Transizione di fase indotta da deformazione in leghe a memoria di forma NiTi

C. Bellini, V. Di Cocco, F. Iacoviello, S. Natali

Le leghe a memoria di forma costituiscono una moderna classe di materiali caratterizzati dalla proprietà di recuperare la forma iniziale anche dopo elevati valori di deformazione. Ciò è dovuto alla capacità di cambiare la microstruttura sotto l'effetto di un'azione meccanica esterna a temperature relativamente basse e tali da non permettere una ricristallizzazione dei grani. Tali trasformazioni sono reversibili, pertanto è possibile recuperare la microstruttura di partenza. In questo lavoro sono state misurate le quantità di fasi dovute ad una trasformazione indotta da deformazione meccanica della fase iniziale (austenite) alla fase finale (martensite) riscontrabile a deformazioni elevate (in questo caso si è arrivati ad una ε ingegneristica del 10%). I risultati sono stati confrontati con il calcolo teorico delle quantità di fasi ottenute dall'applicazione di un nuovo modello analitico in grado di predire l'effettivo contenuto delle fasi in una lega a memoria di forma caratterizzata dal comportamento super elastico.

PAROLE CHIAVE: LEGHE A MEMORIA DI FORMA, AUSTENITE, MARTENSITE, CICLO CARICO-SCARICO

I materiali a memoria di forma, ed in particolare le leghe NiTi, sono sempre più utilizzati in molteplici ambiti grazie alle particolari caratteristiche meccaniche derivanti dai cambiamenti microstrutturali. Sono caratterizzati da due tipologie di recupero della forma iniziale, anche a seguito di deformazioni superiori all'8-10% [1-5]. Il recupero della forma dovuto ad un trattamento termico viene definito "effetto memoria di forma", mentre il recupero a seguito della rimozione del carico viene definito "effetto superelastico". Inoltre, grazie alla particolare composizione chimica, tali leghe risultano essere caratterizzate da un'elevata resistenza sia alla fatica, sia a fenomeni di corrosione [6-8].

Grazie a queste caratteristiche, le leghe NiTi sono state utilizzate in applicazioni mediche, come ad esempio per la costruzione di attrezzature diagnostiche o per la costruzione di montature di occhiali, in applicazioni militari, come per la costruzione di particolari per l'attenuazione delle vibrazioni delle pale di elicotteri, o in applicazioni speciali, come per la costruzione di una nuova categoria di attuatori attivabili semplicemente per effetto termico. Anche nelle applicazioni meccaniche l'uso delle leghe NiTi trova utilizzo in diversi ambiti, come ad esempio nella realizzazione di cuscinetti. In questi casi il dimensionamento di organi meccanici

Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Costanzo Bellini
Università di Cassino e del Lazio Meridionale, Cassino, Italia

Stefano Natali
Università di Roma "Sapienza", Roma, Italia

è focalizzato alla definizione di corse o giochi come risultato di cambiamenti dimensionali a seguito di trasformazioni di fase della lega da austenite a martensite, o viceversa. Più recentemente sono stati effettuati alcuni studi per l'utilizzo di questi materiali per la costruzione di alcuni particolari strutturali in ambito civile, che siano in grado di attenuare gli effetti di eventi sismici [9].

Le moderne tecniche di produzione delle leghe NiTi, oltre ad essere caratterizzate da costi sempre minori, consentono di ridurre moltissimo il contenuto di carbonio e di ossigeno in lega, le cui presenze inficiano le capacità di recupero della forma, anche per basse concentrazioni. Le due principali tecniche di produzione sono la tecnica di fusione mediante cannone elettronico (denominata tecnica EBM – electron beam melting), in cui la fusione avviene in crogioli di rame costantemente raffreddati da getti di acqua, e la tecnica di fusione ad induzione sottovuoto (generalmente denominata tecnica VIM- vacuum induction melting), nella quale la fusione avviene in crogioli di grafite. A causa della natura dei crogioli, la tecnica EBM non può essere utilizzata per elevate produzioni, mentre la tecnica VIM, a causa della natura della grafite, può determinare una maggiore presenza di carbonio in lega. Pertanto, per quest'ultima viene spesso consigliato l'utilizzo di grafite di elevata qualità e di crogioli che consentono un elevato rapporto massa/superficie del bagno [9-11].

In questo lavoro è stata utilizzata una nuova metodologia per lo studio dell'effetto del cambiamento della microstruttura sulla resistenza a trazione di un provino uniassiale dalle dimensioni ridotte. A tal fine è stata utilizzata una macchina di trazione apposita, che consente di imporre "step by step" valori di deformazioni noti, e di registrarne la relativa resistenza a trazione [12]. Il sistema, inoltre, permette di mantenere lo stato di deformazione imposto anche durante lo smontaggio del telaio contenente le teste di afferraggio, consentendo di mantenere il carico sul provino anche per le successive analisi microscopiche [13].

MATERIALI E METODI

È stata utilizzata una lega equiatomica NiTi caratterizzata da un comportamento di tipo superelastico. La lega è stata prodotta mediante forno di fusione sottovuoto, nel quale è stato ridotto il contenuto di ossigeno mediante prelavaggi con argon grado 5. La fusione è stata effettuata in un crogiolo di ittria al fine di ridurre eventuali inclusioni provenienti dai tradizionali crogioli, mentre la colata è stata effettuata utilizzando la forza centrifuga generata dalla rotazione della fusione. Tale colata è stata raccolta in uno stampo in grafite a forma di parallelepipedo delle dimensioni di 40x30x10mm.

Il lingotto ottenuto è stato successivamente sbozzato per eliminare la cavità di ritiro della bocca, e lavorato mediante elettroerosione al fine di realizzare mini-provini ad osso di cane, le cui dimensioni sono riportate nella Fig. 1.

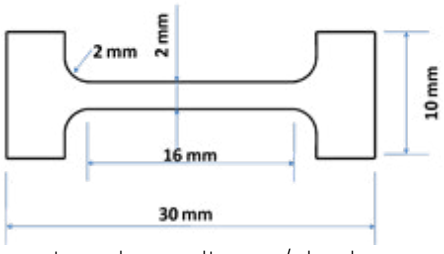


Fig.1 - provino ad osso di cane / dog bone specimen

Tale provino è stato montato in una macchina di trazione sperimentale, in grado di imporre deformazioni al tratto utile del mini-provino e di mantenere deformazioni nominali prefissate anche dopo lo smontaggio del tool di alloggiamento dalla parte di attuazione. Tale tool (Fig. 2) è caratterizzato da dimensioni tali da poter essere inserito nella camera del diffrattometro, consentendo quindi misure dello spettro di diffrazione in condizioni di deformazione predeterminate.

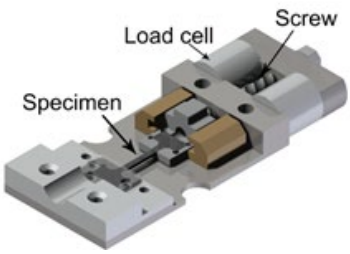


Fig.2 - tool con provino sotto carico / loaded specimen mounted in the tool

RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli spettri ottenuti dalle diffrazioni effettuate a diversi livelli di deformazione, sia in caso di carico che in caso di scarico, hanno messo in evidenza la variazione della microstruttura, che consiste nella transizione da una fase all'altra, denominate rispettivamente austenite, corrispondente alla fase iniziale alle condizioni indeformate, e martensite, presente agli elevati valori di deformazione reversibile. Non è stata notata la presenza di ulteriori fasi intermedie. In Fig. 3 sono riportati gli spettri ottenuti sul provino prima di qualunque sollecitazione (picco principale a 42.27°), alla deformazione massima (picco principale a 43.63°), ed al recupero della deformazione dopo un ciclo carico-scarico (picco principale a 42.27°). Si può notare come i picchi principali a deformazione nulla sono sovrapponibili e testimoniano il recupero della microstruttura austenitica iniziale.

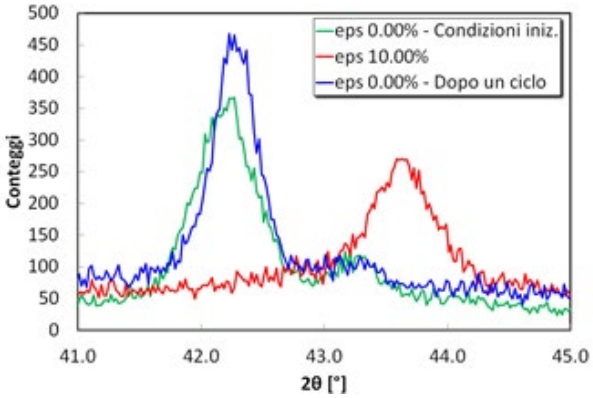


Fig.3 - Picchi di diffrazione principali a deformazione nulla (condizioni iniziali e dopo un ciclo carico-scarico) e picco a deformazione massima / principal diffraction peaks for a null strain (initial condition and after a load-unload cycle) and peak at maximum strain

Le misurazioni hanno mostrato spettri differenti in condizioni di carico ed in condizione di scarico anche a parità di deformazione. Tale differenza è dovuta all'effetto dell'isteresi che è possibile verificare nelle curve cicliche di carico-scarico, dove a parità di deformazione si hanno sforzi più alti in caso di carico crescente e carichi più bassi nel caso di deformazione decrescente (scarico del provino).
In termini microstrutturali si è notato un ritardo della trasformazione dell'austenite in martensite, in caso di carico del provino, e della trasformazione inversa della martensite in austenite, nel caso di scarico. Ciò implica che a parità di deformazione si ha una maggiore quantità di austenite in caso di carico e una maggiore quantità di martensite in caso di scarico. Ad esempio, come è possibile osservare dalla Fig. 4, per una deformazione ingegneristica del 5.00% si hanno due picchi differenti.

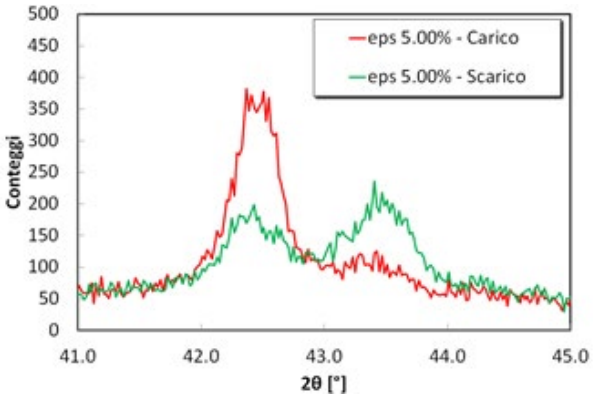
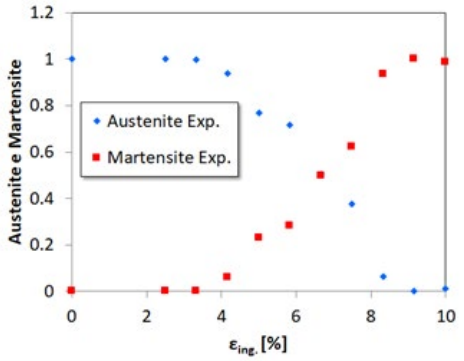


Fig.4 - Picchi di diffrazione a parità di deformazione nel caso di carico e nel caso di scarico / diffraction peaks for the same deformation in both the loading and unloading case

In particolare, in fase di carico si ha la presenza del picco dell'austenite, mentre il picco corrispondente alla martensite risulta appena percettibile. Differentemente, in fase di scarico si ha la presenza di un pronunciato picco della martensite e del picco dell'austenite che cresce man mano che la deformazione viene recuperata. In entrambi i casi, essendo la deformazione del 5% posta in corrispondenza del centro del plateau di trasformazione, non si ha una equiripartizione delle due fasi e ciò implica che le trasformazioni austenite-martensite e martensite-austenite non siano lineari.
Spesso la linearità della trasformazione, come pure l'assunzione della presenza di un plateau della risposta meccanica in termini di sforzo-deformazione, sono schematizzazioni approssimate, che portano a modelli la cui efficienza risulta essere buona solo in particolari casi di geometrie e di carichi. Per avere una migliore trasferibilità dei modelli predittivi meccanici si dovrebbe tener conto dell'effettiva presenza delle due fasi intermetalliche. Al fine di validare un modello predittivo di tipo microstrutturale, sono state effettuate diverse misurazioni sperimentali della quantità di austenite e martensite a diversi step di deformazione, sia in fase di carico che in fase di scarico. I risultati sono riportati nella Fig. 5.

(a)



(b)

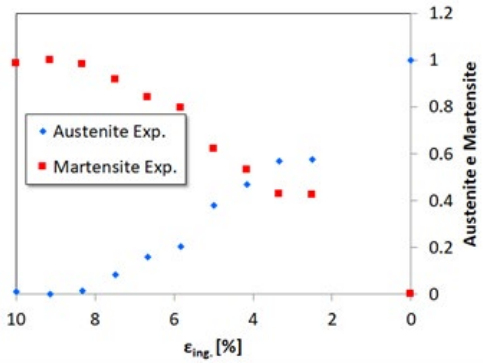


Fig.5 - misurazione delle quantità di austenite e di martensite: a) fase di carico, b) fase di scarico / measurement of the austenite and martensite quantities: a) loading phase, b) unloading phase

In entrambi di casi si può osservare come la deformazione che assicura il 50% di austenite ed il 50% di martensite non coincida in fase di carico con quella in fase di scarico, e si ottengono ad un valore del 6.66% in caso di carico e tra il 4.16% ed il 3.33% in caso di scarico.
Per la determinazione analitica delle frazioni volumetriche sono state utilizzate le formulazioni proposte dagli autori e reperibili in letteratura [14]. In queste formulazioni si è utilizzato un potenziale energetico che tiene conto della deformazione unitaria ε, e delle frazioni volumetriche di austenite A e di martensite M come riportato nella [1]

$$E(\varepsilon, A, M) \quad [1]$$

Tale potenziale è stato posto nella forma differenziale come riportato nella [2]

[2] $$dE(\varepsilon, A, M) = Cd\varepsilon + \frac{dA}{A} - \frac{dM}{M}$$

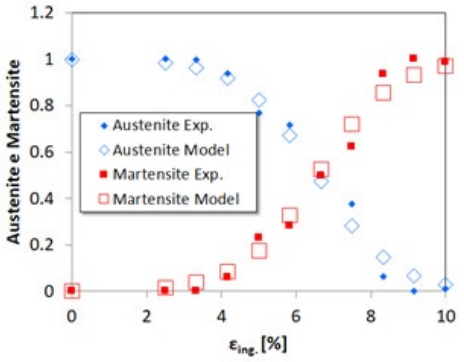
Imponendo il minimo dell'energia si trovano le condizioni di stabilità delle due fasi e sono date rispettivamente dalle relazioni [3] per l'austenite e [4] per la martensite

[3] $$A = \frac{De^{-C\varepsilon}}{1+De^{-C\varepsilon}}$$

[4] $$M = \frac{1}{1+De^{-C\varepsilon}}$$

Tali relazioni presentano due parametri, C e D, che è possibile calcolare imponendo le condizioni iniziali, dalle quali si è riscontrato che il parametro C risulta essere sempre pari ad 1 e probabilmente tiene conto degli effetti della fatica, mentre il parametro D assume un valore pari a 700 in caso di carico, ed a 70 in caso di scarico, e tiene conto del comportamento isteretico della lega.
In Fig. 6 sono riportati i confronti delle quantità di austenite e di martensite valutate tramite la formulazione analitica con le misure sperimentali.

(a)



(b)

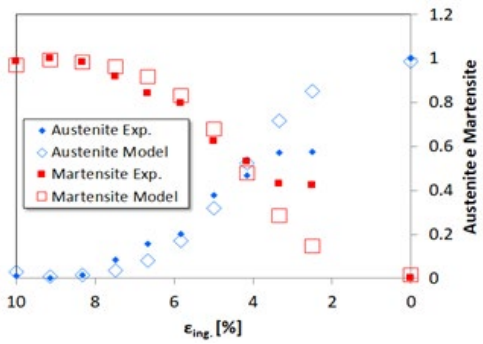


Fig.6 - Confronto tra i risultati analitici e le misurazioni sperimentali delle quantità di austenite e di martensite: a) fase di carico, b) fase di scarico / comparison between the analytical results and the experimental measurements of the austenite and martensite quantities: a) loading phase, b) unloading phase

CONCLUSIONI

In questo lavoro sono state realizzate diffrazioni ai raggi X su leghe equiatomiche NiTi caratterizzate da un comportamento superelastico a diversi livelli di deformazione, sia in caso di carico che in caso di scarico. Dagli spettri di diffrazione sono state valutate le quantità di austenite e di martensite ai diversi livelli di deformazione. Infine, è stato utilizzato un modello analitico in grado di calcolare le quantità di austenite e di martensite alle diverse deformazioni e che tiene conto anche degli effetti di isteresi. Dai risultati ottenuti si è evidenziato che:

1) Le trasformazioni austenite-martensite non sono lineari

2) La presenza dell'isteresi determina diversi rapporti austenite/martensite agli stessi valori di deformazione ingegneristica.

3) Il modello utilizzato è in grado di predire le quantità di austenite e di martensite anche tenendo conto dell'effetto dell'isteresi.

Il modello adottato è caratterizzato dalla presenza di due parametri, dei quali il parametro C ha assunto sempre valore unitario, mentre il parametro D è caratterizzato da due differenti valori a seconda che ci si trovi in caso di carico o in caso di scarico.

Ciò implica che il parametro D descrive i fenomeni di isteresi, mentre probabilmente il parametro C tiene conto degli effetti della fatica. Ulteriori test atti alla verifica dei valori del parametro C dovranno essere fatti mediante prove cicliche.

BIBLIOGRAFIA

[1] Bogue R. Smart materials: a review of capabilities and applications. Assembly Autom. 2014;34:16-22.

[2] Ogai H and Bhattacharya B. Introduction to Smart materials, intelligent systems, control and automation. Sci Eng. 2018;89:123-151.

[3] Amariei D, Frunzaverde D, Vela I, Gillich GR. Educational stand using shape memory alloys to enhance teaching of smart materials. Proc Soc Behv. 2010;2:5104-5108.

[4] Lemmens RJ, Dai Q, Meng DD. Side-groove influenced parameters for determining fracture toughness of self-healing composites using a tapered double cantilever beam specimen. Theor Appl Fract Mec. 2014;74:23–29.

[5] Bhargava RR and Verma PR. Strip-electro-mechanical yield model for transversely situated two semi-permeable collinear cracks in piezoelectric strip. Theor Appl Fract Mec. 2016;81:32–49.

[6] Hu K and Chen Z. Boundary effect on crack kinking in a piezoelectric strip with a central crack. Theor Appl Fract Mec. 2016;81:11–24.

[7] Oudah F and El-Hacha R. Joint performance in concrete beam-column connections reinforced using SMA smart material. Eng Struct. 2017;151:745–760.

[8] Shaw JA and Kyriakides S. Thermomechanical aspects of NiTi. J Mec Phys Solids. 1995;43:1243-1281.

[9] Otsuka K and Ren X. Recent developments in the research of shape memory alloys. Intermetallics. 1999;7:511-528.

[10] Liang W, Zhou M, Ke F. Shape memory effect in cu nanowires. Nano Lett. 2005;5:2039-2043.

[11] Otsuka K and Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. Prog Mater Sci. 2005;50:511–678.

[12] Di Cocco V, Vantadori S, Carpinteri A, Iacoviello F, Natali S. Fatigue analysis of a near-equiatomic pseudo-elastic NiTi SMA. Theor Appl Fract Mec. 2018;94:110-119.

[13] Di Cocco V, Iacoviello F, Maletta C, Natali S. Cyclic microstructural transitions and fracture micromechanisms in a near equiatomic NiTi alloy. Int J Fatigue. 2014;58:136–143.

[14] Di Cocco V and Natali S. A simple model to calculate the microstructure evolution in a NiTi SMA. Frattura ed Integrità Strutturale. 2018;44:173-182.

Deformation-induced phase transition in NiTi shape memory alloy

Shape memory alloys are a modern class of materials presenting the capacity to recover the initial shape even after high deformation values. This is due to the ability to change the microstructure under the effect of an external mechanical action at relatively low temperatures, that do not allow the recrystallization of the grains. These transformations are reversible, so to recover the initial structure is possible. The results were compared with the theoretical calculation of the phases quantities obtained from the application of a new analytical model capable of predicting the actual phases content in a shape memory alloy or from the super elastic behaviour.

KEYWORDS: SHAPE MEMORY ALLOYS, AUSTENITE, MARTENSITE, LOAD-UNLOAD CYCLE