, come è stato possibile analizzare, la schiuma a pori picoli F1 ha invece dimostrato di possedere ottime capacità di recupero ad alti livelli di deformazione. La presenza invece di pori di dimensione maggiore non hanno invece evidenziato un prematuro collasso della struttura cellulare (diversamente dai test PE), probabilmente grazie alla maggior deformabilità della fase martensitica rispetto a quella austenitica.

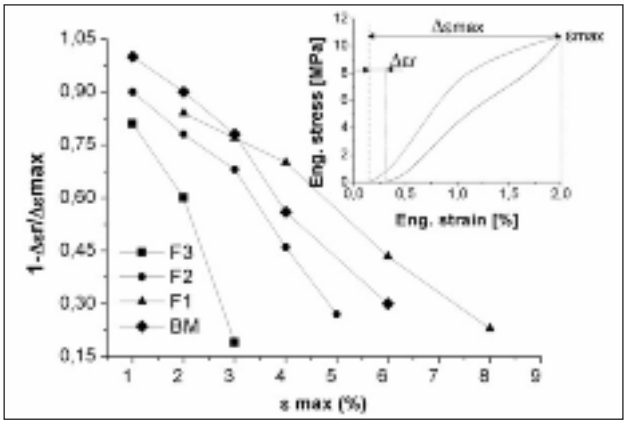

FIG. 13 ***Risultati complessivi delle prove PE (l'asse y rappresenta un indice di recupero della deformazione).***

PE compression tests summary results (y-axis represents an index of recovered strain).

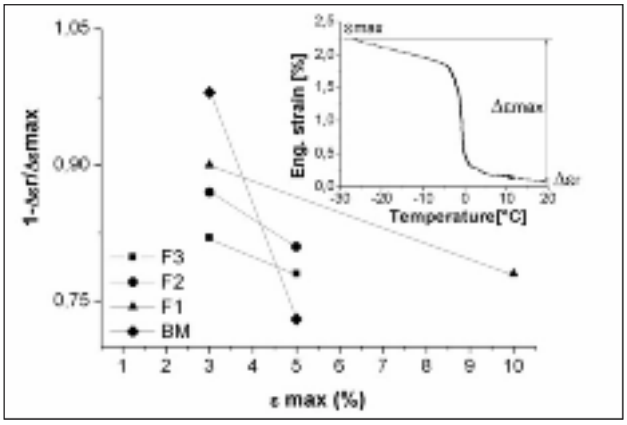

FIG. 14 ***Risultati complesivi delle prove PE (l'asse y rappresenta un indice di recupero della deformazione).***

SME compression tests summary results (y-axis represents an index of recovered strain)

CONCLUSIONI

In seguito ai risultati sperimentali descritti ed analizzati, è possibile affermare quanto segue:

1- È stata dimostrata sperimentalmente la possibilità di sintetizzare schiume metalliche a memoria di forma secondo la metodologia di produzione proposta;

2- Le sfere di SiO_2 gel utilizzate come space holders rimangono stabili in dimensione e forma durante il processo di infiltrazione del metallo liquido; grazie all'elevata stabilità chimica della silice, le analisi micrografiche non hanno evidenziato interazioni con il metallo;
3- Le sfere di silica gel sono completamente dissolte dal bagno di HF senza evidenti tracce di attacco chimica sul metallo;
4- Il processo di schiumatura non influenza le fasi costituenti la microstruttura della lega ma ha la capacità di affinare la struttura cristallina, evitando un eccessivo accrescimento dei grani;
5- L'utilizzo di space holders di dimensioni minori (diametro medio pari a 2.5 mm) permette di ottenere la migliore omogeneità strutturale nel materiale;
6- Le analisi calorimetriche non hanno rilevato sostanziali differenze circa le temperature di trasformazione nella lega allo stato bulk o poroso; gli effetti del trattamento termico di betatizzazione sono risultati essere uno spostamento delle temperature di trasformazione verso valori leggermente più elevati ed un aumento dell'entalpia di trasformazione rispetto alla condizione imposte dal processo di solidificazione;
7- Le caratteristiche termo-meccaniche sono risultate essere influenzate dalla morfologia strutturale della schiuma; gli effetti SME e PE sono stati valutati sia per i campioni bulk che quelli porosi;
8- Le proprietà funzionali delle schiume sembrano migliorare con la diminuzione dei diametri medi delle porosità in quanto ciò comporta la prevenzione di una prematura densificazione della schiuma (Fig.13, Fig.14).

BIBLIOGRAFIA

1. A.G. Evans, J.W. Hutchinson, M.F. Ashby, Multi functionality of cellular metal foams, Prog. Mater. Sci., 1998, 43(3), p 171-221
2. T.J. Lu, H.A. Stone, M.F. Ashby, Heat Transfer in open cell metal foams, Acta Mater., 1998, 46(10), p 3619-3635
3. K.P Dharmaseua, H.N.G. Wadley, electrical conductivity of open-cell metal foams, J. Mat. Res., 2002, 17(3), p 625-631
4. J.Banhart, J.Baumeister, Deformation characteristic of metal foams, J. Mater. Sci., 1999, 33(6), 1431-1440
5. M.F. Ashby, A. Evans, N.A. Fleck, L. Gibson, J.W. Hutchinson, H. Wadley, Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, Boston, 2000.
6. J. Banhart, Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams, Prog. Mater. Sci., 2001, 46, p 559-632
7. J. Banhart, Aluminium foams for lighter vehicles, Int. J.Vehic. Des.,2005 37(2-3): p 114-125
8. I. Duarte1, J. Banhart, A study of aluminium foam formation—kinetics and microstructure, Acta Mater., 2000, 48(9), p 2349-2362
9. E. Andrews, W. Sander, L.J. Gibson, Compressive and tensile behavior of aluminium foams, Mat. sci. Eng., 1999, A270, p 113-124
10. J.Banhart, Metallic foams: challenges and opportunities, Eurofoam2000, Editors: P. Zitha, J. Banhart, G. Verbist (MIT-Verlag Bremen, 2000), p 13-20
11. J.F. Despois, A. Marmottant, L. Salvo, A. Mortensen, Spherical pore replicated microcellular aluminium: Processing and influence on properties, Mat Sci Eng A 462(1-2), 2007, p 68-75
12. J.Banhart, J.Baumeister, Deformation characteristic of metal foams, J. Mater. Sci., 1999, 33(6), 1431-1440
13. E.M. Castrodeza, C.Mapelli, Processing of brass open-cell foam by silica-gel beads replication, J. Mat. Proc. Tec., 2009, 209, p 4958–4962
14. H. Funakubo, Shape memory alloys, Gordons and Brench, Science Publisher, Tokyo, 1984
15. K. Otsuka,C.M.Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, London 1998
16. K. Otzuka, X. Ren, Mechanism of Martensite aging effect, Scr. Mater, 2004, (50), 2, p 207-212
17. M. Alhers, Martensite and equilibrium phase of the CuZnAl system for compositions close to brass alloy, Prog. Mater. Sci., 1986, 30, p 135-186
18. J.Miettinen, Thermodynamic descprition of the CuAlzn and CuSnZn systems in the copper rich corner, Metall. Mater. Trans. A, 2002,26 (1), p 119-139
19. A.Planes, R.Romero, M. Ahlers, The martensitic transition temperature in ternary CuZnAl alloys. Influence of the L21 structure, Acta Metall. Mater., 1990, 38(5), p 757-763
20. N.Kayaly, R. Zengin, O. Adiguzel, Influence of aging on transformation characteristic in shape memory CuZnAl alloys, Metall. Mater. Trans. A 2000, 31 A, p 349-354
21. A.Cuniberti, R.Romero, M.Stipcich, Stabilization Kinetics and defects retained by quenching in 18R CuZnAl Martensite, J. Alloy Comp., 2009, 472, p 162-165
22. R.J.Garcia, Stabilization of Martensite in Cu-Zn-Al shape Memory alloys: Effects of Precipitates and Thermal Cycles, Scr. Mater, 2000, 42(6), p 531-536
23. E.E.Underwood, Quantitative Stereology, Addison Wesley Publishing Company, 1969
24. A.J. Matheson, Computation of a random packing of hard spheres, J Phys C Solid State Phys, 1974, 7(15), , p 2569-2576
25. A. Donev, S. Torquato, F.H. Stillnger, R. Cornelly, Jamming in hard sphere and disk packings, J Appl Phys, 2004, 95(3), p 989-999

Abstract

Synthesis and characterization shape memory metal foams

Keywords: Shape memory alloys, Phase Transformations, Casting, Material Characterization, Processes

Foams and other highly porous materials with cellular structure are known to have many interesting combinations of physical and mechanical properties. In addition, foaming of shape memory alloys greatly improves the set of application possibilities. In this work open cell metal foams of a CuZnAl shape memory alloy are presented and tested to clarify possible effects of the foaming process on the functional properties of the material. The foams were produced through a recently proposed process, which consists mainly in molten metal infiltration of a bed of silica gel particles and the subsequently use of hydrofluoric acid as solvent.

Microstructural analyses on foamed specimens showed uniform microstructure of ligaments and a very regular and well reproducible open cell foams. Moreover, calorimetric analysis detected a thermo-elastic martensitic transformation in the foamed material.

The results showed the opportunity to produce metal foam of CuZnAl shape memory alloy with different functional properties and able to recover mono-axial compressive deformation up to 3% in strain.