UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

Proprietà e applicazioni delle leghe a memoria di forma

Properties and applications of shape memory alloys

Relatore: Prof. Alberto Gasparotto

Laureando: Pietro Pellegrini

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Sommario

Abstract 4
Introduzione 5
1. Caratterizzazione 6
1.1. Trasformazione martensitica 6
1.2. Effetto memoria di forma 7
1.3. Pseudoelasticità o superelasticità 8
1.4. Meccanismo 9
2. Tipologie di leghe 12
2.1. Nitinol 12
2.2. Leghe a base di rame 13
2.3. Leghe a memoria di forma magnetiche 15
3. Applicazioni 17
3.1. Applicazioni biomediche 17
3.2. Settore automobilistico 19
3.3. Refrigerazione in stato solido 21
Conclusioni 24
Bibliografia 25

Abstract

Gli "*smart materials*" o "materiali intelligenti" costituiscono una classe di materiali innovativi le cui proprietà possono essere modificate e controllate tramite stimoli esterni, quali temperatura, pH, corrente elettrica o campi magnetici. Grazie a queste caratteristiche, trovano impiego in numerosi settori, innovando componenti e dispositivi esistenti o introducendo soluzioni tecnologiche avanzate.

Le leghe a memoria di forma (*shape memory alloys*) rappresentano una particolare tipologia di *smart materials*. Sono un tipo di materiale metallico in grado di recuperare una forma predefinita quando sottoposti a specifici stimoli esterni. Questa caratteristica, unitamente ad altre proprietà correlate, ha reso queste leghe oggetto di molti studi, consentendone l'impiego in diversi ambiti applicativi.

L'elaborato si propone di offrire una panoramica generale su tali leghe, partendo da un'introduzione che ne illustra le basi storiche e concettuali, per poi descriverne le principali caratteristiche chimico-fisiche e le applicazioni tecnologiche già presenti nel mercato o in via di sviluppo.

Introduzione

Le leghe a memoria di forma (SMA, *shape memory alloys*) fanno parte della classe di materiali a memoria di forma, i quali hanno la capacità di recuperare una forma predefinita quando soggetti a stimoli esterni, come il calore o campi magnetici.[1][2] Questa caratteristica ha suscitato un interesse crescente negli ultimi decenni, portando le SMA ad essere impiegate in diversi ambiti, quali il settore biomedico, aerospaziale, automobilistico e l'edilizia.

Il comportamento delle SMA si basa in larga parte su una transizione di fase tra due strutture cristalline, la martensite e l'austenite, transizione che avviene in seguito a variazioni di temperatura o sollecitazioni meccaniche. Questa transizione permette di sfruttare proprietà come l'effetto a memoria di forma e la superelasticità.

La scoperta di questo tipo di materiali è storicamente attribuita ad Arne Olander che, nel 1932, riscontrò un comportamento elastico della lega Au-Cd a temperatura ambiente, definendolo "*rubber-like*". Studi successivi condussero, negli anni '60, alla scoperta dell'effetto a memoria di forma nella lega di Ni-Ti, alla quale ci si riferisce tipicamente con l'acronimo Nitinol. Questa ha avuto un grande successo a livello commerciale grazie ai suoi costi minori e relativa facilità di lavorazione rispetto alle altre SMA allora studiate, favorendone l'uso e la diffusione.

Si sono poi col tempo sviluppate diverse applicazioni per il Nitinol e studiate ulteriori SMA basate su materiali diversi. Attualmente, leghe a memoria di forma a base di ferro o rame sono disponibili commercialmente a basso costo e presentano dei vantaggi per alcuni impieghi specifici.

Nei capitoli che seguono saranno inizialmente descritte la trasformazione caratteristica di questo tipo di leghe e le loro proprietà generali, per poi presentare alcune specifiche tipologie di leghe e alcuni ambiti in cui hanno avuto successo applicativo o sono in via di sviluppo.

1. Caratterizzazione

1.1. Trasformazione martensitica

Le leghe a memoria di forma possono esistere in due fasi stabili con proprietà e strutture cristalline differenti.[3][4] La fase stabile ad alta temperatura, chiamata austenite (o *parent phase*), possiede un'elevata simmetria ed è tipicamente di struttura cubica (Fig. 1).[5] La fase stabile a bassa temperatura, invece, è chiamata martensite ed è caratterizzata da una simmetria inferiore, con strutture cristalline tetragonali, ortorombiche o monocline. Le proprietà delle leghe a memoria di forma sono strettamente collegate alla trasformazione reversibile tra austenite e martensite, denominata trasformazione martensitica.

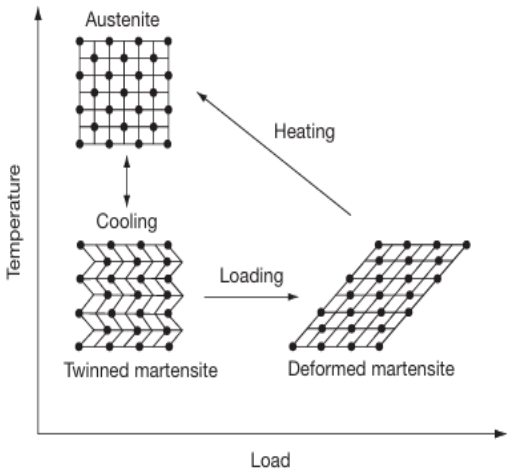

Figura 1. Diagramma che mostra l'effetto di temperatura e applicazione di carico (load) su forma e struttura cristallina. Per carico si intende l'intensità delle forze meccaniche.

Questa è una trasformazione di fase in stato solido di tipo *displasivo (displacive transformation)*, che consiste nel riarrangiamento degli atomi in una nuova e più stabile struttura cristallina senza che ci sia diffusione atomica e quindi senza cambiamenti nella natura chimica della matrice. Raffreddando in assenza di tensione meccanica, l'austenite si trasforma in martensite, chiamata *martensite geminata (twinned martensite).* La geminazione (*twinning*) può essere definita come il moto ordinato di piani di atomi paralleli al *twinning plane* affinché il reticolo sia suddiviso in due domini simmetrici con la stessa struttura cristallina; questi domini sono uno l'immagine riflessa dell'altro. La martensite geminata possiede una struttura a lamelle speculari e può riorientarsi sotto l'azione di un carico meccanico.

Quando si applica questo carico a una lega a memoria di forma con microstruttura di *twinned* martensite, i diversi domini cristallini, chiamati anche varianti, si riorientano e parte della struttura diventa *de-twinned*. Questo processo risulta in una variazione macroscopica della forma del materiale, che viene mantenuta al rilascio della tensione.

A livello macroscopico sono diverse le proprietà fisiche di austenite e martensite che differiscono tra loro. Tra queste, una delle più importanti è la differenza di temperature nel passaggio di fase diretto da austenite a martensite, e viceversa, chiamata isteresi termica.

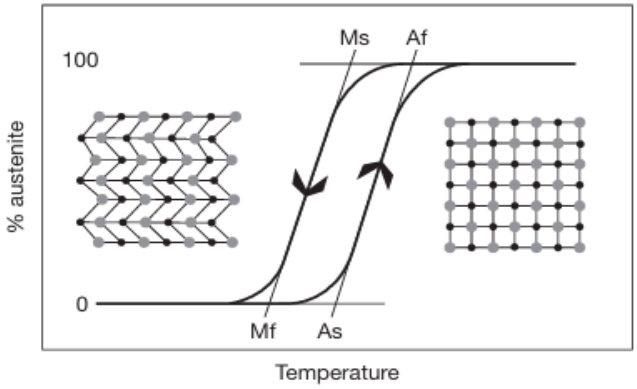

Figura 2. Variazione della percentuale di austenite in funzione della temperatura. Sono evidenziate le direzioni in cui avvengono le transizioni di fase.

Le transizioni non avvengono a una singola temperatura; osserviamo invece un intervallo di temperature per le transizioni di fase che varia con caratteristiche della lega quali composizione, microstruttura e numero di trasformazioni effettuate.

Più nello specifico, la trasformazione tra le due fasi è caratterizzata da quattro temperature caratteristiche, come schematizzato in Fig. 2: M_s e M_f in raffreddamento, A_s e A_f in riscaldamento. M_s e M_f indicano le temperature alle quali la trasformazione da austenite (o *parent phase*) a martensite comincia e termina, rispettivamente, mentre A_s e A_f indicano le temperature alle quali la trasformazione inversa inizia e termina rispettivamente. Risulta perciò, nell'intervallo di isteresi, la coesistenza delle due fasi solide fino alla completa trasformazione di una nell'altra.

1.2. Effetto memoria di forma

Una lega a memoria di forma mostra l'effetto memoria di forma (SME, *shape memory effect*) quando è deformata in fase martensitica mantenendo una deformazione plastica apparente. Applicando un carico sulla lega con microstruttura di martensite geminata (*twinned*), i domini cristallini si riorientano in martensite de-geminata (*de-twinned*).

In seguito, se la lega deformata viene riscaldata oltre la temperatura A_s, questa recupera gradualmente la forma originale trasformandosi in austenite, come si vede in Fig. 1.

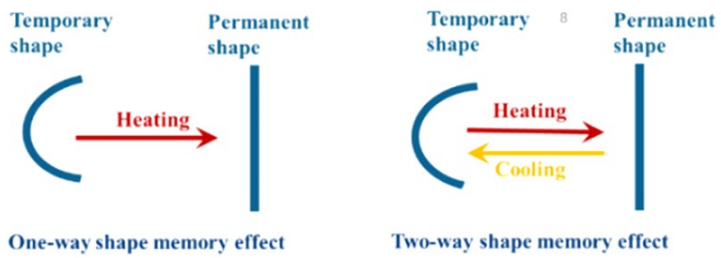

Figura 3. Schematizzazione dell'effetto a memoria di forma a una via(sinistra) e a due vie(destra)

Nel cosiddetto effetto memoria *a una via* (Fig. 3), viene memorizzata solo la fase ad alta temperatura del materiale e, raffreddando senza applicazione di carichi, non avviene nessun cambiamento di forma. Ogni lega possiede una percentuale di deformazione oltre la quale c'è un alto rischio di deformazione irreversibile, ciò va a diminuire il recupero possibile per SME del materiale.[6]

Certe leghe presentano un effetto memoria *a due vie*, per cui "ricordano" una forma ad alta temperatura e una a bassa temperatura. Questa seconda proprietà è meno sfruttata commercialmente in quanto richiede un "addestramento" del materiale, ovvero cicli ripetuti di deformazione e riscaldamento. Inoltre, produce una minore deformazione recuperabile, che va a diminuire velocemente col numero di trasformazioni eseguite.

1.3. Pseudoelasticità o superelasticità

L'effetto superelastico (o pseudoelastico), è un processo isotermo caratterizzante questo gruppo di leghe (Fig. 4). Normalmente la martensite si forma a una temperatura inferiore a M_s raffreddando senza tensione applicata. Può succedere però che, applicando un carico sul materiale, si formi martensite al di sopra della temperatura M_s. La martensite formatasi in questo modo è denominata "*stress-induced* martensite" (SIM).

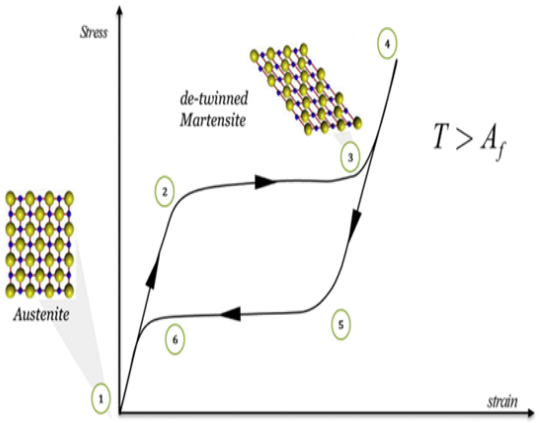

Figura 4. Grafico tensione contro deformazione, che rappresenta un ciclo superelastico.

In questa situazione si potrebbe dire che c'è una equivalenza tra tensione e temperatura, in quanto un aumento di tensione provoca lo

stesso effetto di una diminuzione di temperatura (entrambi stabilizzano la fase martensitica).

Per questa proprietà di memoria di forma la *driving force* è meccanica e non termica. La tensione necessaria per formare la SIM cresce linearmente con la temperatura fino ad una temperatura caratteristica M_d, oltre la quale non può esistere la fase martensite.

Assistiamo al processo di superelasticità quando una lega a memoria di forma è deformata a una temperatura maggiore di A_f ma inferiore a M_d. In questo intervallo, la martensite viene resa stabile applicando tensione, ma ritorna instabile quando il carico viene rimosso.

L'intensità massima della deformazione varia in base al tipo di lega. Nello specifico, il Nitinol può deformarsi elasticamente fino a un circa 8-9% di distorsione, mentre la maggior parte dei metalli è capace di recuperare al massimo deformazioni inferiori all'1%.

Inoltre, grazie alla superelasticità, le leghe a memoria di forma in fase austenitica possiedono una eccellente capacità di smorzamento, ovvero di dissipazione di energia meccanica in calore, il che le ha portate ad essere utilizzate per edifici antisismici e isolamenti.

1.4. Meccanismo

Il *twinning* è un processo microstrutturale che, come definito in precedenza, consiste nel moto coordinato di piani atomici che trasforma il reticolo in domini con stessa struttura cristallina e che sono speculari tra di loro (Fig. 5). Questo fenomeno si osserva comunemente durante processi di solidificazione, deformazione, trasformazione di fase in stato solido e ricristallizzazione, specialmente in solidi cristallini con bassa simmetria strutturale.[7] In questi, il *twinning* rappresenta un meccanismo fondamentale di deformazione plastica che consente al materiale di modificare la propria forma sotto tensione meccanica. Il *twinning* avviene se per il materiale sottoposto a tensione l'energia

necessaria per far avvenire dislocazioni dei piani è maggiore di quella necessaria al movimento coordinato dei piani per dare domini simmetrici.

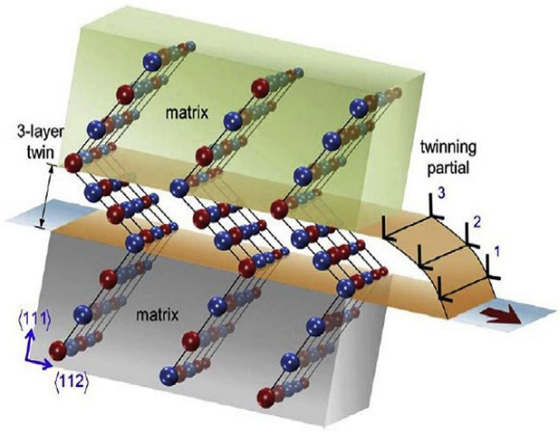

Figura 5. Rappresentazione schematica del meccanismo di twinning.

Come abbiamo visto, un esempio particolare di *twinning* si osserva nella martensite e il successivo recupero della forma originale sotto riscaldamento da origine al cosiddetto effetto memoria di forma. Affinché questo processo possa avvenire, la struttura cristallina deve presentare una ridotta possibilità di scorrimento dei piani atomici, poiché questo è un processo irreversibile.

La trasformazione martensitica avviene in maniera non diffusiva e questo risulta in un movimento di alcuni atomi su brevi distanze rispetto ai vicini in modo da assumere un'orientazione speculare. Una successiva deformazione porta alla formazione di nuovi "*twins*", mentre quelli già esistenti si propagano per adattarsi al cambiamento di forma.

Ogni cristallo martensitico formato può avere differente direzione di orientamento chiamate varianti e la tipologia di struttura cristallina determina quali sono possibili. L'insieme delle varianti martensitiche può esistere in due forme: martensite *twinned*, che si forma per combinazione delle varianti "*self-accomodated*", e martensite *de-twinned* o riorientata, nella quale una variante specifica è dominante.

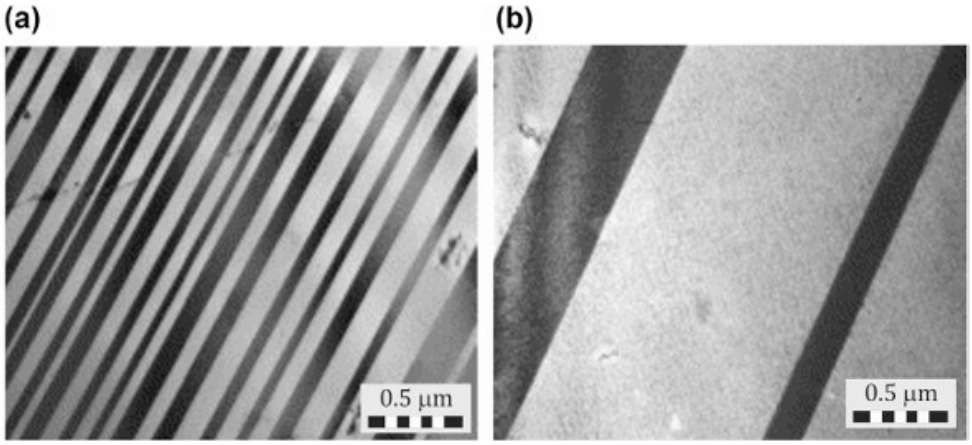

Figura 6. Immagini TEM di martensite a) non deformata b) deformata.

La martensite deforma attraverso un meccanismo di *twinning* che trasforma le differenti varianti in una variante che può sopportare la massima elongazione in direzione della forza applicata. La fase austenite possiede un'unica orientazione e per questa ragione, quando scaldate, tutte le strutture deformate della martensite devono ritornare all'orientazione austenitica, facendo recuperare al materiale la forma originale.

In Fig. 6 sono confrontate due immagini raccolte mediante microscopia elettronica in trasmissione di una struttura martensitica con e senza deformazioni. Si può notare come la martensite non deformata possiede molte lamelle alternate corrispondenti alle diverse varianti; nel momento in cui queste si riorientano in una direzione specifica si osserva la presenza di lamelle più larghe.

2. Tipologie di leghe

2.1. Nitinol

Il Nitinol è una lega metallica composta principalmente da nichel e titanio, costituita tipicamente da circa il 55% in massa di nichel e 45% di titanio. Il nome Nitinol deriva dagli elementi che lo compongono e dal luogo della sua scoperta, il Naval Ordinance Laboratory. Le leghe a memoria di forma a base di nichel e titanio rappresentano oggi la migliore combinazione di proprietà per numerose applicazioni commerciali.

Queste leghe sono classificate come composti intermetallici e possiedono composizione pressoché equiatomica; nel diagramma di fase di Fig. 7 è possibile vedere l'intervallo di stabilità del Nitinol.[8] A livello microstrutturale, si osserva principalmente una fase singola, con piccole quantità di fasi secondarie distribuite nella matrice.

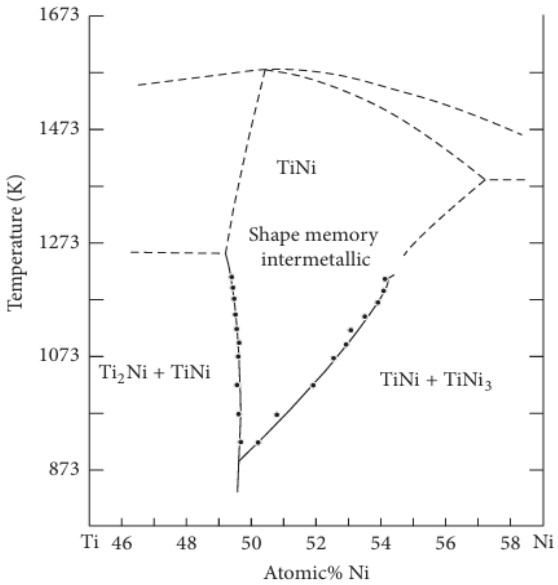

Figura 7. Particolare del diagramma di fase della lega NiTi. In ascissa, la composizione è espressa in % atomica di Ni.

L'isteresi termica della lega dipende dal rapporto tra gli elementi, dal processo di produzione e dai trattamenti termici applicati. Tipicamente si considera questa come la differenza di temperatura tra le due trasformazioni quando ho il 50% di entrambe le fasi.

Per il Nitinol si sono osservate isteresi termiche che raggiungono i 100°C.

Le leghe di Nitinol più usate possiedono temperature di trasformazione martensitica nel range che va dai -10°C fino a 100°C. All'interno dell'intervallo di composizione in cui la fase Ni-Ti esiste a temperatura ambiente, la temperatura M_s dipende molto dalla composizione.

Le leghe ricche di nichel tendono a essere meno stabili, con possibili variazioni della temperatura M_s in seguito a un'esposizione prolungata alle temperature di esercizio. Questa instabilità è conseguenza della formazione di precipitati. Invecchiando, la lega

NiTi si degrada in una matrice più ricca in titanio (con maggiore A_s), che ingloba una seconda fase ricca di nichel.

Questo fenomeno è attribuibile alla maggiore tendenza del nichel a formare precipitati nella lega a temperature elevate, ciò non ha generalmente luogo in leghe ad elevato contenuto di titanio.

Un aspetto importante nella produzione del Nitinol è la presenza di tracce di ossigeno, inevitabilmente presente nella lega a causa dell'elevata reattività del titanio, soprattutto in fase liquida (tali leghe sono generalmente prodotte per fusione con, ad esempio, tecniche di *casting*).

In ambito applicativo, l'alto contenuto di nichel nella lega ha sollevato preoccupazioni riguardo al possibile rilascio, in seguito a fenomeni di corrosione, di ioni Ni che possono causare effetti indesiderati per la salute, vista la tossicità di tale metallo. Tuttavia, la superficie del Nitinol è protetta da un film passivante costituito principalmente da TiO_2, con piccole quantità di NiO e Ni_2O_3, e NiTi costituisce lo strato interno. Questo strato di ossido conferisce alla lega un'elevata resistenza alla corrosione, proprietà che la rende adatta ad applicazioni in qui è richiesta biocompatibilità.

A causa delle difficoltà nella lavorazione e saldatura convenzionale, sono stati esplorati diversi metodi per la fabbricazione del Nitinol. Tra i più innovativi c'è l'*additive manufacturing* che offre un gran potenziale nel produrre forme complesse, con possibilità di creare anche strutture porose.

Inoltre, sebbene sia una lega tipicamente binaria, c'è la possibilità di aggiungere un terzo elemento per modulare ulteriormente le proprietà del materiale.

2.2. Leghe a base di rame

Le leghe a memoria di forma a base di rame rappresentano un'alternativa economica ed efficiente rispetto alle più comuni leghe di Nitinol, che risultano più costose sia a causa degli elevati prezzi degli elementi necessari, che per la loro notevole reattività nei confronti dell'ossigeno ad alta temperatura, che ne rende costosa la produzione. [9]

L'importanza delle leghe a base di rame deriva dalla combinazione di proprietà come duttilità, buona resistenza alla fatica, bassa isteresi termica ed elevata conducibilità elettrica e termica. Tuttavia, la loro natura policristallina le rende fragili; sono infatti frequenti fratture intergranulari che ne limitano l'applicazione commerciale. Possiedono inoltre una resistenza alla corrosione inferiore al Nitinol, e risultano pertanto non ideali per uso in ambienti aggressivi.

Le leghe a base di rame più studiate includono CuAlZn e CuAlNi tra i sistemi tradizionali, mentre più di recente hanno attirato attenzione CuAlMn e CuAlBe. Anche in questo caso la composizione chimica influisce significativamente sulle temperature di trasformazione, sulla stabilità termica e sulle proprietà meccaniche.

Tra quelle meno recenti, le leghe CuAlNi hanno una migliore stabilità termica e microstrutturale e un maggiore potenziale di applicazione ad alta temperatura, mentre le leghe CuAlZn hanno costi di produzione e temperature di trasformazione inferiori.

Queste tipologie di leghe mostrano bassa duttilità dovuta a una forte tendenza nel formare fratture intergranulari, attribuibile alla formazione di strutture altamente ordinate che presentano elasticità anisotropa. Il comportamento fragile ostacola la lavorazione meccanica di queste leghe, rendendo complicato perfino darle la forma di filo o lastra.

Negli anni sono state sviluppate nuove leghe con l'obbiettivo di superare questi problemi, con aggiunte o sostituzioni di elementi, di cui si riportano di seguito alcuni esempi. La aggiunta di Mn a CuAlNi migliora la duttilità senza modificare eccessivamente la temperatura di trasformazione martensitica. Un quarto elemento con bassa solubilità inibisce la crescita di grani e migliora le proprietà meccaniche, ad esempio il boro. L'aggiunta di nanoparticelle di argento (0.25 wt%) risulta in modifiche microstrutturali con formazione di precipitati contenenti Ag, migliorando la duttilità anche in questo caso. Inoltre, la presenza di questo elemento migliora la resistenza alla corrosione per formazione di uno strato superficiale protettivo a stechiometria complessa.

Recentemente, la lega CuAlMn sta ricevendo crescente attenzione per la sua eccellente duttilità e buon effetto memoria di forma, questo grazie allo sviluppo dei processi di fabbricazione che permettono un controllo adeguato della dimensione dei grani cristallini e della loro direzionalità (*texture*).

Grazie alla economicità e versatilità, le leghe a memoria di forma a base di rame rappresentano un'opzione interessante. Sebbene presentino alcune limitazioni rispetto alle leghe NiTi, il loro impiego continua a crescere grazie a miglioramenti nella formulazione e nei processi di trattamento termico.

2.3. Leghe a memoria di forma magnetiche

Esiste un sottogruppo delle SMA che possiede, oltre alle proprietà già descritte, caratteristiche ferromagnetiche. Questa tipologia di materiali, chiamate leghe a memoria di forma magnetiche (MSMA, *magnetic shape memory alloys*), combinano l'alta capacità di deformazione delle normali leghe a memoria di forma con la veloce attuazione resa possibile dall'uso di campi magnetici. I meccanismi di deformazione di SMA e MSMA sono gli stessi, con l'eccezione che queste ultime possono deformarsi per applicazione di un campo magnetico, oltre che mediante variazioni di temperatura e tensione. [10]

Esistono due modi principali per ottenere una deformazione indotta magneticamente nelle MSMA a seconda del tipo di lega.[11]

In un primo caso, noto come austenite indotta magneticamente (MIA*, magnetically induced austenite*), il campo magnetico induce una trasformazione di fase da *de-twinned* martensite ad austenite. Per la lega in questione, la fase austenite è ferromagnetica, con una grande magnetizzazione spontanea, mentre la fase martensite è paramagnetica o antiferromagnetica, con magnetizzazione trascurabile. Se sottoposto a un campo magnetico H abbastanza forte, la formazione della fase austenite risulta energeticamente favorita.

L'altro possibile scenario è noto come riorientazione indotta magneticamente (MIR, *magnetically induced reorientation*); in questo caso la MSMA è mantenuta in fase martensite, anch'essa ferromagnetica.

I diversi domini cristallini, ovvero le varianti, possiedono una direzione preferenziale di magnetizzazione in accordo col reticolo, chiamata *"easy-direction"*. Se la anisotropia magnetica è alta, la rotazione dei momenti magnetici richiede un grande aumento di energia magnetica e nel caso cui l'energia necessaria a muovere i *"twin boundaries"* sia

abbastanza bassa, l'applicazione di un campo magnetico causa la rotazione delle varianti affinché la *"easy-direction"* sia allineata al campo esterno.

Infatti, come schematizzato in Fig. 8, se sottoposto a un campo magnetico H, la magnetizzazione del materiale si allinea con esso per riorientazione dei domini cristallini, dando deformazioni indotte magneticamente.

La MIR ha il vantaggio di richiedere un campo magnetico molto meno intenso rispetto alla MIA, risultando così più promettente dal punto di vista applicativo.

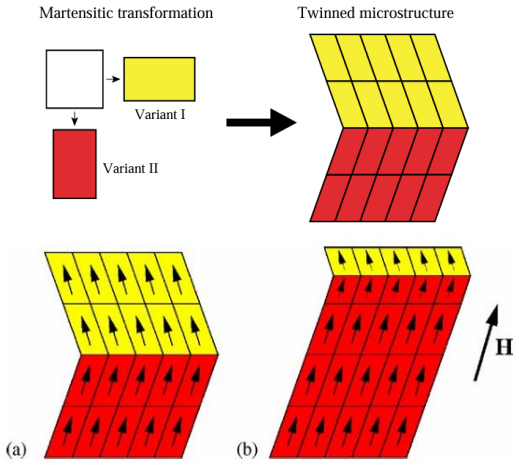

Figura 8. Rappresentazione martensite twinned a) Momenti magnetici senza campo esterno b) Riorientazione varianti per applicazione del campo.

Uno dei materiali più studiati nell'ambito delle MSMA è la lega Ni_2MnGa che fa parte di un altro gruppo di materiali chiamato leghe di Heusler.[12] Questa famiglia di leghe ha la peculiare caratteristica di possedere caratteristiche ferromagnetiche anche qualora gli elementi costituenti non lo siano, proprietà dovuta alla particolare struttura di tali materiali. Si è trovato che alcune leghe di Heusler danno effetti di memoria di forma e superelasticità, tra cui Ni_2MnGa.

È di maggior interesse l'uso di questa lega in condizioni monocristalline, questo poiché Ni_2MnGa policristallino, nonostante più semplice da fabbricare, subisce deformazioni indotte magneticamente molto lievi. D'altra parte, la fabbricazione di un materiale monocristallino è complicata e costosa e ciò ha tenuto vivo l'interesse per l'altro tipo di struttura, molto più modulabile.

Le MSMA possono lavorare ad alte frequenze (fino a 1 KHz) perché l'energia necessaria è trasmessa attraverso campi magnetici e non è ostacolata dal meccanismo di trasferimento di calore che è relativamente lento. In generale, presentano comunque gli stessi problemi di progettazione delle comuni SMA. Inoltre, sono fragili e utilizzabili solo a basse temperature. Perciò le MSMA sono difficili da modellare e non sono adatte per applicazioni che richiedono alte temperature e deformazioni.

3. Applicazioni

3.1. Applicazioni biomediche

La maggior parte dei dispositivi medici fabbricati con SMA sono prodotti usando il Nitinol. Ciò è dovuto ai vantaggi di tale materiale che includono buona lavorabilità in fase martensitica, buona resistenza alla corrosione e alla fatica.[13] Il Nitinol è frequentemente utilizzato poiché la risposta meccanica della lega si avvicina di più ai tessuti biologici rispetto ai materiali medici convenzionali quali acciaio inossidabile, è meno denso e il corpo umano presenta un ambiente isotermo con condizioni adatte al comportamento superelastico e di memoria di forma di cui si necessita per il corretto funzionamento della lega.

Un materiale o un dispositivo viene considerato biocompatibile nel momento in cui non causa danni ai tessuti e svolge la propria funzione all'interno di un organismo vivente.

Nel caso del Nitinol, la biocompatibilità, intesa come assenza di reazioni tossiche e immunologiche, è un aspetto particolarmente dibattuto in quanto il rilascio di ioni Ni è provato avere effetti tossici e cancerogeni. A causa di questa potenziale tossicità, possibili acquirenti in ambito medico hanno rifiutato l'utilizzo del Nitinol preoccupati dal rilascio di Ni in ambienti corrosivi, presenti anche nel corpo umano. Il comportamento di questa lega è, invece, comparabile a quello delle leghe in titanio, che sono estremamente stabili e hanno un uso ormai diffuso in ambito medico.

Come scritto in precedenza infatti, sul Nitinol, essendo il Ti più facilmente ossidabile del Ni, va a formarsi uno strato passivante di TiO_2 che offre una resistenza alla corrosione in molti casi più che adeguata. Tuttavia, in casi in cui ci sia un ambiente altamente corrosivo o una grande superficie a contatto con fluidi corporei come in strutture porose, spesso è necessario l'uso di tecniche di modifica superficiale, ad esempio electropolishing, laser melting o trattamenti termici e meccanici.

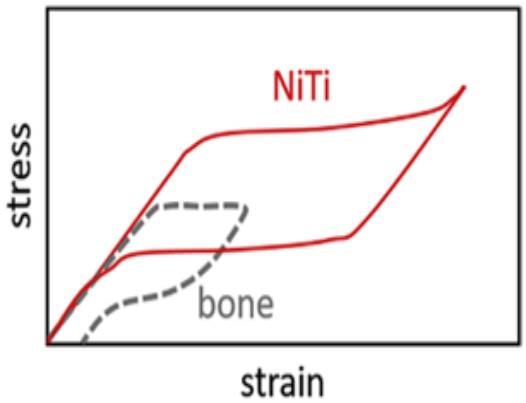

Figura 9. Curve tensione contro deformazione di NiTi e ossa a confronto

La biocompatibilità meccanica consiste nell'abilità di un materiale di riuscire a riprodurre comportamenti e risposte strutturali del tessuto che andrà a sostituire o integrare. Un esempio in tal senso è fornito dal confronto tra ossa e Nitinol mostrato in Fig. 9: come si può osservare, entrambi riescono a recuperare leggere deformazioni e presentano un'isteresi meccanica in processi di carico e scarico. In ambito ortodontico troviamo una delle prime applicazioni in campo medico ovvero l'uso di fili in NiTi per l'apparecchio dentale sfruttando la loro pseudolasticità.[14] Questi vengono deformati da fase austenitica a *de-twinned* martensite, poi sono inseriti nei supporti attaccati alla dentatura. Una volta posizionati, i fili cercano di tornare in fase austenite, stabile all'interno del cavo orale e, nel recuperare la forma, esercitano sui denti una forza debole ma costante, accentuata dall'ingestione di cibi e bevande calde, andando a riposizionarli.

Un altro grande vantaggio dato dall'uso di queste leghe è la possibilità di sostituire e semplificare dispositivi usati in operazioni chirurgiche invasive, portando meno fastidi al paziente. Per esempio, ossa rotte o fratturate necessitano di essere immobilizzate e sottoposte a una costante compressione per guarire e le SMA sono risultate adatte per un utilizzo quali "graffette" e fissatori metallici.

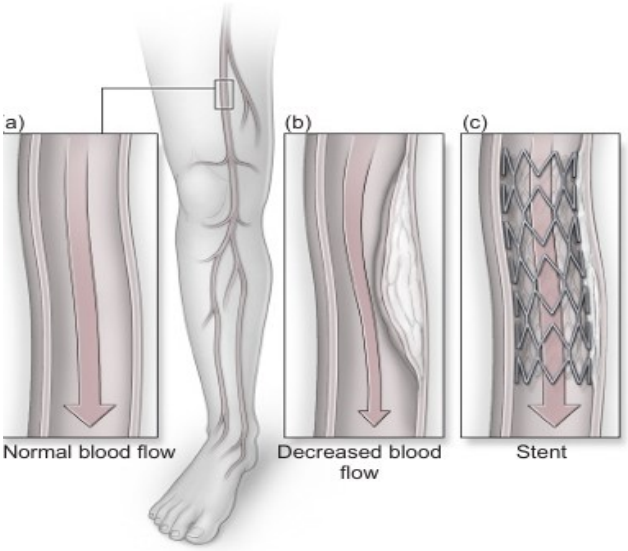

Figura 10. Impiego di uno stent in un'arteria periferica.

Molto più degno di nota è l'uso di *stent* autoespandibili (Fig. 10); si tratta di reti metalliche che hanno lo scopo di contrastare occlusioni presenti nei vasi sanguigni andando a spingere sulle pareti del lume e ripristinando così il flusso.[15] Questi dispositivi, inizialmente prodotti in acciaio inossidabile, passando al materiale a memoria di forma hanno potuto facilitare l'innesto attraverso intervento chirurgico.

Lo *stent* possiede a riposo un diametro maggiore del vaso, viene ristretto durante il suo inserimento per mezzo di un catetere e poi rilasciato in modo che recuperi la propria forma allargando il vaso. In questo modo non si rende più necessario l'uso di un palloncino per gonfiare lo *stent* che avrebbe potuto causare danni.

In certe parti del corpo, gli *stent* sono sottoposti ad alte tensioni meccaniche da parte dell'ambiente circostante, in particolare la muscolatura; il Nitinol è in grado di sopportare queste forze esterne grazie alle sue proprietà di superelasticità e isteresi meccanica. Da tenere conto è l'invecchiamento della lega; gli *stent* possono subire fino a 40 milioni di cicli di carico ogni anno e la perdita graduale di proprietà è un parametro fondamentale da considerare.

3.2. Settore automobilistico

L'industria automobilistica è sempre in continua evoluzione per modificare i propri prodotti vista la necessità di migliorarne la sicurezza, prestazioni e comodità. Lo sfruttamento delle SMA per sostituire determinati componenti del veicolo ha portato diversi vantaggi quali riduzione di peso, dimensioni e rumorosità e aumento della velocità di attuazione.[16] I possibili impieghi sono numerosi come si vede in Fig. 11 che illustra applicazioni esistenti o potenziali delle SMA.[17]

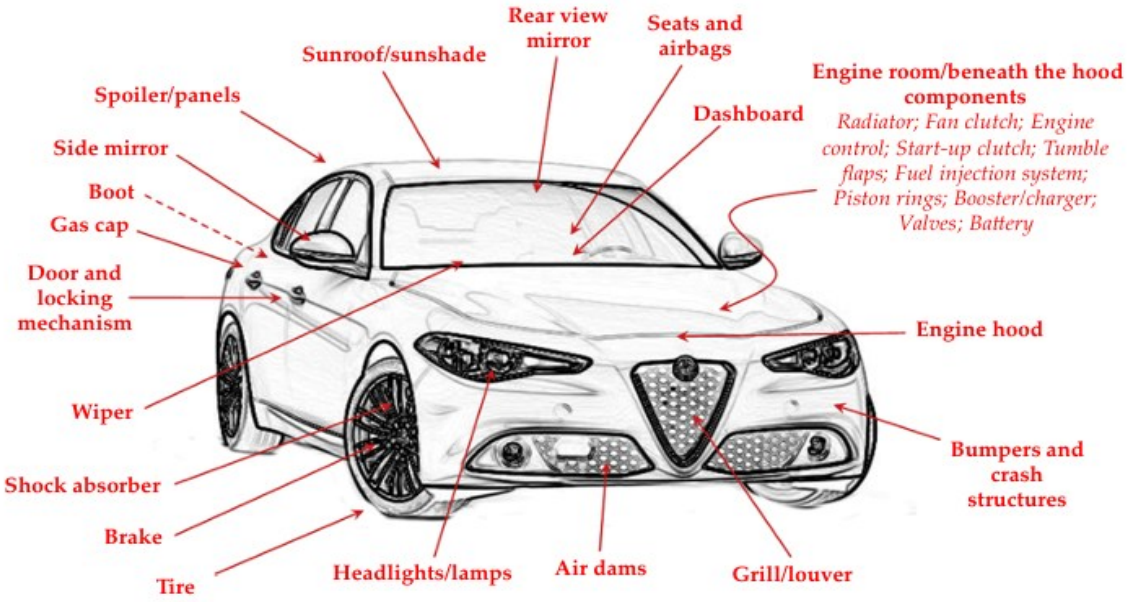

Figura 11. Applicazioni delle SMA in ambito automobilistico.

In tale ambito, alcune leghe utilizzate commercialmente per la realizzazione di vari attuatori sono NiTi e CuZnAl, con le prime favorite per le migliori prestazioni generali. Un loro uso semplice ne prevedo l'impiego in fili e molle in grado di dare movimenti rotazionali e traslazionali, principalmente usati per applicazioni *on/off*. L'intervallo di temperature di trasformazione del Nitinol rende adatto il materiale per applicazioni all'interno dell'abitacolo dell'auto. Un sottogruppo delle SMA, noto come HTSMA (*High-Temperature SMA*), che presenta temperature di trasformazione che cadono tra i 120°C e 400°C e include NiTiPt, NiTiPd e NiTiHf, è invece utilizzato nei motori delle auto, dove le temperature sono maggiori. Tuttavia, il loro costo elevato ne ha impedito la diffusione su larga scala, favorendo invece l'impiego della lega CuNiAl, un'altra HTSMA, meno costosa anche se caratterizzata da una certa fragilità.

Gli attuatori nei veicoli vengono attivati principalmente in due modi, ovvero mediante riscaldamento esterno o per riscaldamento elettrico. Nel primo caso, la lega cambia forma in risposta alla variazione di temperatura dell'ambiente circostante; questi sistemi sono impiegati come valvole regolatrici che funzionano anche da sensore. Ad esempio, la Mercedes Benz a fine anni '90 è stata tra i primi a implementare valvole di pressione regolate termicamente e realizzate con SMA, con lo scopo di migliorare il cambio delle marce nei modelli a trasmissione automatica.

Il riscaldamento elettrico consiste invece nell'applicazione di un voltaggio sull'attuatore che, in questo modo, si scalda per effetto joule trasformandosi in austenite. Tra le varie applicazioni, alcune note sono:

- Paraurti in SMA con alte capacità di smorzamento degli urti e recupero delle deformazioni;
- Abbattimento rumori e vibrazioni;
- Uso della lega come sensore, ad esempio per il controllo della temperatura del liquido di raffreddamento;
- Specchietti retrovisori e laterali;
- Spoiler adattivi.

Le applicazioni nel settore automobilistico sono potenzialmente numerose; nonostante ciò, solo alcune sono diffuse a livello commerciale mentre la maggior parte è attualmente ancora oggetto di studio e attività di ricerca.

3.3. Refrigerazione in stato solido

Negli ultimi anni ha suscitato molto interesse l'utilizzo delle SMA per il raffreddamento di ambienti. La refrigerazione nella società moderna è indispensabile per il mantenimento di cibo e farmaci e per il raffrescamento di abitazioni e ambienti lavorativi. Attualmente, la tecnologia più comune sfrutta cicli di compressione di vapore, sfruttando la trasformazione di fase gas-liquido di un refrigerante, il cui uso è caratterizzato di un significativo impatto ambientale. [18]

Le tecniche di refrigerazione in stato solido sono emerse come una possibile alternativa a questa tecnologia, sfruttando diversi tipi di materiali in grado di rilasciare e assorbire calore in risposta a un determinato stimolo. Le quattro classi principali di materiali sono: magnetocalorico (MC), elastocalorico (eC), barocalorico (BC) ed elettrocalorico (EC), stimolati rispettivamente da un campo magnetico, tensione, pressione idrostatica e campo elettrico.

L'effetto elastocalorico dato dalle leghe a memoria di forma è caratterizzato da un grande effetto calorico e una semplice attivazione rispetto agli altri materiali citati, rendendolo

un'ottima alternativa alla tecnologia a compressione di vapore. La proprietà responsabile di questo effetto è la superelasticità delle SMA.

Quando la lega è sottoposta a tensione meccanica, la fase austenitica esegue una transizione di fase esotermica per trasformarsi in martensite. Nel momento in cui rimuovo le tensioni meccaniche applicate avviene la trasformazione inversa che è endotermica, questa va quindi ad assorbire calore dall'ambiente.

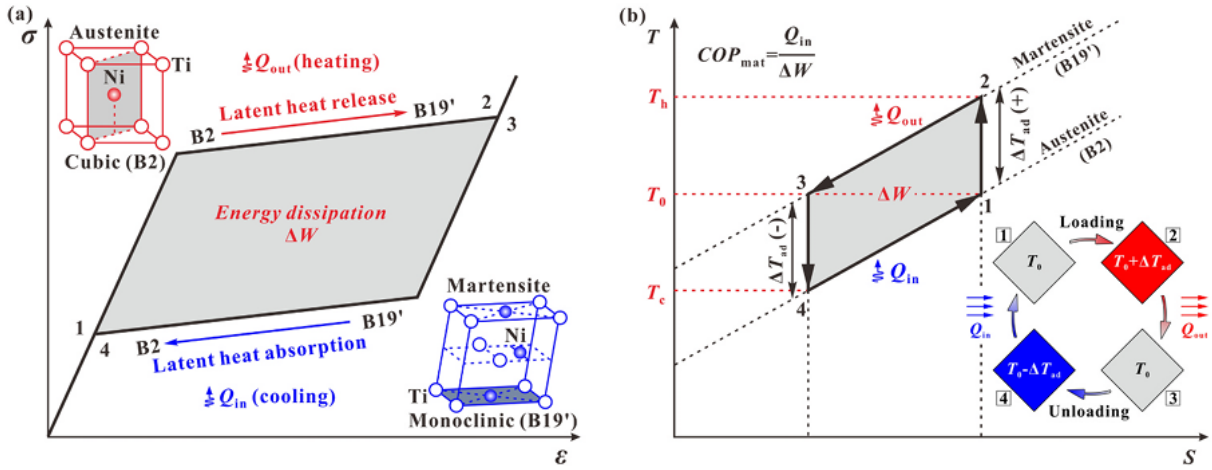

Figura 12. Schematizzazione dell'effetto elastocalorico, a) Grafico tensione su deformazione b) Grafico analogo temperatura su entropia.

Per sfruttare l'eC in un sistema di raffreddamento occorre sottoporre il materiale a dei cicli suddivisibili in 4 passaggi (Fig. 12) [19]:

I. Viene applicato un carico meccanico in condizioni adiabatiche che provoca la trasformazione esotermica da austenite e martensite, con liberazione di calore (passaggio da 1 a 2);

II. Mentre la lega è mantenuta deformata (passaggio da 2 a 3), il calore rilasciato viene scambiato con l'ambiente sfruttando un fluido per il trasferimento di calore (HTF, *heat transfer fluid*), ad esempio l'acqua, riportando il sistema a temperatura ambiente;

III. In condizioni adiabatiche viene rimosso il carico meccanico, facendo avvenire la trasformazione martensitica inversa, che essendo endotermica abbassa la temperatura della SMA (passaggio da 3 a 4);

IV. La lega raffreddata viene poi messa a contatto con l'ambiente da raffreddare, dal quale assorbe il calore, riportandosi alla condizione iniziale (passaggio da 4 a 1).

Lo sviluppo di strumenti che sfruttano questo meccanismo ciclico è ancora agli inizi, con un grande numero di prototipi proposti. I parametri da controllare sono diversi, isteresi, fragilità, capacità di raffreddamento, sopportazione dei cicli di trasformazione e altri; spesso il miglioramento di uno di questi va a discapito di altri.

Un indice importante da considerare è il COP (*coefficient of performance*), utilizzato per valutare la capacità di raffreddamento dei materiali elastocalorici.

$$COP = \frac{Q}{\Delta W} \tag{1}$$

Come mostrato nell'equazione 1, il COP è dato dal rapporto tra calore latente estratto (Q) e il lavoro necessario a eseguire il ciclo (ΔW); quest'ultimo rappresenta l'area del ciclo di trasformazioni mostrato in Fig. 12. Negli anni sono state ottenute SMA con valori di COP maggiori di 10, confrontabili con i valori dei sistemi a compressione di vapore.

Per questo settore di applicazione, la scelta della tipologia di SMA migliore è ancora in fase di esplorazione tra leghe in NiTi, a base di Cu o Fe oppure ferromagnetiche, ognuna con i propri vantaggi e svantaggi. Ad esempio, con il Nitinol sono state raggiunte variazioni di temperatura della lega di circa 30 K; tuttavia, la sua larga isteresi ne riduce l'efficienza.

Un altro aspetto fondamentale è l'efficienza di scambio termico tra la lega e l'HTF. Le prestazioni possono essere migliorate in due modi: aumentando la superficie di scambio termico o variando composizione dell'HTF. Nel primo caso è possibile aumentare l'area superficiale di scambio producendo leghe con struttura porosa, nel secondo caso è necessario modificare le proprietà fisiche e termiche del fluido aumentandone la conduttività termica.

È possibile inoltre combinare l'effetto eC e MC utilizzando le MSMA e quindi modificare le prestazioni con l'uso di campi magnetici applicati al materiale.

Sebbene l'utilizzo delle SMA per la refrigerazione in stato solido sia ancora ai primi stadi di sviluppo, il potenziale di questa tecnologia è molto alto e la ricerca in tale ambito in continua crescita.

Conclusioni

Le leghe a memoria di forma rappresentano una classe di materiali innovativi che, per via delle loro proprietà caratteristiche -superelasticità ed effetto memoria di forma in particolare- stanno trovando applicazione in numerosi settori tecnologici. Questa loro capacità di trasformarsi in risposta a stimoli esterni le ha rese popolari in ambiti quali medicina, robotica, ingegneria civile e molti altri settori.

I parametri legati a queste proprietà quali isteresi termica e meccanica, numero di cicli, temperature di trasformazione, capacità di smorzamento e recupero da deformazione sono fortemente correlati alla fase cristallina del materiale nonché alla sua microstruttura e composizione. Combinando questi fattori con differenti tecniche di sintesi e lavorazioni a caldo e freddo si riescono ottenere numerosi valori per le proprietà, portando a materiali nuovi, più sicuri ed efficienti.

Tra le sfide più rilevanti risultano il miglioramento della resistenza a lungo termine e la riduzione dei costi di produzione. Lo sviluppo di tecnologie di sintesi e lavorazione è essenziale per una migliore modulabilità del materiale e creazione di strutture complesse.

Per concludere, la ricerca e l'applicazione delle leghe a memoria di forma è ancora in piena evoluzione. Continuare a perfezionare questo tipo di *smart materials* risulta fondamentale per la creazione di tecnologie più sostenibili, efficienti e adattabili alle esigenze future.

Bibliografia

[1] Jani, J. M.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M. A. *Materials and Design* **2014**, *56,* 1078-1113

[2] Lecce, L.; Concilio, *A.* "Historical background and future perspectives" in *Shape memory alloy engineering: for aerospace, structural and biomedical applications* Concilio, *A.;* Antonucci, V.; Auricchio, F.; Lecce, L.; Sacco, E. **2021** 3-52

[3] Antonucci, V.; Martone, A. "Phenomenology of shape memory alloys" in *Shape memory alloy engineering: for aerospace, structural and biomedical applications* Concilio, *A.;* Antonucci, V.; Auricchio, F.; Lecce, L.; Sacco, E. **2021** 115-139

[4] Duerig, T. W.; Melton, K. N.; Stockel, D.; Wayman, C. M. *Engineering aspects of shape memory alloys* **1990** 1-88

[5] O'Brien, B.; Bruzzi, M. "Shape memory alloys for use in medicine" in *Comprehensive biomaterials*, Ducheyne, P. **2011**, 50-70

[6] Algamal, A.; Abedi, H.; Gandhi, U.; Benafan, O.; Elahinia, M.; Qattawi, A. "Journal of Alloys and Compounds" **2025**, *1010,* 1-37

[7] Nnamchi, P.; Younes, A.; Gonzàlez, S. *Intermetallics* **2019,** *105*, 61-78

[8] Wadood, A. *Advances in materials science and engineering* **2016,** 2016(*1*), 1-9

[9] Mazzer, E. M.; da Silva, M. R.; Gargarella, P. *Journal of materials research* **2022**, *37*, 162-182

[10] Faran, E.; Shilo, D. *Experimental Techniques* **2015**, *40*, 1005-1031

[11] Enkovaara, J.; Ayuela, A.; Zayak, A. T.; Entel, P.; Nordstrom, L.; Dube, M.; Jalkanen, J.; Impola, J.; Nieminen, R.M. *Materials science and engineering* **2004**, *378*, 52-60

[12] Tavares, S.; Yang, K.; Meyers, M. A. *Progress in materials science* **2023,** *132***,** 1-70

[13] Auricchio, F.; Boatti, E.; Conti, M.; Marconi, S.; "SMA biomedical applications" in *Shape memory alloy engineering: for aerospace, structural and biomedical applications* Concilio, *A.;* Antonucci, V.; Auricchio, F.; Lecce, L.; Sacco, E. **2021** 627-658

[14] Kapoor, D. "Johnson Matthey Technology Review" **2017,** *61***,** 66-76

[15] Petrini, L.; Migliavacca, F. "Journal of Metallurgy" **2011**, 2011(*1*) 1-15

[16] Shreekrishna, S.; Nachimuthu, R.; Nair, V. “Journal of intelligent material sistems and structures” **2023**, *34*, 499-524

[17] Riccio, A.; Sellitto, A.; Ameduri, S.; Concilio, A.; Arena, M. “SMA for automotive applications and challenges” in *Shape memory alloy engineering: for aerospace, structural and biomedical applications* Concilio, *A.;* Antonucci, V.; Auricchio, F.; Lecce, L.; Sacco, E. **2021** 785-807

[18] Mevada, H.; Liu, B.; Gao, L.; Hwang, Y.; Takeuchi, I.; Radermacher, R. “International journal of refrigeration” **2024**, *162*, 86-98

[19] Chen, J.; Lei, L.; Fang, G. “Materials today communications” **2021**, *28,* 1-12