

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**Tecniche di produzione e applicazioni delle leghe a  
memoria di forma**

Relatore: Prof. Paolo Centomo

Laureando: Marco Dall'Aglio

ANNO ACCADEMICO 2023/2024



## **Indice**

<b>1. Introduzione .....</b>	<b>pag.5</b>
<b>2. Scopo della tesi .....</b>	<b>pag.9</b>
<b>3. Produzione.....</b>	<b>pag.9</b>
<b>3.1 Processi in polvere .....</b>	<b>pag.10</b>
<b>3.2 Processi al plasma.....</b>	<b>pag.11</b>
<b>3.3 Spruzzatura termica.....</b>	<b>pag.13</b>
<b>3.4 Processi al laser .....</b>	<b>pag.13</b>
<b>4. Applicazioni.....</b>	<b>pag.16</b>
<b>5. Conclusioni.....</b>	<b>pag.20</b>
<b>6. Bibliografia.....</b>	<b>pag.21</b>



## 1. Introduzione

Le leghe a memoria di forma (Shape Memory Alloy, SMA) sono leghe metalliche che mostrano transizioni di fase a temperature inferiori rispetto alla temperatura di fusione, che portano a variazioni di volume e forma dovute a distorsioni della struttura cristallina [1].

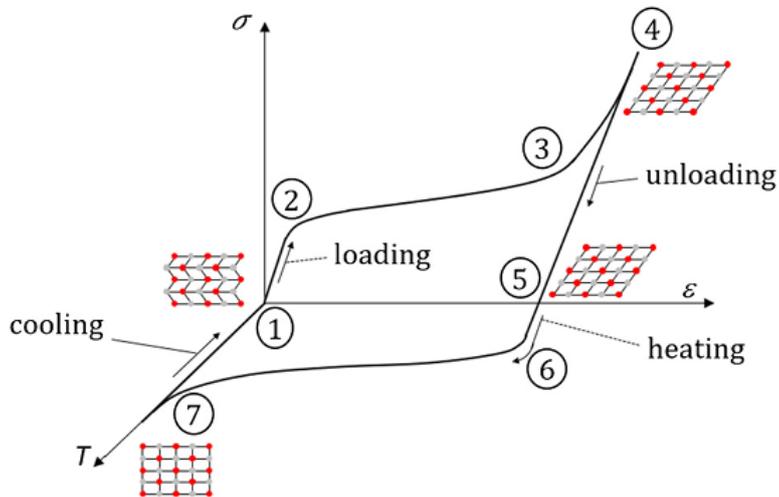
Le prime SMA prodotte erano composte da Ni-Ti e rappresentano tuttora la tipologia più impiegata industrialmente, alla quale appartiene ad esempio il Nitinol.

Il Nitinol è un composto intermetallico equiatomico di nichel e titanio, che presenta una transizione di forma in un intervallo di temperature compreso tra  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , in cui avviene una transizione di fase solido-solido tra la fase austenite (bcc), più duttile e più resistente meccanicamente e si forma a temperature elevate, e martensite (fcc), fase più dura e fragile che si forma per raffreddamento rapido della prima. La presenza della martensite gemellata, una fase solida cristallina con struttura distorta in cui sono presenti domini speculari denominati gemelli, comporta alla copresenza di effetti di forma e superelasticità [2].

Queste leghe vengono utilizzate sempre più frequentemente in ambito medico come componente principale delle protesi, grazie alla loro biocompatibilità. Inoltre, la superelasticità e le proprietà meccaniche e termo-meccaniche permettono di impiegare le SMA anche nell'industria aerospaziale e automobilistica e in ambito odontoiatrico.

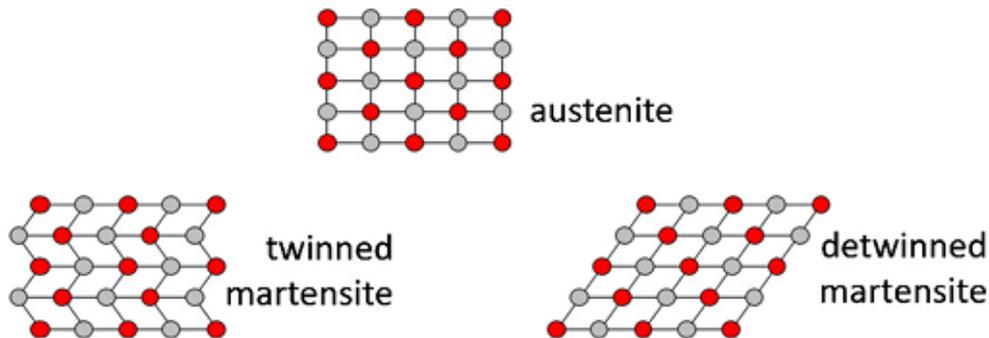
Sono possibili tre effetti di memoria di forma [3]. Quando avviene l'effetto semplice o unidirezionale, il materiale deformato può tornare alla forma originaria tramite processi di riscaldamento. L'effetto a due vie, invece, si riferisce alla capacità di un materiale di deformarsi in risposta a una variazione di temperatura. Questo effetto richiede una fase preliminare di cicli termici, in cui il materiale viene ripetutamente riscaldato fino a raggiungere una temperatura elevata, per formare la fase austenitica con una determinata forma; successivamente il materiale viene raffreddato, inducendo la trasformazione della fase austenitica nella fase martensitica, che presenta una forma differente. Infine, l'ultimo effetto è quello della superelasticità: sotto tensione il materiale mantiene la forma deformata e la deformazione scompare rimuovendo lo stress.

Questi effetti si possono descrivere tramite diagrammi (Figura 1) che rappresentano lo stress per carico ( $\sigma$ ) in funzione della temperatura ( $T$ ) e della tensione ( $\epsilon$ ). Le strutture austenitiche e martensitiche che possono essere assunte dal Nitinol sono presentate in Figura 2.



**Figura 1.** Diagramma dello stress per carico ( $\sigma$ ) sul Nitinol in funzione della temperatura ( $T$ ) e tensione ( $\epsilon$ ).

**Figura 2.** Rappresentazione delle strutture assunte dal Nitinol durante le trasformazioni di fase.



La martensite gemellata è rappresentata dal segmento tra i punti (1) e (2) di Figura 1, in cui il materiale presenta un comportamento elastico; il riscaldamento di questa fase produrrà un riarrangiamento di tipo plastico. Alla fine del riscaldamento e dopo un ulteriore stress per carico, si ottiene la martensite degemellata. Raffreddando il materiale e rimuovendo il carico, si ottiene nuovamente la fase di martensite gemellata.

La superelasticità consiste nel recupero, da parte del materiale, di grandi deformazioni a seguito di un'isteresi (che si verifica quando il fenomeno fisico osservato dipende non solo dalle grandezze applicate istantaneamente, ma anche dallo stato in cui il sistema si trovava precedentemente) sforzo-deformazione: ciò è permesso grazie alla fase austenitica.

Si riporta in Figura 3 il diagramma di fase del Nitinol.

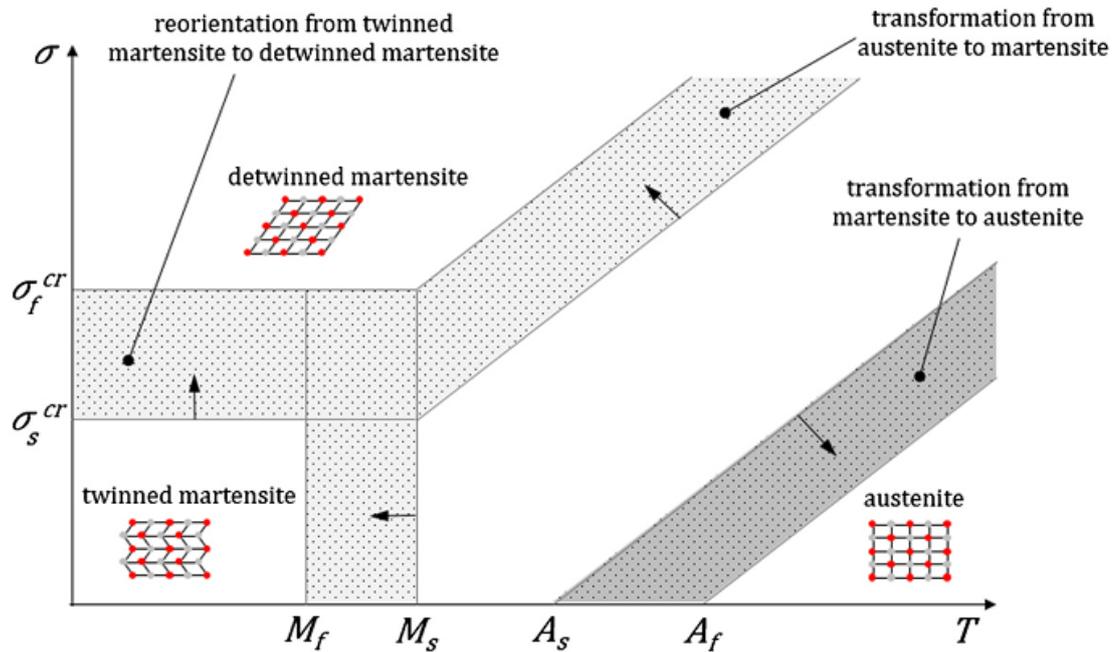


Figura 3. Diagramma di fase del Nitinol stress di carico vs temperatura

A basse temperature, fino alla temperatura  $M_f$  e in assenza di stress, il Nitinol si trova nella forma di martensite gemellata, mentre la transizione di fase risulta completa alla temperatura  $M_s$ . Inoltre, a questa temperatura inizia la transizione in austenite ( $A_s$ ), che si conclude alla temperatura  $A_f$ .

Considerando le transizioni di fase che avvengono a seguito della tensione di carico, si ottiene la martensite gemellata a partire dalla martensite degemellata, passando attraverso un'interfase caratterizzata dalle sollecitazioni critiche  $\sigma_s^{cr}$  e  $\sigma_f^{cr}$  in cui si registra rispettivamente l'inizio e la fine della transizione di fase. Se, a questo punto, avvenisse lo scaricamento non si otterrebbe di nuovo la martensite gemellata, bensì si continuerebbe ad avere la fase martensite degemellata: questo comportamento indica una deformazione residua. A questo punto, mediante riscaldamento, è possibile convertire il materiale in austenite, mentre raffreddandolo oltre  $M_f$  si riottiene la martensite gemellata.

La temperatura alla quale avviene la trasformazione tra le fasi di martensite e austenite tende ad aumentare aumentando la sollecitazione nel materiale, in accordo con la pendenza positiva delle rette di transizioni di fase.

Considerando la curva sforzo-deformazione (Figura 4), ad una temperatura inferiore ad  $A_s$  ( $\sigma$ ) (temperatura di inizio transizione di fase in austenite), il primo plateau di deformazione è generato dalla riorientazione della struttura della martensite da gemellata

a degemellata. L'effetto memoria di forma permette di recuperare questa deformazione prodotta durante il riorientamento della martensite (che avviene nell'intervallo di sollecitazione compreso tra  $\sigma_s^{cr}$  e  $\sigma_f^{cr}$ ), che rimane nel materiale al momento dello scarico completo mediante un ciclo termico opportuno. Questo non è il caso della deformazione prodotta al livello di sollecitazione più elevato (il secondo plateau nella curva sforzo-deformazione), che consiste in deformazioni plastiche e permanenti.

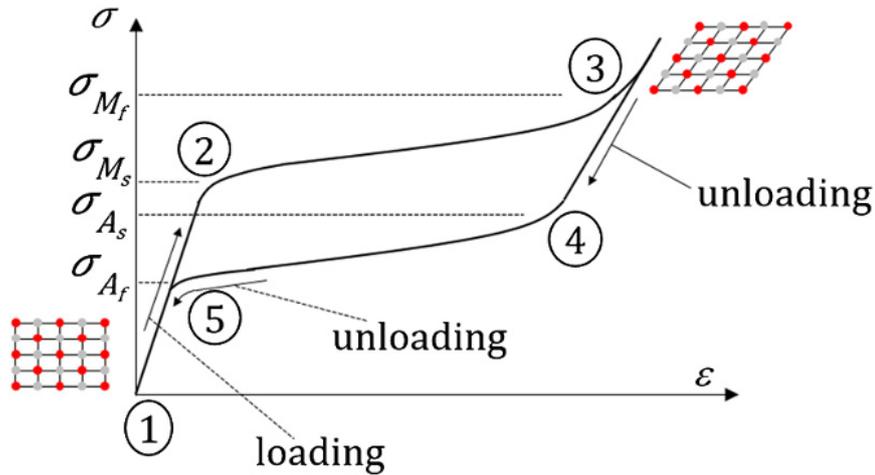


Figura 4. Curva della superelasticità sforzo ( $\sigma$ ) contro la deformazione ( $\epsilon$ ).

La superelasticità rappresenta la capacità del materiale di recuperare grandi deformazioni prodotte in un'isteresi sforzo-deformazione in condizioni  $A_s$  ( $\sigma$ ) [4]. Applicando una tensione al materiale, si osserva un ciclo di deformazione isteretico (Figura 5).

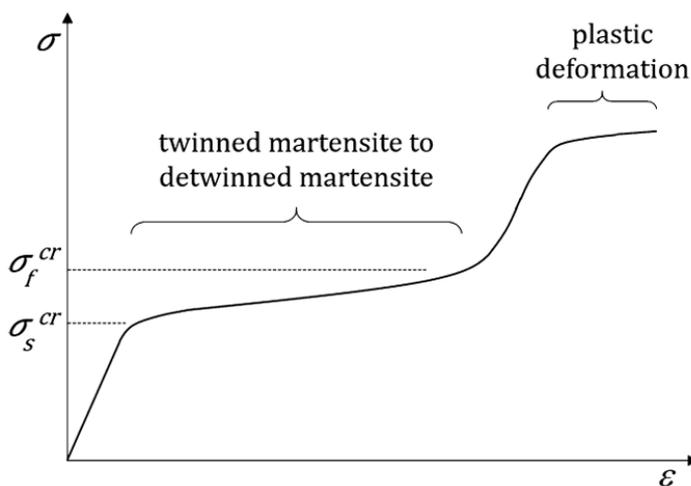


Figura 5. Diagramma della superelasticità sforzo ( $\sigma$ ) in funzione della deformazione ( $\epsilon$ ).

Il materiale all'inizio non è né caricato, né deformato (Figura 4, punto 1), ma risponderà in maniera elastica alle sollecitazioni, fino a raggiungere il punto 2 ( $\sigma_{M_s}$ ). A questo punto, la fase austenite inizia a trasformarsi in martensite degemellata e la trasformazione è completa al punto 3 ( $\sigma_{M_f}$ ). Continuando il caricamento, il materiale si deforma elasticamente finché questa deformazione non risulta completa (punto 4 ( $\sigma_{A_s}$ )). Tra i punti 4 e 5 avviene la trasformazione in fase austenite e, se a questo punto il materiale viene scaricato completamente, si otterrà lo stesso stress per carico presente inizialmente (punto 1). Il ciclo appena descritto risulta valido in assenza di deformazioni plastiche.

## **2. Scopo della Tesi**

In questa Tesi vengono presentate le proprietà chimico fisiche delle leghe a memoria di forma (Shape Memory Alloy, SMA), in special modo del Nitinol. Si tratteranno più in dettaglio i metodi di produzione, in particolare quelli basati sull'uso di polveri e del plasma e la spruzzatura termica. Infine, saranno discusse brevemente alcune applicazioni principali di questo tipo di leghe.

## **3. Produzione**

A causa della forte richiesta, è necessario sviluppare nuove tecniche di produzione economiche e compatibili con l'ambiente per le SMA e, in particolare, per il Nitinol. È importante notare come le proprietà di queste leghe, come formatura, modellatura, trattamenti termici e finitura, dipendano fortemente dalla tecnica di produzione adottata.

Le tipologie di lavorazione sono molte e includono la fusione con bagni di sali, la macinazione, i processi in polvere (sinterizzazione), i processi basati sul plasma, la spruzzatura termica e i processi al laser.

In questa trattazione verranno approfonditi i metodi basati sull'uso di polveri e plasma essendo questi i più utilizzati per la loro economicità e praticità.

### **3.1 Processi in polvere**

I processi in polvere sono utilizzati per i costi ridotti, in quanto la polvere di partenza di Ni e Ti non richiede pretrattamenti per aumentarne la purezza. Inoltre, questa strategia di preparazione permette di effettuare processi successivi di drogaggio, in base all'utilizzo del prodotto finale.

Il processo in polvere più semplice è la sinterizzazione convenzionale, [5] che consiste nell'aggregazione delle polveri a seguito di un riscaldamento a temperature elevate (1223 K), prossime alla temperatura di fusione, e per tempi lunghi (9 h). Con questo metodo si ottiene Nitinol con elevata porosità e pori di dimensioni omogenee. Per facilitare il processo ed ottenere una porosità omogenea viene introdotto  $TiH_2$  come fonte di Ti: infatti, il titanio derivante dall'idruro presenta una reattività elevata, che accelera la sinterizzazione e permette di ridurre i tempi e le temperature di lavorazione.

Tra i processi in polvere, un metodo sfrutta un bagno di sali fusi ( $NaCl + KCl$ ) in un intervallo di temperatura di 680-800 °C [6]. Quando la reazione di sintesi è completa, si rimuovono i sali tramite lavaggio con acqua. I vantaggi di utilizzare i sali fusi sono la facilità di aggregazione delle polveri e la loro successiva separazione; inoltre, l'impiego del bagno di sali previene l'ossidazione delle polveri durante il processo.

Altri metodi di sintesi a partire dalle polveri sfruttano la pressatura isostatica a caldo (Hot Isostatic Pressing, HIP) [7]. Con questo tipo di tecnica si riempiono dei cilindri apposti con le polveri di Ni e Ti e tramite gas inerti si aumenta la pressione, in condizioni di temperatura elevata: in questo modo, si ottiene un prodotto finale altamente omogeneo e si ottiene un materiale che presenta una densità prossima a quella teorica, ovvero privo di pori e di difetti superficiali.

Inoltre, si può sfruttare lo stampaggio a iniezione di metalli (Metal Injection Molding, MIM), se si ha l'esigenza di produrre grandi quantità di lega, con una forma ben definita. Le polveri vengono miscelate con materiali termoplastici (polimeri e cere) per facilitarne lo scorrimento negli stampi polimerici; al termine dell'iniezione, si rimuove la parte organica dello stampo e all'interno della lega per via termica o chimica.

Dallo studio della lega Nitinol-niobio si è notato che l'introduzione del Nb porta alla rimozione di ossido, principalmente di titanio, che rappresenta una delle impurezze principali del materiale [8]. Il processo consiste in una brasatura della lega tramite l'introduzione del Nb ad elevate temperature (1175 – 1200 °C), corrispondenti al punto eutettico (Figura 6).

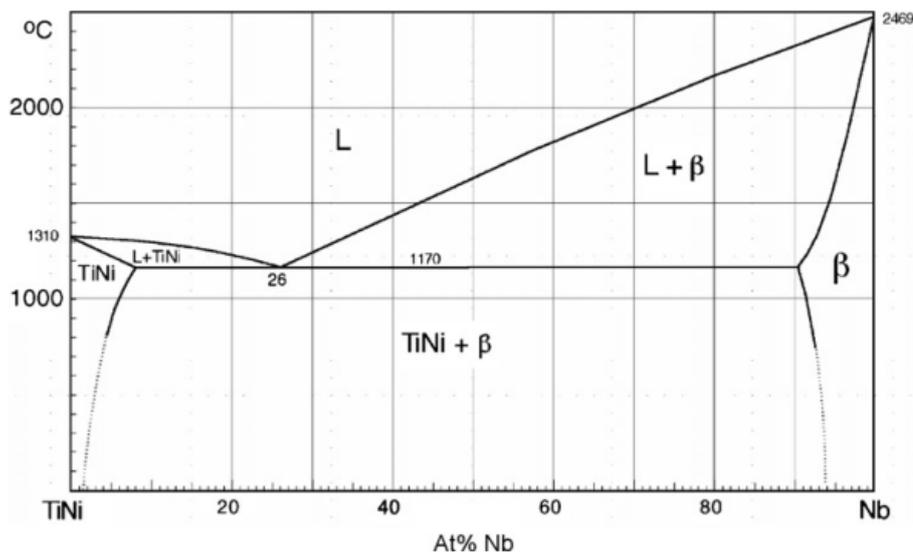


Figura 6. Diagramma di fase lega NiTi – Nb.

Questa nuova lega presenta un eccellente recupero di forma isoteramica ed una resistenza elevata, oltre a una risposta superelastica a temperatura ambiente.

### 3.2 Processi al plasma

Il plasma consiste in un gas ionizzato in cui sono presenti specie pesanti (atomi neutri, eccitati e cationi) ed elettroni. Si possono ottenere plasma freddi lavorando a basse pressioni e temperatura ambiente.

Un metodo molto diffuso di produzione del Nitinol mediante l'uso del plasma è la spruzzatura al plasma sottovuoto (Vacuum Plasma Sprayed, VPS) [9]. Questo processo è rapido e permette di produrre depositi densi con una microstruttura a grana fine, che presentano una maggiore resistenza all'usura e alla corrosione. Il plasma è costituito da un gas primario (Ar) e uno secondario (H<sub>2</sub>), i quali vengono ionizzati tramite il passaggio tra un catodo in tungsteno e un anodo in rame, per ottenere una fiamma ad una temperatura nell'ordine dei 15000 °C. Le particelle di Ni e Ti vengono iniettate nella fiamma tramite un ugello e si depositeranno su un substrato. Poiché la solidificazione rapida può essere la causa di stress e di disordine nella microstruttura della lega, si effettua la ricottura (annealing) del materiale. L'uso di gas inerti permette di ottenere quantità molto limitate di impurezze nel prodotto finale, costituite per la maggior parte da ossido di Ti.

Si può utilizzare la sinterizzazione al plasma a scintilla (Spark Plasma Sintering, SPS) e l'estrusione a caldo, utilizzando come materie prime polveri elementari di Ni e Ti [10].

Questo metodo sfrutta una carica elettrica pulsata generata da elettrodi semplici e direzionata verso le polveri (Figura 8). La carica pulsata scalda le polveri, ne promuove la sinterizzazione e rimuove il film di ossido che riveste la superficie di queste ultime. Questo metodo risulta vantaggioso grazie ai tempi brevi di esecuzione (10 min); inoltre, non richiede temperature troppo elevate (800-900 °C) e il prodotto finale mostra un grado elevato di purezza.

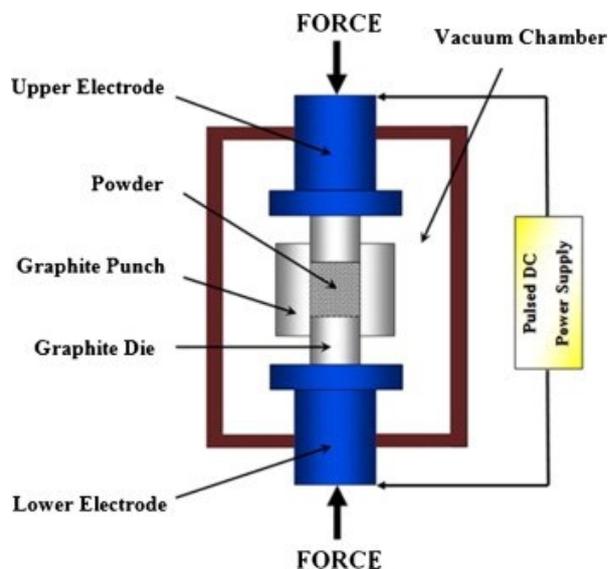


Figura 8. Schema illustrativo di una SPS.

Le SMA vengono prodotte tramite deposizione ad arco di plasma (Plasma Arc Deposition, PAD) [11, 12]. Questo metodo, che differisce dal metodo VPS per l'assenza di una camera a vuoto, consiste nell'utilizzare un arco elettrico per vaporizzare il materiale d'interesse situato sulla superficie di un catodo: ciò provoca lo sputtering delle nanoparticelle metalliche su un adeguato supporto. La deposizione viene condotta in atmosfera inerte [11,12]. Questa tecnica risulta più pratica ed economica, però presenta lo svantaggio della formazione di una fase secondaria intermetallica di  $Ti_2Ni$ , che rimane nella lega finale come impurezza. Per rimuovere il composto intermetallico si effettua quindi un trattamento termico a 1050 °C: in queste condizioni, è possibile rimuovere la massima quantità della fase di  $Ti_2Ni$  con un trattamento termico della durata di 8 ore [11].

### 3.3 Spruzzatura termica

La spruzzatura termica presenta analogie con i metodi basati sull'uso del plasma, ma, a differenza di questi ultimi, la deposizione del Nitinol avviene tramite una torcia termica e non più con l'ausilio di plasma: ciò ne determina i costi ridotti e l'applicabilità a grandi superfici, senza modificare la natura chimica del substrato [13]. Un parametro importante

da considerare per l'utilizzo di questa tecnica è la temperatura, che non deve essere troppo elevata, per evitare la fusione del materiale di supporto. Dopo aver depositato Ni e Ti, si forma principalmente Nitinol ma si producono inevitabilmente anche composti intermetallici, come ad esempio  $Ti_2Ni$  (Paragrafo 3.2), e di ossidi. Questi ultimi hanno un'importante capacità antiossidante soprattutto per quanto riguarda il diossido di titanio ( $TiO_2$ ), grazie al loro effetto passivante. Per rimuovere le fasi intermetalliche si applicano i trattamenti termici riportati anche per le sintesi al plasma (Paragrafo 3.2).

Un ulteriore metodo di deposizione di Nitinol su un rivestimento metallico è la spruzzatura termica a combustibile ad ossigeno ad alta velocità (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF) [14]. A differenza della spruzzatura termica convenzionale, questa tecnica risulta più versatile, limita la formazione di ossidi e permette di produrre rivestimenti più omogenei e con livelli di porosità compresi tra 0.1 e 2% e richiede temperature di lavorazione inferiori. HVOF sfrutta la combustione ad alta pressione (6-10 bar) di ossigeno e combustibili gassosi o liquidi, che forma un flusso di gas caldo ad alte velocità (2000 m/s). Il rapporto carburante/ossigeno influenza la temperatura, la velocità della fiamma e il contenuto di ossido nel rivestimento.

### **3.4 Processi al laser**

Esistono due tipologie di metodi basati sull'uso di fasci laser: la fusione selettiva a laser (Selective Laser Melting, SLM) e la fusione con fascio laser (Laser Beam Melting, LBM). Entrambe le tecniche consistono nella fusione delle polveri tramite l'applicazione di un fascio laser e differiscono per il risultato finale: infatti, con SLM si ha una fusione completa delle polveri e ciò permette di ottenere un prodotto più puro e più omogeneo, mentre con LBM il risultato finale dipende molto dalla strumentazione e dalle condizioni di lavorazione. Si riportano di seguito alcuni studi condotti utilizzando i metodi SLM e LBM.

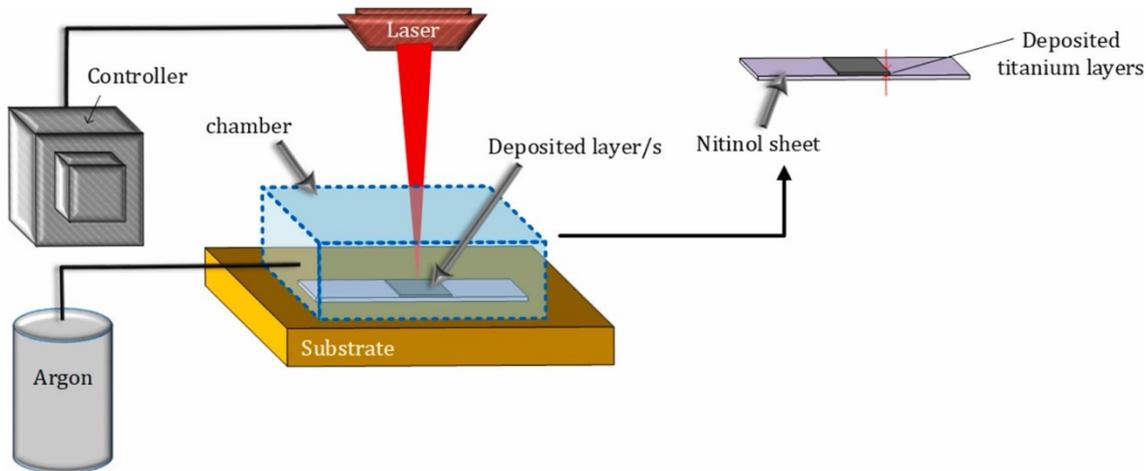
Nel primo esempio riportato, [15] la tecnica SLM è stata utilizzata per produrre uno stent di Nitinol per uso biomedico, usando una temperatura di 200 °C per stampare la piastra in un'atmosfera di argon. Per ridurre la rugosità della superficie si è fatto uso dell'elettrolucidatura e successivamente lo stent è stato rivestito con uno strato di diossido di titanio ( $TiO_2$ ), per migliorarne la biocompatibilità.

In un altro esperimento recente [16] la tecnica SLM è stata sfruttata per depositare ulteriori strati di Ti su una lastra di Nitinol, per migliorare l'effetto di deformazione

bidirezionale (Paragrafo 1). Come illustrato in Figura 9, il laser è stato applicato in una camera in atmosfera di Ar, per prevenire l'ossidazione durante la SLM.

**Figura 9.** Schema illustrativo della deposizione del Ti su un foglio di Nitinol tramite uso di SLM.

Per la produzione del foglio di Nitinol la potenza del fascio applicato è di 500 W, con una



lunghezza d'onda di 1070 nm, mentre per la successiva deposizione del titanio la potenza è stata diminuita a 150 W. L'abbassamento della potenza è necessario per evitare la formazione di pori e irruvidire il substrato.

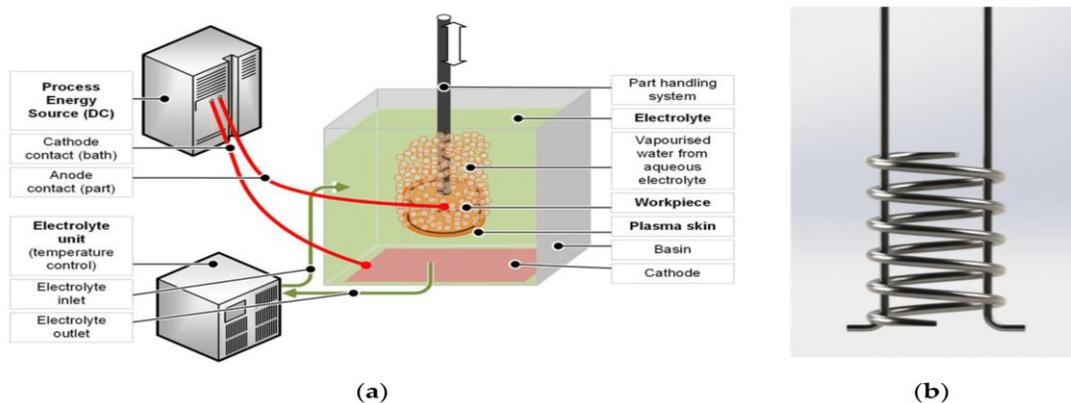
Un ulteriore studio [17] utilizza il laser per fondere un filo di Nitinol ed ottenere una goccia sferica che verrà successivamente rimodellata e stampata, per produrre una flangia senza crepe e priva di strati ossidati. Il processo di fusione è condotto in una camera in atmosfera di argon per evitare la presenza di ossigeno e la formazione conseguente di strati di ossidi superficiali. Per assicurare l'assenza di ossigeno, è stata misurata l'uscita di ossigeno durante l'esperimento. La temperatura di esercizio si aggira intorno ai 200-300 °C. Il raggio laser presentava una lunghezza d'onda di 1070 nm ed è stato defocalizzato per ottenere un raggio della dimensione di 1 mm, in modo da evitare l'eccentricità del fascio in un unico punto. Una volta terminata la fusione il liquido è stato lasciato raffreddare prima di metterlo in contatto con il supporto: ciò permette di far avvenire la transizione di stato liquido-solido senza perturbazioni.

Problemi comuni dell'uso di laser ad alta temperatura sono la formazione di stress termici, che causano crepe nel materiale, e la formazione di pori superficiali. Perciò, si tratta il prodotto ottenuto mediante lucidatura laser, con la quale si ha la rifusione della lega e la redistribuzione del materiale nel bagno di fusione. In uno studio recente, [18] sono stati preparati alcuni cilindretti di Nitinol partendo dalle polveri di Ti e Ni, tramite l'applicazione di un laser a fibra di itterbio (400 W e  $\lambda = 1070$  nm) a 200 °C, in atmosfera di argon. Successivamente è stato studiato l'effetto sulla rugosità superficiale sulla

lucidatura laser con rifusione, in funzione della potenza del laser (da 180 a 630 W). È stato osservato che la rimozione maggiore dei pori superficiali è stata ottenuta con una potenza di 540 W e che la lucidatura ha permesso di eliminare fino al 94% della rugosità superficiale. Con questa procedura le dimensioni dei grani sono state ridotte e si è notato un aumento alla corrosione dovuto alla diminuzione della rugosità superficiale.

Per quanto riguarda il metodo LBM, si riportano di seguito due esperimenti nei quali sono state impiegate condizioni di lavoro più blande rispetto alla tecnica SLM.

La tecnica LBM è stata utilizzata per produrre molle, partendo dalle polveri di nichel e titanio [19]. Per questo esperimento è stata impiegata una potenza del laser di 150 W, decisamente inferiore rispetto a quella impiegata con la tecnica SLM (Paragrafo 3.4). Poiché le molle così prodotte presentano una superficie rugosa, i campioni sono stati sottoposti a lucidatura elettrolitica al plasma (Plasma electrolytic Polishing, PeP, Figura 10 (a)).



**Figura 10.** (a) Schema illustrativo di PeP. (b) Foto della molla trattata mediante PeP.

Questa tecnica consiste nell'immersione del manufatto per 5 minuti in un bagno elettrolitico a contatto catodico con una soluzione acquosa salina e successivamente con

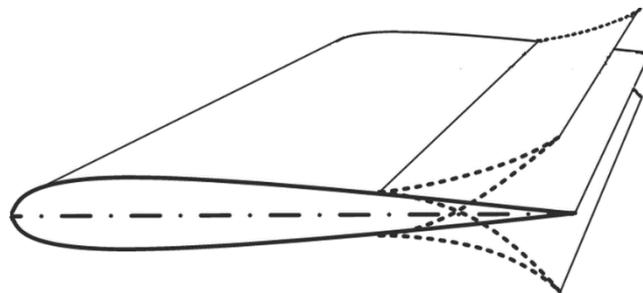
un contatto anodico, applicando un potenziale di 330 V: si forma un involucro di vapore attorno al materiale nel quale si stabilizza il plasma.

Il secondo esempio riguarda, invece, l'impiego della tecnica LBM per produrre fogli per impianti ossei [20]. Per arricchire ulteriormente il foglio di titanio, la lega è stata preparata utilizzando un fascio laser con una potenza di 40 W e una frequenza di 4 MHz. Questo metodo risulta vantaggioso in ambito biomedico, perché rispetto alle stampe 3D utilizzate correntemente, permette di introdurre un'adeguata rugosità superficiale. La tecnica LBM risulta, inoltre, più precisa e permette di ottenere prodotti di qualità superiore.

#### 4. Applicazioni

Le applicazioni delle SMA sono molteplici e spaziano in vari ambiti, tra cui quello medico, automobilistico, navale e aerospaziale.

Nell'industria aeronautica ed aerospaziale le SMA vengono impiegate per produrre aerei ad ala fissa, elicotteri e veicoli spaziali [15]. Sono state utilizzate come dispositivi di modifica (morphing) nelle ali, ovvero dispositivi utilizzati per modificare la disposizione delle ali nelle diverse fasi del volo. In Figura 11 è rappresentata schematicamente la deflessione della coda dell'ala durante il volo [15, 21, 22].



**Figura 11.** Schema illustrativo del morphing dell'ala di un aeroplano.

Per questo tipo di applicazione si è fatto uso di fili di SMA: infatti, questi riscaldandosi cambiano forma e producono deflessioni, migliorando così il morphing delle ali; quando, invece, avviene il raffreddamento a contatto con l'aria, le ali ritornano alla forma originale. Questo tipo di sistemi permette di migliorare le prestazioni, riducendo la resistenza e il consumo di carburante.

Con il programma *Smart Wing* [22] questo tipo di modifica è stata applicata sull'ala di un cacciabombardiere F-18 ed ha permesso di aumentare la torsione dell'ala di 5 gradi.

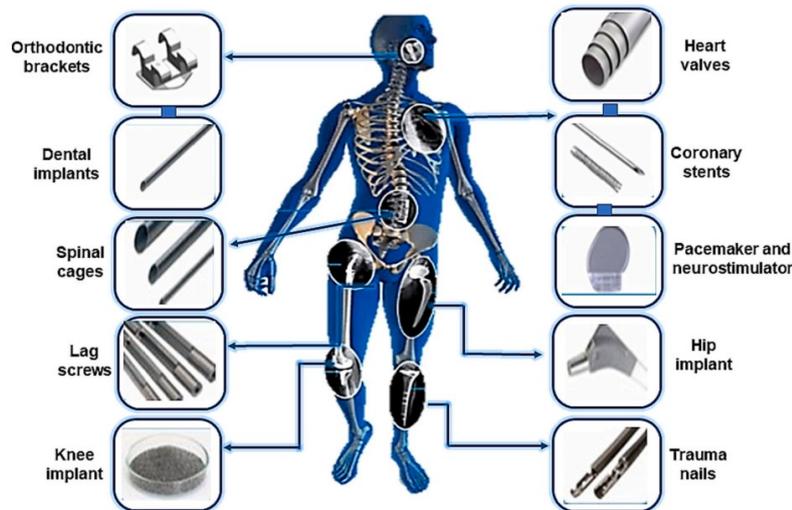
Altre applicazioni delle SMA in ambito aeronautico consistono nel miglioramento dei sistemi di propulsione e nella riduzione del rumore.

Per le loro proprietà, le SMA sono utilizzate in ambito aerospaziale dalla NASA [15, 23] per migliorare i robot utilizzati per le esplorazioni, in particolare quelle su Marte. Infatti, poiché la superficie di questo pianeta presenta un'elevata rugosità, utilizzare ruote costituite da fili di Nitinol (Figura 12) permette di aumentare notevolmente la mobilità dei rover, grazie alla superelasticità della lega metallica. In seguito ad un opportuno riscaldamento, gli pneumatici ritornano alla loro forma originale, grazie all'effetto di memoria di forma.



**Figura 12.** Foto di una ruota di un rover costituita da fili di Nitinol.

L'altro ambito in cui queste leghe metalliche sono ampiamente diffuse è quello biomedico, in particolare come costituenti principali di protesi e impianti come quelli dentali, dell'anche o delle ginocchia, ma anche di pacemaker, stent delle coronarie e gabbie spinali (Figura 13). Le ragioni alla base dell'utilizzo delle SMA risiedono nell'elevata resistenza meccanica, nella biocompatibilità e nella resistenza alla corrosione.



**Figura 13.** Schema illustrativo delle varie protesi e impianti del Nitinol.

Per migliorare la biocompatibilità del Nitinol è necessario rivestire la lega con uno strato superficiale di ossido passivante ( $\text{TiO}_2$ ), per evitare la corrosione e per impedire il rilascio di Ni nel sangue, che è citotossico. I metodi per la passivazione sono i medesimi descritti nel Paragrafo 3 [20, 15, 19].

Sono stati riportati diversi studi sulla superidrofobicità delle superfici delle SMA e sull'effetto della stessa sulla biocompatibilità e sulla resistenza all'usura e alla corrosione [24]. In ambito medico la superidrofobicità migliora la resistenza dei dispositivi ai batteri e all'anticoagulazione e previene la trombosi. Lo studio in esame aveva come scopo l'aumento della superidrofobicità del materiale tramite incisione laser a itterbio: questo processo aumenta la rugosità e forma uno strato di ossido passivante superficiale. Successivamente la superficie è stata modificata chimicamente applicando un fluorosilano: la presenza in superficie di nanoparticelle di un materiale parzialmente fluorurato aumenta la superidrofobicità. Infine, in un passaggio successivo, le nanoparticelle di fluorosilano sono state parzialmente idrolizzate per produrre gruppi ossidrilici superficiali (C-OH), che ne permettono l'interazione e l'adesione tra di loro e promuovono la diminuzione della polarità della superficie.

Sempre in campo medico sono stati pubblicati recentemente alcuni studi sull'applicazione del Nitinol in ortodonzia, [25, 26] in particolare per la produzione di archi dentali, staffe e apparecchi dentali (Figura 14).



**Figura 14.** Apparecchio dentale in Nitinol.

Infatti, rispetto all'acciaio, il Nitinol presenta una resistenza alla corrosione molto più elevata e risulta perciò più adatto a questo scopo. Va comunque considerato che la presenza del nichel porta potenzialmente a problemi di rilascio con conseguenti effetti citotossici. Tuttavia, è possibile evitare questo problema applicando uno strato passivante di  $TiO_2$ .

Un'applicazione curiosa delle SMA è per la produzione di montature per occhiali [25, 27]. L'impiego di Nitinol per realizzare stanghette e nasello, rende la montatura degli occhiali più confortevole e resistente ai danni accidentali, grazie alla superelasticità del materiale (Figura 15).



**Figura 15.** Occhiali con stanghette in Nitinol.

## 5. Conclusioni

Le SMA, tra le quali spicca per importanza il Nitinol, presentano caratteristiche uniche e completamente differenti dalle leghe metalliche convenzionali. Queste caratteristiche sono principalmente la superelasticità, la resistenza a stress compressivi e la capacità di variare forma in funzione della temperatura.

Le loro proprietà sono da ricercare nella loro struttura e principalmente nelle transizioni di fase da austenite a martensite che causano modifiche strutturali.

I diversi metodi di produzione di queste leghe sono basati sulle reazioni in fase solida delle polveri e sull'uso di plasma e laser per ottenere la lega partendo dalle polveri di nichel e titanio. Mediante processi di postproduzione opportuni si può ulteriormente modificare la struttura delle leghe per migliorarne le proprietà chimico-fisiche. Esempi tipici di questi trattamenti sono la passivazione della superficie per via elettrochimica o termica, per aumentarne la resistenza alla corrosione, e la modifica della rugosità della superficie.

Le applicazioni di questi sono innumerevoli e riguardano ambiti molto diversi, come quelli aeronautici e aerospaziali, oltre a quelli medici e biomedici e al miglioramento di materiali e oggetti di uso quotidiano.

Per concludere queste leghe, grazie alle loro proprietà uniche, rappresentano un'innovazione importante dal punto di vista ingegneristico e chimico; lo sviluppo di tecniche di produzione e post-produzione innovative possono permettere la diffusione delle SMA su scala più ampia, con risultati sorprendenti in campi di applicazione molto diversi.

## 6. Bibliografia

- [1] Buljak, V.; Ranzi, G. Shape Memory Alloys. In *Constitutive Modeling of Engineering Materials*; Elsevier, 2021; pp 293–313. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814696-5.00014-9>.
- [2] Mehrabi, K.; Bahmanpour, H.; Shokuhfar, A.; Kneissl, A. Influence of Chemical Composition and Manufacturing Conditions on Properties of NiTi Shape Memory Alloys. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *481–482*, 693–696. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.230>.
- [3] Eggeler, G.; Hornbogen, E.; Yawny, A.; Heckmann, A.; Wagner, M. Structural and Functional Fatigue of NiTi Shape Memory Alloys. *Materials Science and Engineering: A* **2004**, *378* (1–2), 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.327>.
- [4] Keskin, B.; Derin, B. Thermodynamic Analysis of Production Parameters and Microstructural Evolution in Shape Memory Ni(50-x)Ti(50)Fe(x) (x = 5, 10) Alloy Synthesized by Combustion Synthesis. *Appl. Phys. A* **2024**, *130* (3), 173. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07306-z>.
- [5] Li, B.-Y.; Rong, L.-J.; Li, Y.-Y. Porous NiTi Alloy Prepared from Elemental Powder Sintering. *J. Mater. Res.* **1998**, *13* (10), 2847–2851. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0389>.
- [6] Zhao, J.; Cui, L.; Gao, W.; Zheng, Y. Synthesis of NiTi Particles by Chemical Reaction in Molten Salts. *Intermetallics* **2005**, *13* (3–4), 301–303. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.07.023>.
- [7] Krone, L.; Schüller, E.; Bram, M.; Hamed, O.; Buchkremer, H.-P.; Stöver, D. Mechanical Behaviour of NiTi Parts Prepared by Powder Metallurgical Methods. *Materials Science and Engineering: A* **2004**, *378* (1–2), 185–190.

- <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.345>.
- [8] Grummon, D. S.; Shaw, J. A.; Foltz, J. Fabrication of Cellular Shape Memory Alloy Materials by Reactive Eutectic Brazing Using Niobium. *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *438–440*, 1113–1118. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.113>.
- [9] Jardine, A. P.; Field, Y.; Herman, H. Shape Memory Effect in Vacuum Plasma Sprayed NiTi. *J Mater Sci Lett* **1991**, *10* (16), 943–945. <https://doi.org/10.1007/BF00722140>.
- [10] Butler, J.; Tiernan, P.; Gandhi, A. A.; McNamara, K.; Tofail, S. A. M. Production of Nitinol Wire from Elemental Nickel and Titanium Powders Through Spark Plasma Sintering and Extrusion. *J. of Materi Eng and Perform* **2011**, *20* (4–5), 757–761. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9837-z>.
- [11] Lu, B.; Cui, X.; Dong, M.; Ma, W.; Jin, G. The Influence of Solution Treatments on the Microstructure, Phase Transformation Behavior, and Superelastic Characteristics of Nitinol Synthesized by Plasma Arc Deposition. *J. of Materi Eng and Perform* **2020**, *29* (4), 2491–2498. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04802-0>.
- [12] Lu, B.; Cui, X.; Feng, X.; Dong, M.; Li, Y.; Cai, Z.; Wang, H.; Jin, G. Direct Rapid Prototyping of Shape Memory Alloy with Linear Superelasticity via Plasma Arc Deposition. *Vacuum* **2018**, *157*, 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.028>.
- [13] Sahoo, P.; Swain, B.; Behera, A. Thermal Spraying of NiTi Alloy. In *Nickel-Titanium Smart Hybrid Materials*; Elsevier, 2022; pp 247–269. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91173-3.00001-8>.
- [14] De Crescenzo, C.; Karatza, D.; Musmarra, D.; Chianese, S.; Baxevanis, T.; Dalla, P. T.; Exarchos, D. A.; Dassios, K. G.; Matikas, T. E. Ni-Ti Shape Memory Alloy Coatings for Structural Applications: Optimization of HVOF Spraying Parameters. *Advances in Materials Science and Engineering* **2018**, *2018*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/7867302>.
- [15] *Advances in Additive Manufacturing: Materials, Processes and Applications: Selected Contributions to the 2nd Advances in Additive Manufacturing Conference (AIAM' 2023), May 18–20, 2023, Hammamet, Tunisia*; Mabrouki, T., Sahlaoui, H., Sallem, H., Ghanem, F., Benyahya, N., Eds.; Lecture Notes in Mechanical Engineering; Springer Nature Switzerland: Cham, **2024**. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-47784-3>.
- [16] Kwon, H. N.; Abolhasani, D.; Moon, Y. H. Laser Deposition of Titanium Layer to Enhance Two-Way Shape Memory Behavior of Nitinol Sheet. *Journal of Materials Research and Technology* **2024**, *29*, 4748–4760. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.192>.
- [17] Lu, Y.; Radel, T. Nitinol Flanges Fabricated by Laser Rod End Melting and Immediate Flange Processing. *Int J Adv Manuf Technol* **2023**, *128* (9–10), 4139–4151. <https://doi.org/10.1007/s00170-023-12137-y>.
- [18] Chernyshikhin, S. V.; Panov, D. V.; Van Tuan, T.; Ozherelkov, D. Yu.; Sheremetyev, V. A.; Shishkovsky, I. V. Laser Polishing of Nickel-Titanium Shape Memory Alloy Produced via Laser Powder Bed Fusion. *Met. Mater. Int.* **2023**, *29* (10), 3024–3038. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01432-8>.
- [19] Stepputat, V. N.; Zeidler, H.; Safranchik, D.; Strokin, E.; Böttger-Hiller, F. Investigation of Post-Processing of Additively Manufactured Nitinol Smart Springs with Plasma-Electrolytic Polishing. *Materials* **2021**, *14* (15), 4093. <https://doi.org/10.3390/ma14154093>.
- [20] Hamann, I.; Hempel, U.; Rotsch, C.; Leimert, M. Biological Cell Investigation of Structured Nitinol Surfaces for the Functionalization of Implants. *Materials* **2020**, *13* (15), 3264. <https://doi.org/10.3390/ma13153264>.

- [21] Pecora, R.; Dimino, I.; Bray, M.; Bray, R. SMA for Aeronautics. In *Shape Memory Alloy Engineering*; Elsevier, 2021; pp 527–559. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819264-1.00015-7>.
- [22] Costanza, G.; Tata, M. E. Shape Memory Alloys for Aerospace, Recent Developments, and New Applications: A Short Review. *Materials* **2020**, *13* (8), 1856. <https://doi.org/10.3390/ma13081856>.
- [23] Davydychev, I. A.; Karras, J. T.; Carpenter, K. C. Design of a Two-Wheeled Rover With Sprawl Ability and Metal Brush Traction. *Journal of Mechanisms and Robotics* **2019**, *11* (3), 035002. <https://doi.org/10.1115/1.4043051>.
- [24] Weng, L.; Zhang, H.; Yang, C.; Wang, M.; Hammad, F. A.; Lu, Z.; Yang, Z. Fundamental Characteristics of Biomimetic Superhydrophobic Surface of Nitinol Alloy Fabricated via Laser Cauterization and FAS Modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2024**, *688*, 133690. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133690>.
- [25] Sathishkumar, M.; Kumar, C. P.; Ganesh, S. S. S.; Venkatesh, M.; Radhika, N.; Vignesh, M.; Pazhani, A. Possibilities, Performance and Challenges of Nitinol Alloy Fabricated by Directed Energy Deposition and Powder Bed Fusion for Biomedical Implants. *Journal of Manufacturing Processes* **2023**, *102*, 885–909. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.08.024>.
- [26] El Medawar, L.; Rocher, P.; Hornez, J.-C.; Traisnel, M.; Breme, J.; Hildebrand, H. F. Electrochemical and Cytocompatibility Assessment of NiTiNOL Memory Shape Alloy for Orthodontic Use. *Biomolecular Engineering* **2002**, *19* (2–6), 153–160. [https://doi.org/10.1016/S1389-0344\(02\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S1389-0344(02)00041-2).
- [27] Patel, S. K.; Behera, B.; Swain, B.; Roshan, R.; Sahoo, D.; Behera, A. A Review on NiTi Alloys for Biomedical Applications and Their Biocompatibility. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *33*, 5548–5551. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.538>.