STUDIO DELL'EFFETTO DI TRATTAMENTI TERMOMECCANICI SULLA MICROSTRUTTURA DI FILI NiTi A MEMORIA DI FORMA MEDIANTE MICROSCOPIA TEM

A. Coda, L. L. Toia, G. Ischia, S. Gialanella

Il processo preparativo di componenti in lega NiTi a memoria di forma (SMA), per esempio fili, partendo da lingotto, richiede una lunga sequenza di trattamenti termomeccanici. E' noto come lo stato di incrudimento del materiale, il processo di trafilatura e le numerose ricotture possano fortemente influenzare le dimensioni, la forma e la tessitura dei grani di NiTi, modificando la concentrazione di dislocazioni e di difettosità a bordo grano, inducendo la formazione di geminati o la precipitazione di numerosi composti stechiometrici e non.
Le proprietà funzionali a memoria di forma di componenti in NiTi derivano dall'effettiva microstruttura della lega. Nel presente studio saranno indagati, mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM), gli effetti di alcuni trattamenti termomeccanici, a diversi stadi del processo, sulla microstruttura di fili NiTi. Saranno inoltre confrontate le microstrutture di fili cui sono state impartite le proprietà a memoria di forma secondo modalità differenti. Le informazioni sui cambiamenti microstrutturali e cristallografici associati a differenti strade di processo possono essere un utile aiuto nel miglioramento e nell'ottimizzazione delle proprietà funzionali del materiale, in vista delle sue possibili applicazioni in attuatori e altri sistemi intelligenti.

PAROLE CHIAVE: leghe a memoria di forma, trattamenti termomeccanici, microscopia elettronica, processi

INTRODUZIONE

Le leghe a memoria di forma (SMA) mostrano numerose e interessanti proprietà per applicazioni tecnologiche. Queste proprietà dipendono principalmente dai loro peculiari meccanismi di deformazione, che consentono di sfruttare il cosiddetto effetto a memoria di forma oppure il comportamento superelastico o ancora la capacità di damping da parte di questi materiali [1]. Le leghe SMA sono oggigiorno utilizzate in settori anche abbastanza differenti, come per esempio thermomechanical devices [2], anti-loosening systems [3], applicazioni biomediche [4], sistemi meccanici di damping impiegati in alcuni casi per strutture civili di grandi dimensioni [5]. Tuttavia, ci sono numerosi fattori che ne limitano la grande diffusione in tutti i settori tecnologici. Per esempio, le leghe SMA mostrano una dipendenza molto forte, e per questo critica, delle proprietà a memoria di forma come le temperature di transizione, dalla loro reale composizione chimica. Per questa ragione è richiesta una cura particolare e attenta in ogni stadio produttivo, principalmente basato su processi di deformazione plastica a caldo o a freddo. Un altro aspetto critico che si deve tenere in considerazione quando si tratta di SMA, è la forte influenza della loro storia termomeccanica sulle proprietà funzionali. Le temperature di transizione ed altre proprietà possono essere modificate dai trattamenti termici, che sono in grado di indurre fenomeni di recupero, ricristallizzazione e precipitazione nella lega [6,7]. Essendo peculiari della struttura cristallograficamente geminata delle SMA e del carattere termoelastico della trasformazione martensitica, le deformazioni meccaniche possono avere come risultato una maggiore variazione del loro comportamento. Per esempio, campioni incruditi di lega SMA policristallina mostrano una più elevata stabilità della fase martensitica rispetto agli stessi campioni sottoposti a trattamento di ricottura [8, 9]. Anche un caricamento ciclico può modificare le proprietà a memoria di forma del materiale, introducendo incrudimento e cambiamenti nel ciclo superelastico [10], come una riduzione negli stress richiesti per indurre la transizione da austenite a martensite

Alberto Coda, Luca L. Toia
SAES Getters S.p.A., Lainate (MI)
Gloria Ischia, Stefano Gialanella
Università degli Studi di Trento,
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali
e delle Tecnologie Industriali,
Mesiano Trento

e un aumento della deformazione residua alla fine del ciclo di caricamento e scaricamento [11]. Risultati simili si possono anche osservare in una lega ciclata termicamente [12]. Una completa comprensione dei peculiari meccanismi di deformazione delle leghe SMA e degli effetti che differenti trattamenti termomeccanici possono avere su di esse [13], può essere sfruttato con successo per modulare le proprietà di questi materiali e per adattarli a specifiche applicazioni. Ciò può aprire interessanti prospettive applicative ai sistemi intelligenti, basati su componenti SMA, in cui sono utilizzati differenti aspetti della fenomenologia, come la memoria di forma a una o due vie, la pseudoelasticità, la capacità di smorzamento, etc. Con questa ottica, presenteremo qui di seguito i risultati di una ricerca riguardante l'indagine microstrutturale di alcuni fili NiTi a memoria di forma mediante analisi in microscopia elettronica in trasmissione (TEM). In particolare, sarà comparativamente analizzato l'effetto di differenti trattamenti termomeccanici sulla microstruttura di fili in NiTi.

SPERIMENTAZIONE

Sono stati trafilati 3 fili NiTi di composizione Ni-51Ti at.% a partire da lingotto. Il contenuto di nickel è stato determinato mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico (AAS). Le impurezze di carbonio sono state misurate mediante analizzatore LECO, utilizzando il metodo di assorbimento infrarosso per combustione. Come mostrato in Tab. 1, la composizione dei fili in NiTi differisce nella quantità di carbonio. Nella stessa Tabella sono anche riportati i parametri di processo usati per la preparazione dei fili stessi.

Filo NiTi	Composizione			cw % finale	Ricotura	
	Ni (at.%)	Ti (at.%)	C (ppm)		Tempo (min)	Temperatura (°C)
A	49	51	300	35	60	500
B	49	51	500	47	20	400
C	49	51	800	47	20	400

Tab. 1 ***Composizione chimica e dettagli sull'incrudimento finale (cw) e sul processo di ricottura utilizzato nella produzione dei fili.***
Wire chemical composition and details of cold working (cw) and annealing step used in wire production.

I campioni di filo sono stati trafilati in passaggi successivi, a partire dal lingotto, ad un diametro finale di 0.5 mm. A conclusione del processo di deformazione plastica a freddo, sono stati condotti trattamenti di ricottura su ciascun campione prima di ogni ulteriore processo di educazione (vedi Tab. 1). Per ragioni di confidenzialità nella presente memoria non saranno forniti i dettagli delle procedure di educazione utilizzate sui vari fili. Le differenti procedure saranno solo codificate come procedura 1, 2 e 3. Differenti microstrutture sono state ottenute modificando i seguenti parametri: - Incrudimento finale - Temperatura di ricottura - Tempo di ricottura - Procedura di educazione i fili educati sono stati caratterizzati mediante DSC (Differential Scanning Calorimetry) modello 200PC NETSCH, e mediante test di ciclaggio termico a carico costante (200 MPa) in cella climatica. In questo modo è stato possibile valutare tutte le temperature di transizione, le entalpie di trasformazione e la deformazione in recupero libero e vincolato. I risultati più importanti dell misure sopra descritte sono raccolti in Tab. 2.
Il test di ciclaggio termico a carico costante (detto anche comunemente isteresi) è un mezzo molto utile ed efficace per la caratterizzazione di fili o componenti utilizzati in attuatori a memoria di forma. Infatti, consente di valutare due importanti proprietà funzionali del filo: la deformazione massima recuperabile durante la trasformazione indotta termicamente e le temperature di tale trasformazione in condizioni di stress costante. Il test di isteresi è tipicamente condotto in cella climatica, ancorando verticalmente il filo e appendendo alla sua estremità inferiore un peso (corrispondente nel nostro caso ad uno stress di circa 200 MPa). Successivamente sono condotti cicli termici nel range delle temperature di trasformazione con una velocità di riscaldamento di 1°C/min. La velocità molto lenta di riscaldamento e raffreddamento permette al filo di essere in condizioni di quasi equilibrio termodinamico in ogni istante, fornendo così una precisa indicazione dell'accorciamento o dell'allungamento in funzione della temperatura. Durante la misura DSC i campioni sono stati sottoposti a riscaldamento fino a 150°C, un'attesa di 2 minuti e dunque raffreddati fino a -30°C. La velocità di riscaldamento e raffreddamento è di 10 K/min e la prova è normalmente condotta in atmosfera di N2. Il ciclaggio è ripetuto due volte, come prescritto dalla norma ASTM F 2004-00. I campioni per le misure TEM sono stati preparati a partire da pezzi di filo tagliati meccanicamente, così da avere due facce piane parallele. Questi pezzi sono poi stati assottigliati metallograficamente e puliti fino a uno spessore di 100 μm e una finitura superficiale di 1 μm. Per l'assottigliamento finale sono stati tagliati segmenti da 3 mm di lunghezza e incollati su una rete forata di molibdeno e sottoposti a bombardamento ionico in argon per mezzo di un Gatan DuoMill. I seguenti parametri di assottigliamento sono stati adottati: potenziale di accelerazione di 6 kV, corrente di 1 mA e angolo di incidenza di 23°. I campioni così preparati sono stati osservati al microscopio elettonico in trasmissione (TEM) modello Philips 400T operante a 120 kV ed equipaggiato con spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDXS). Sono state acquisite immagini sia in campo chiaro (BF) che campo scuro (DF). Durante le osservazioni TEM sono stati acquisiti anche alcuni patterns di diffrazione elettronica su area selezionata (SAED) e microanalisi chimiche EDXS delle aree investigate.

Filo NiTi	Composizione							Constant Load Test (200 MPa)	
	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	ΔH (J/g)	Recupero (%)	Mf (°C)
A	73.6	42.3	18.7	70.1	75.1	79.1	20.7	5.2	74
B	73.3	33.9	10.2	70.3	76.8	81.7	19.5	5.0	72
C	70.9	32.4	9.9	68.5	75.8	81.4	19.1	4.7	68

Tab. 2 ***Risultati delle misure DSC e ciclaggio termico a carico costante (Ms martensite start, Mp martensite peak, Mf martensite finish, As austenite start, Ap austenite peak, Af austenite finish).***
DSC and Constant Load Test data (Ms martensite start, Mp martensite peak, Mf martensite finish, As austenite start, Ap austenite peak, Af austenite finish).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Sono state condotte osservazioni TEM sui fili NiTi elencati in Tab. 2, dopo averli sottoposti a trattamenti termomeccanici in differenti condizioni.

Campione C
Il campione di filo C è stato osservato nel suo stato incrudito (CW), così come è uscito dal processo di trafilatura ela sua microstruttura è

mostrata dalla micrografia TEM BF in Fig. 1.
Si possono osservare grani allungati lungo tutto il campione e può essere considerata come la principale peculiarità microstrutturale di questo materiale. Questo è compatibile con il processo di trafilatura condotto su questo filo.
Riguardo alle fasi presenti, in accordo ai risultati DSC, il pattern SAED mostrato in Fig. 2 indica la presenza dei riflessi sia della martensite che dell'austenite. L'indicizzazione di questo pattern e dei successivi è stata effettuata mediante il software Process Diffraction [14], che fornisce il pattern riportato in Fig. 2.
Una grana più fine si è osservata in alcune aree dello stesso campione, come testimoniato dall'immagine BF e dalla corrispondente immagine DF di Fig. 3. La presenza di una microstruttura più raffinata è indicato anche dallo spettro di diffrazione elettronica di questa stessa regione, che mostra un'intensità di scattering distribuito intorno agli anelli, invece di spots singoli. Tuttavia, I riflessi evidenziano ancora orientazioni preferenziali, associate alla microstruttura tessiturata di questo campione incrudito.
In Fig. 4 si possono anche notare alcune porzioni di linee dislocative, principalmente localizzate lungo i bordi grano. Questi difetti sono ovvie conseguenze del processo di trafilatura. L'elevata concentrazione di dislocazioni osservate nelle regioni di bordo grano suggerisce che i meccanismi di deformazione plastica all'interno dei grani sono maggiormente assistiti da altri difetti, come per esempio i geminati documentati in Figura 5. Essi possono essere osservati inclinando il campione lungo direzioni appropriate. I geminati in Fig. 5 mostrano contorni leggermente piegati, causati dalla deformazione introdotta dall'ultimo passaggio di trafila.
Un altro problema microstrutturale, emerso dalle osservazioni di

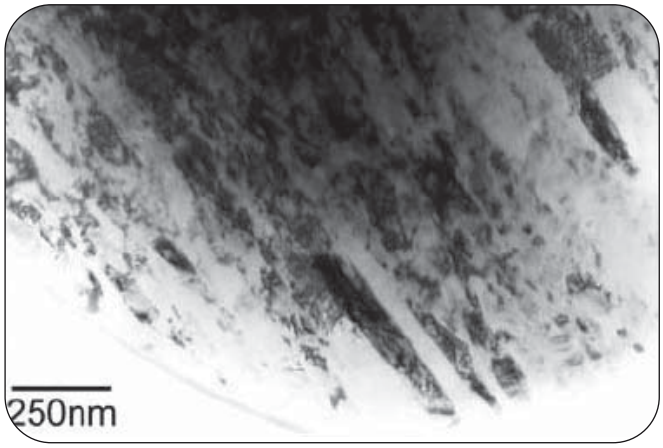


Fig. 1

Vista generale dei grani allungati osservati nel Filo C in condizione di lavorazione a freddo.
General view of the elongated alloy grains observed in the Wire C in the cold-worked condition.

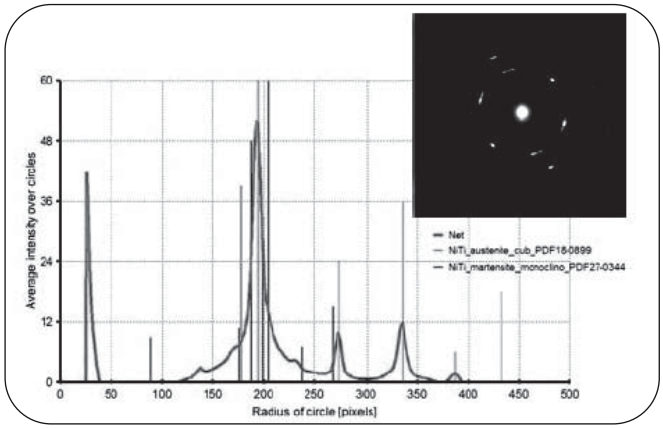


Fig. 2

Filo C-CW, spettro SAED dell'area di Fig. 1. Le intensità di diffrazione sono state integrate mediante software Process Diffraction [14]. Il confronto con i riferimenti di NiTi-austenite e NiTi-martensite confermano la presenza di entrambe le fasi, come confermato dai dati della DSC.
Wire C-CW, SAED (inset) of the area shown in figure 1. The diffracted intensities have been integrated using Process Diffraction program [14]. The comparison with NiTi austenite and NiTi martensite reference cards confirms the presence of both phases, in agreement with DSC data.

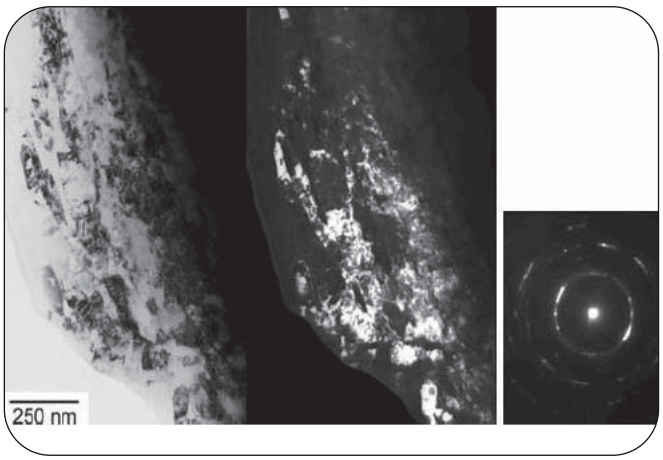


Fig. 3

Filo C-CW: campo chiaro (a), campo scuro (b) e spettro SAED (c) dei grani allungati in una regione con morfologia raffinata.
Wire C-CW: bright field (a), dark field (b) and SAED (c) of elongated grains in a region with a refined morphology.

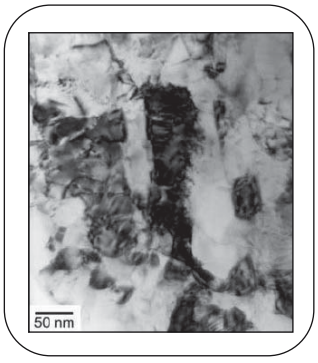


Fig. 4

Filo C-CW: dislocazioni a bordo grano che sono state generate durante il processo di trafilatura del materiale.
Wire C-CW: grain boundary dislocations that have formed in this alloy material as a result of the drawing process.

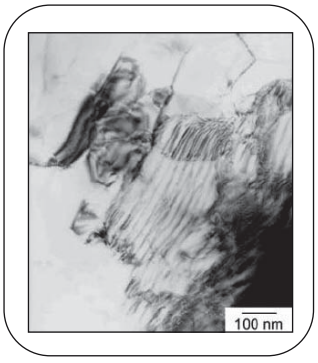


Fig. 5

Filo C-CW: strutture di geminati all'interno dei grani. Uno degli effetti dell'incrudimento è la morfologia curvata dei geminati.
Wire C-CW: twin structures inside grains. One of the effects of CW is the bent morphology of the twins.

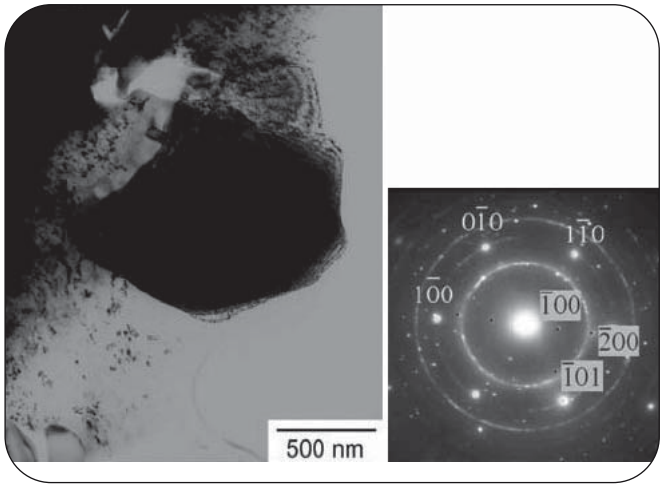


Fig. 6

Filo C-CW. Inclusione di Ti e relativo spettro SAED. Nello spettro di diffrazione gli spots del Ti sono indicizzati in accordo alla struttura hcp, asse di zona [001]. Gli altri contributi al pattern (background chiaro) sono i riflessi della martensite e gli anelli dell' austenite.
Wire C-CW. Ti inclusion and relevant SAED pattern. In the diffraction pattern, titanium spots are indexed according to the hcp structure, [001] zone axis. The other contributions to the pattern (white background) are martensite reflections and the rings are austenite reflections.

tutti i campioni, riguarda la presenza di numerose specie di inclusioni. Molto probabilmente questi difetti sono stati prodotti durante il processo fusorio. I principali aspetti legati alle inclusioni saranno approfonditi più avanti e, se possibile, saranno spesi alcuni commenti a proposito del loro effetto sulle proprietà del materiale.
La Fig. 6 mostra un'inclusione micrometrica di titanio quasi puro. L'analisi EDXS indica che la concentrazione di titanio nell'inclusione è certamente superiore al 97%. Il corrispondente spettro SAED (nel riquadro) può essere indicizzato secondo la struttura hcp dell'alpha titanio, come dimostrano gli spots di diffrazione più intensi, con simmetria esagonale. I riflessi ad anello sono dovuti alla fase NiTi-austenite. Altri spots meno intensi possono essere attribuiti alla fase NiTi-martensite.
I grani di austenite sono localizzati al bordo dell'inclusione di titanio e mostrano una morfologia equiassica (Fig. 7), che è piuttosto diverso da quello che si osserva nel resto del campione (vedi per esempio Fig. 1). Due sono le possibili ragioni che possono aver causato questa differente microstruttura. La prima è il recupero dinamico e, principalmente, la ricristallizzazione che la concentrazione di stress e, dunque, la deformazione in prossimità dell'inclusione può avere innescato durante il processo di trafilatura della lega. Una seconda ragione, un po' meno elegante, può essere invece ricercata in un processo di trafilatura che risulta meno efficiente vicino all'inclusione di titanio, la quale non risente dei campi di stress applicati al filo. Al di là della ragione vera di una simile morfologia, si può concludere che queste inclusioni introducono senza volerlo modificazioni microstrutturali nel filo di NiTi e ne possono cambiare localmente le proprietà funzionali.
Il difetto strutturale mostrato in Fig. 8 genera una locale mancanza di disomogeneità nella composizione della lega. In questo caso, grani allungati di due differenti fasi sono visibili all'interno della matrice della lega. Quest'ultima, come indicato dallo spettro di diffrazione elettronica (a) in Fig. 8 è costituita da NiTi sia in martensite che in austenite. Le fasi extra sono state identificate come titanio (vedi spettro EDXS in Fig. 8) e il composto intermetallico Ti_2Ni, di cui è mostrato in (b) lo spettro di diffrazione corrispondente all'asse di zona [543]. La presenza di queste fasi indica che in questa zona la composizione della lega si trova dalla

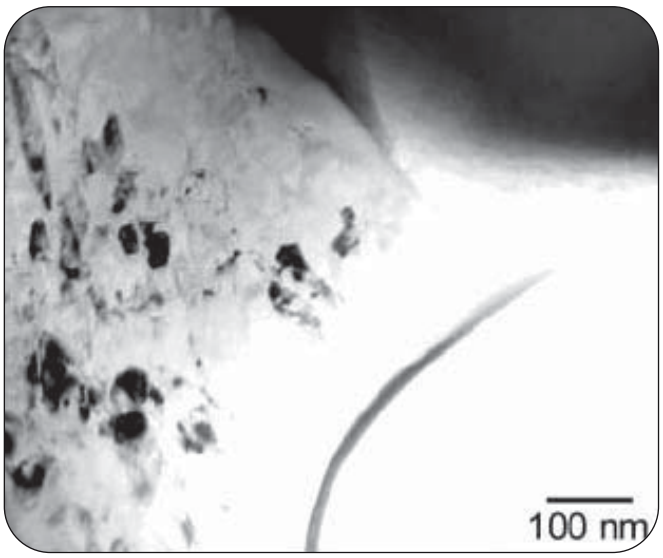


Fig. 7

Filo C-CW. Grani di NiTi-austenite vicino all'inclusione di Ti mostrata in Fig. 6.
Wire C-CW. NiTi-ustenite grains near the Ti inclusion displayed in figure 6.

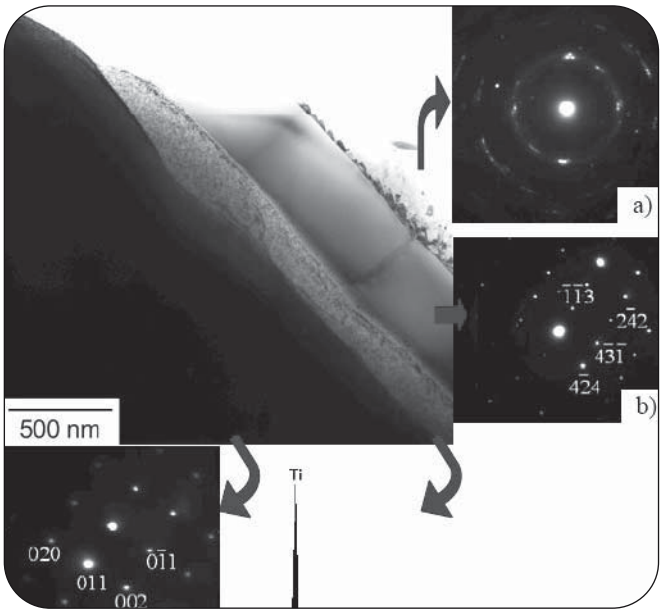


Fig. 8

Filo C-CW. Inclusioni Ti2Ni e Ti (picchi di Cu nello spettro EDXS dono dovuti all'attrezzo utilizzato per tenere il campione). a) Il pattern SAED mostra i riflessi dei polimorfi di NiTi; b) pattern SAED del NiTi2, [543] , asse di zona; c) pattern SAED del NiTi-austenite [100], asse di zona.
Wire C-CW. Ti2Ni and Ti inclusions (Cu peaks in the EDXS spectrum are due to sample holder). The a) SAED pattern displays the reflections of the NiTi polymorphs; b) SAED pattern of the NiTi2, [543] zone axis; c) SAED pattern of the NiTi-austenite [100] zone axis.

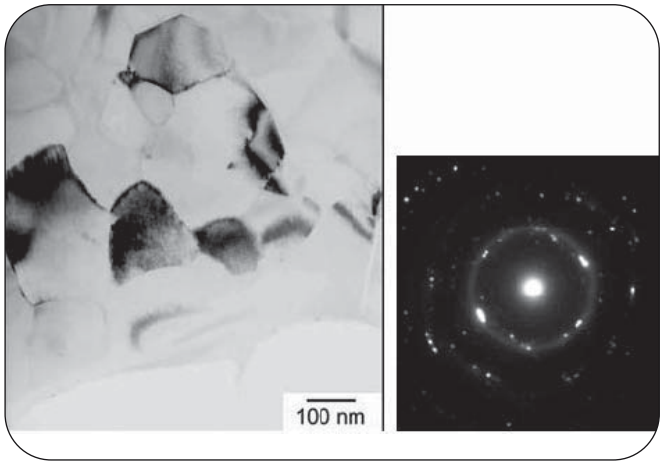


Fig. 9

Filo C-ricotto: grani equiassici. Il corrispondente spettro SAED rileva la presenza di entrambi i polimorfi di NiTi.
Wire C-annealed. Equiaxed grains are observed in the NiTi wire after annealing treatments. The corresponding SAED reveals the presence of both NiTi polymorphs.

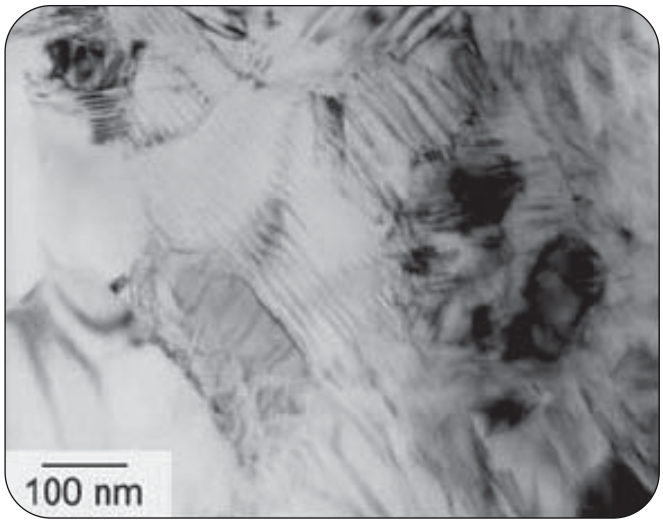


Fig. 10

Filo C-ricotto: immagini BF e DF che mostrano la tipica morfologia del geminato in questo campione.
Wire C-annealed. Randomly oriented twins are visible inside the crystalline grains.

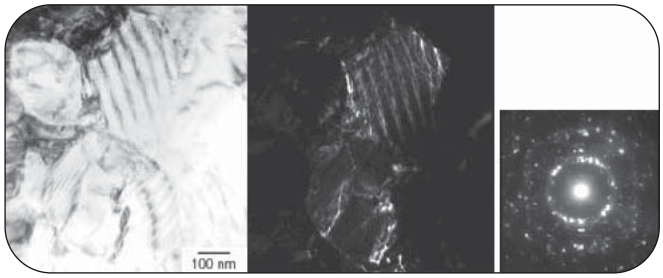


Fig. 11

Filo C-ricotto: immagini BF e DF che mostrano la tipica morfologia del geminato in questo campione.
Wire C-annealed. BF and DF images displaying the the typical twim morphology in this sample.

parte ricca in titanio del diagramma di fase binario NiTi, in cui è presente ua regione di coesistenza di due fasi, compatibili con quanto sopra osservato. È interessante notare come nella zona adiacente alle inclusioni Ti-Ti_2Ni si evidenzia la presenza di un grano cristallino completamente austenitico (riquadro in basso a sinistra di Fig. 8). Questo è indicato dal rilevante asse di zona [100] della NiTi-austenite nello spettro di diffrazione elettronica (inset c) di Fig. 8.
La stabilizzazione di uno solo dei due polimorfi di NiTi è compatibile con una composizione locale che ha modificato le temperature di transizione, le quali sono notoriamente molto sensibili al rapporto Ni/Ti.
Un ulteriore stato in cui è stato investigato il filo C è dopo il trattamento di ricottura, il quale ha lo scopo di rimuovere completamente gli stress dovuti all'incrudimento del materiale. La morfologia dei grani che ne derivano è mostrata in Fig. 9, in cui è anche riportato lo spettro di diffrazione elettronica. Lo spettro conferma la coesistenza di NiTi-austenite e martensite.
I grani sono equiassici con pochi difetti, principalmente localizzati nelle zone a bordo grano. In Fig. 10 sono mostrate le strutture geminate che possono essere osservate all'interno dei grani. I geminati sono orientati in modo casuale e in alcuni di loro sono visibili delle sub-strutture. Queste peculiarità microstrutturali sono attribuibili ad ulteriori varianti della martensite che si formerebbero raffreddando l'austenite al di sotto del range di trasformazione martensitica, a causa del differente grado di simmetria delle due fasi. Inoltre, se confrontato con il campione incrudito (vedi Fig. 5), i bordi dei geminati appaiono molto più netti e senza alcuna deformazione morfologica. Questo aspetto può essere meglio apprezzato nelle immagini BF e DF riportate in Figura 11. Anche in questo campione sono state osservate occasionalmente alcune inclusioni. Oltre a quelle precedentemente documentate, in questo campione è stata rilevata un'altra specie di tali difetti.

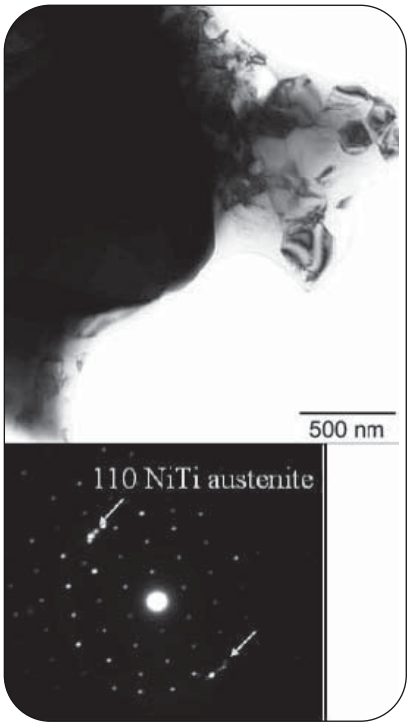


Fig. 12

Filo C-ricotto: inclusione di Ti_3Ni_2 e spettro di diffrazione ad essa associato.
Wire C-annealed. BF and DF images displaying the the typical twin morphology in this sample. The relevant diffraction pattern confirms the expected, on the basis of the DSC data, austenite-martensite phase composition.

La Figura 12 mostra un grano abbastanza grosso e scuro. Per l'indagine di questa inclusione sono stati utilizzati i parametri cristallografici e l'analisi composizionale mediante EDXS.
L'inclusione documentata in Fig. 12 è stata identificata come l'intermetallico Ti_3Ni_2.
Per completare il qua-

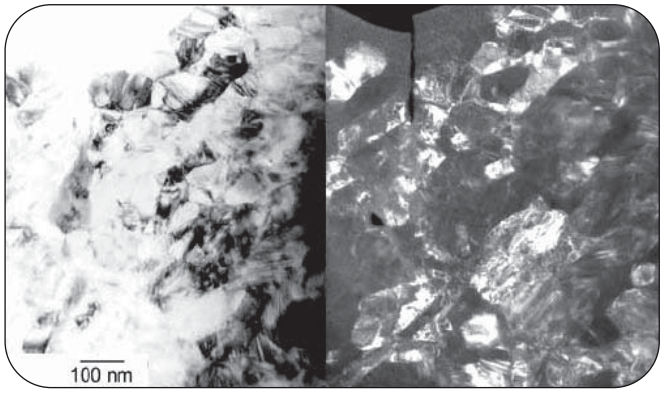


Fig. 13

Filo C-educato procedura 1: immagini BF e DF Si può osservare come la grana equiassica del ricotto sia stata mantenuta.

Wire C-Training 1. BF and DF images displaying the the typical twin morphology in this sample. The annealed equiaxed grain is retained.

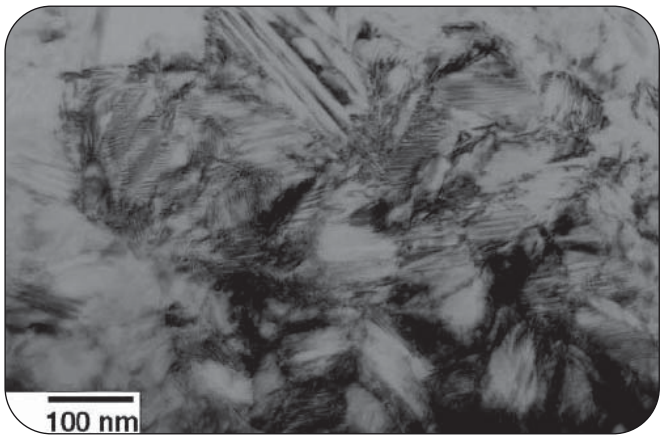


Fig. 14

Filo C-educato procedura 1: strutture geminate.

Wire C-Training 1. Twin structures.

dro microstrutturale risultante dai trattamenti termomeccanici applicati al filo C, sono presentati i dati relativi allo stato del materiale dopo quello che è stato codificato come procedura 1 di educazione. In Fig. 13 è mostrata la microstruttura di questo campione attraverso le immagini BF and DF dei grani di lega. I grani cristallini mantengono la morfologia equiassica raggiunta dopo il trattamento di ricottura. La struttura geminata evidenzia ancora una distribuzione piuttosto casuale delle orientazioni, sebbene siano stati rilevati anche occasionali geminati allineati in grani separati (Fig. 14).

Le differenti morfologie osservate dopo differenti trattamenti termomeccanici nel campione di filo C possono essere prese come linee guida per la discussione degli altri campioni, che sono stati considerati nella presente indagine.

Campione B

La condizione di questo campione incrudito è piuttosto differente da quella del primo filo nell'analogo stato. Come mostrato in Figura 15, non sono presenti grani allungati dopo il processo di trafilatura di questo filo.

Questa microstruttura significativamente differente è compatibile con le diverse temperature di ricottura utilizzate nel trattamento termico che precede l'ultima riduzione di sezione in trafila. Infatti,

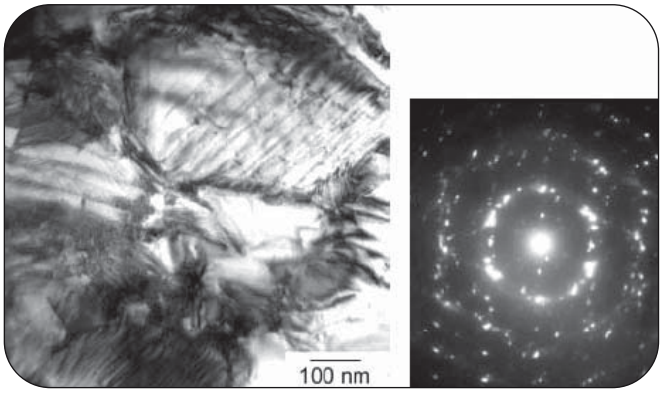


Fig. 15

Filo B-CW: strutture geminate in grani equiassici.

Wire B-CW. Twin structures in mostly equiaxed grains.

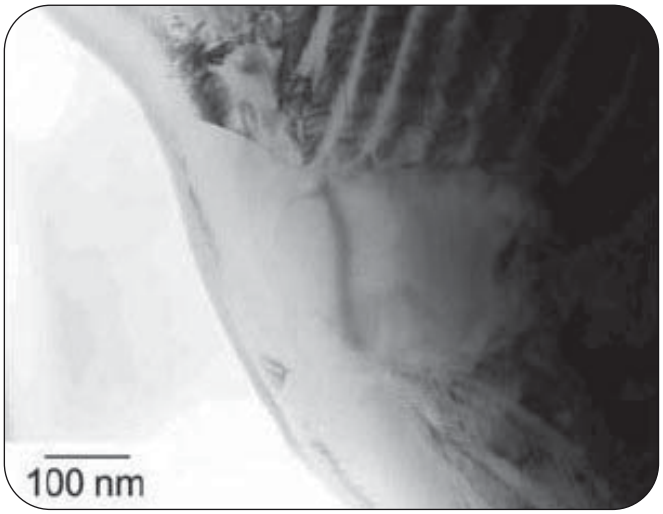


Fig. 16

Filo B-CW: effetto dell'incrudimento. Impilamento di dislocazioni a bordo grano e geminati deformati.

Wire B-CW. Cold-working effects. The arrows indicate a dislocation pile-up at a grain boundary and deformed twins.

nel caso del filo B, è stata usata una temperatura di ricottura più alta, sufficiente ad una rigenerazione pressoché completa della microstruttura del filo, raggiunta nelle prime riduzioni di sezione. Questo non era il caso del filo C che possedeva, in effetti, una struttura più tessiturata alla fine del processo di trafilatura. Il pattern di diffrazione in Fig. 15 conferma la presenza nel materiale delle due fasi NiTi (austenite-martensite). All'interno dei geminati in Fig. 15, sono visibili delle sub-strutture. Strutture simili possono essere ascritte a geminati auto-accomodanti che, come riportato in [8, 11], si formerebbero sotto l'effetto di stress meccanico, in particolari condizioni di temperature. Sebbene non in modo così evidente come nel campione C, nella microstruttura del filo B si possono ancora notare gli effetti dell'incrudimento.

In Fig. 16 è stato indicato da frecce un impilamento di dislocazioni a bordo grano. E' stato messo in evidenza anche una locale curvatura di un insieme di geminati, generata dal processo di trafilatura a freddo. Da questo punto di vista, si può notare una certa affinità microstrutturale della presente lega con il campione di filo C (vedi Fig. 5).

La microstruttura del materiale ricotto (Fig. 17) mostra una grana equiassica, forse più fine, ma, a parte questo, non dissimile da quella osservata nel campione C ricotto (vedi Fig. 9).

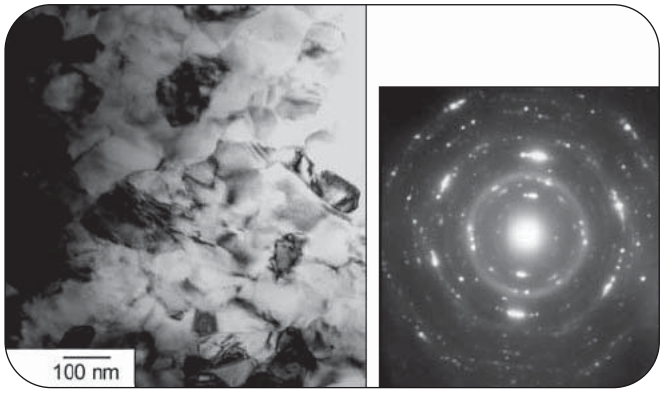


Fig. 17 ***Filo B-ricotto: grani equiassici.***
Wire B-annealed. Equiaxed grains in the annealed alloy.

Numerose inclusioni sono state rilevate al TEM anche in questo campione. Alcune di queste sono della stessa specie di quelle descritte per il precedente filo C.
Nel filo B ricotto, tuttavia, è stata identificata la presenza di un nuovo precipitato, non menzionato nel diagramma di fase binario Ni-Ti, nonostante sia una delle strutture di non-equilibrio spesso citate come presenti nelle leghe NiTi. Si tratta di un precipitato Ti_3Ni_4 visibile in Fig. 18 al centro dell'immagine. Lo spettro di diffrazione elettronica nel riquadro corrisponde all'asse di zona [347]. In questo caso l'identificazione di fase è stata un po' più impegnativa, dato che i dati cristallografici di tale composto non sono disponibili nei principali archivi internazionali di cristallografia.
Sul filo B ricotto sono state effettuate tre differenti procedure di educazione. La Fig. 19 mostra la morfologia del grano di filo educato secondo la procedura 1. I grani sono equiassici e i geminati evidenziano una sub-struttura auto-accomodata. Poche dislocazioni sono visibili e localizzate maggiormente nelle regioni di bordo grano.
La procedura 3 porta a una microstruttura molto simile alla 1. In Fig. 20 è riportata la sequenza di geminati osservata in un singolo

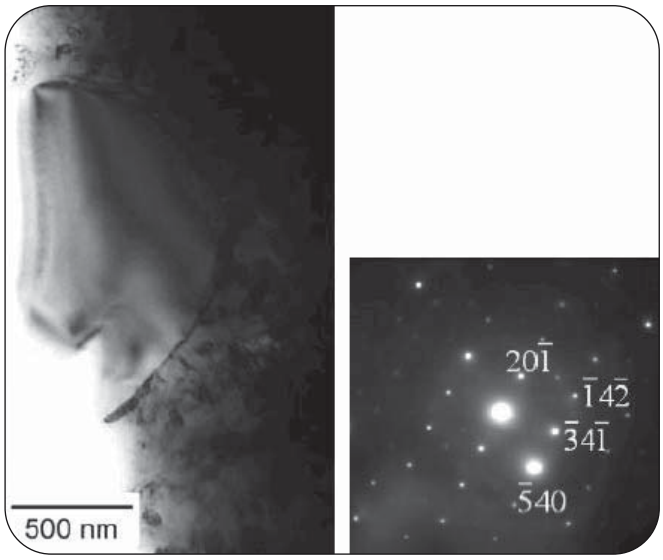


Fig. 18 ***Filo B-ricotto: precipitato identificato come Ti3Ni4 e corrispondente spettro SAED, asse di zona [347].***
Wire B-annealed. A precipitate identified as Ti3Ni4 and the corresponding SAED pattern. [347] zone axis.

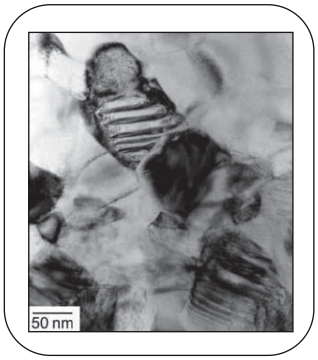


Fig. 19 ***Filo B-educato procedura 1: grani e strutture geminate.***
Wire B-Training 1. Grain and twin structures.

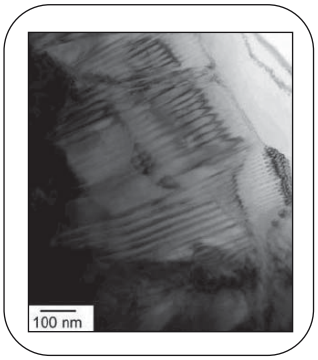


Fig. 20 ***Filo B-educato procedura 3: struttura del geminato osservato in un grano di questo campione.***
Wire B-Training 3. Twin structure observed in one grain of this alloy.

grano di lega. Non sono state notate celle dislocative all'interno dei grani cristallini. Le dislocazioni sono preferenzialmente localizzate nelle zone di bordo grano.
La Fig. 21 fornisce una vista generale del filo NiTi risultante dalla procedura 3.
Il filo educato secondo la procedura 2 (Fig. 22) mostra una struttura dei grani simile. Piuttosto differente è invece la situazione per quanto concerne la struttura delle dislocazioni. Infatti, questi difetti lineari appaiono non solo lungo i bordi grano, ma formano anche

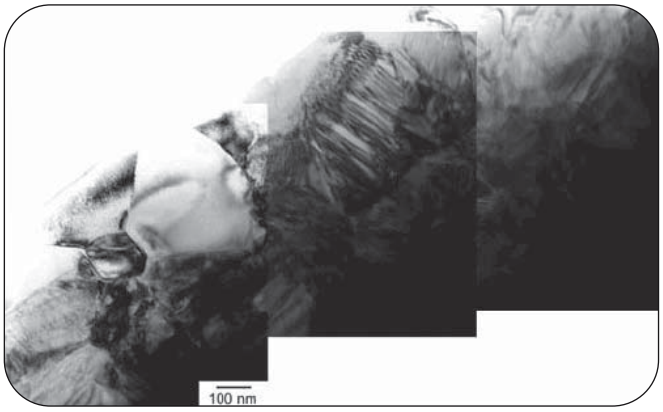
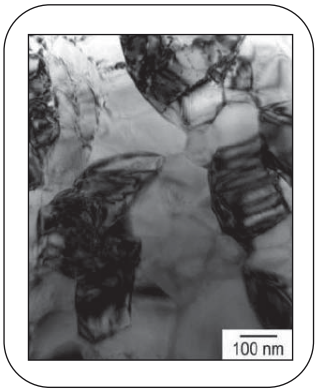


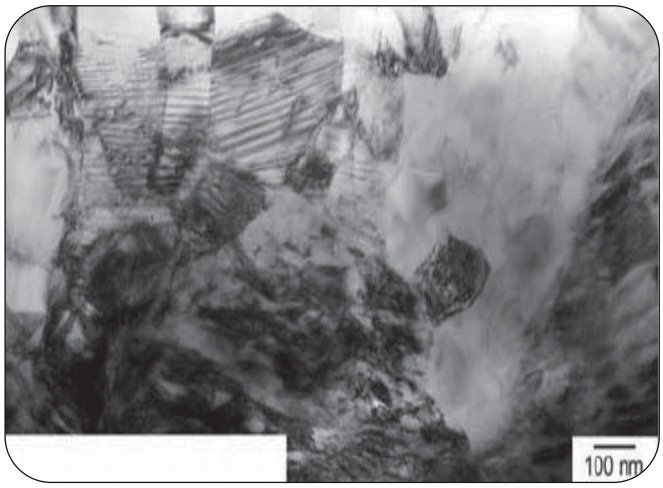
Fig. 21 ***Filo B-educato procedura 3: veduta generale della lega.***
Wire B-Training 3. General .view of the alloy.

Fig. 22 ***Filo B-educato procedura 2: strutture dei grani e geminati. Dislocazioni sono visibili nelle zone di bordo grano e all'interno dei grani a formare sub-grani.***
Wire B-Training 2. Grain and twin structures. Dislocations are visible in the grain boundary regions and inside the grains to form sub-grains and cells.



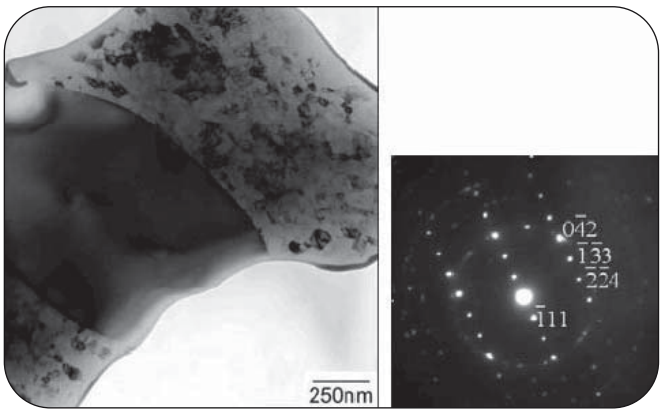
domini all'interno dei grani stessi. Queste strutture possono certamente influenzare il movimento dei geminati durante il ciclaggio termico.
Un aspetto interessante è stato osservato nel campione educato con la procedura 2, come documentato dalla Fig. 23. Sul lato in alto a sinistra dell'immagine, è visibile una sequenza di grani, i cui geminati appaiono chiaramente allineati lungo una direzione comune. Ciò è molto probabilmente determinato dalla procedura di educazione ed è in accordo con una struttura della lega educata sottoposta ad una deformazione più decisa, come sembrano indicare i dati TEM commentati sopra (vedi Fig. 22).
Il problema delle inclusioni è sempre presente in tutti i campioni di filo B educato, utilizzati nelle indagini microscopiche. Il genere delle inclusioni è lo stesso di quello discusso finora. Come esempio, in Fig. 24 è riportato un grano del composto intermetallico Ti_2Ni.

Campione A
Un altro difetto è documentato in Fig. 25 attraverso lo spettro di diffrazione. Esso è stato osservato nel campione di filo A, analizzato dopo la procedura di educazione 1. Effettivamente, come specificato all'inizio di questa memoria, questa è l'unica condizione in cui è stato osservato questo materiale. La struttura del grano di lega, vicino all'interfaccia con il precipitato (Fig. 26) e nel resto della matrice (Fig. 27) è chiaramente equiassica e non dissimile dalla microstruttura identificata sul campione C dopo la stessa procedura di educazione (vedi Fig. 13). Le dislocazioni appaiono principalmente localizzate lungo i bordi grano e non si è osservato allineamento dei geminati da grano a grano (vedi Fig. 23).



▲ Fig. 23 ***Filo B-educato procedura 2: veduta generale della lega.***
Wire B-Training 2. General view of the alloy. 2

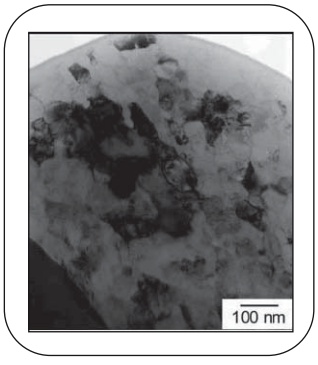
◄ Fig. 24 ***Filo B-educato procedura 2: inclusione di Ti2Ni.***
Wire B-Training 2. Ti2Ni intermetallic inclusion.



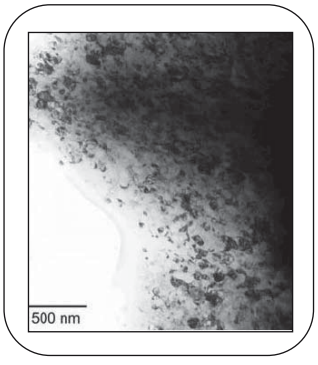
▲ Fig. 25 ***Filo A-educato procedura 1: inclusione intermetallica di Ti3Ni2 e spettro di diffrazione ad essa associato, asse di zona [321].***
Wire A-Training 1. Ti3Ni2 intermetallic inclusion with the [321] zone axis electron diffraction pattern. .

CONCLUSIONI

Questo studio ha mostrato le capacità della microscopia TEM nell'indagine della microstruttura di fili NiTi a memoria di forma, che hanno subito differenti trattamenti termomeccanici. Le principali proprietà microstrutturali di questi campioni possono essere riassunto come segue:
• Morfologia del grano.
Sono state documentate due principali generi di morfologie dei grani. In tutti i campioni ricotti ed educati sono stati osservati grani equiassici. Questo indica che i trattamenti di ricottura sono in grado di eliminare gli effetti dell'incrudimento accumulato durante il processo di trafilatura. Inoltre, come atteso, tutte le procedure di educazione che sono state adottate sui fili ricotti, non hanno modificato la microstruttura dei loro grani.
Anche campioni incruditi hanno mostrato grani equiassici (vedi filo B



▲ Fig. 26 ***Filo A-educato procedura 1: grana equiassica osservata vicino al precipitato di Ti3Ni2 documentato in Fig. 25.***
Wire A-Training 1. Equiaxed grain morphology observed in the neighborhood of the Ti3Ni2 precipitate documented in figure 25.



▲ Fig. 27 ***Filo A-educato procedura 1: veduta generale della grana equiassica.***
Wire A-Training 1. General view of the equiaxed grain morphology of this alloy material.

incrudito), a meno che la riduzione finale in trafila non sia stata condotta dopo un trattamento di ricottura più blando (vedi filo C incrudito). In questo caso sono visibili grani allungati.

• Effetti dell'educazione.

In tutti I campioni educati una proprietà microstrutturale comune è la presenza di dislocazioni nelle regioni di bordo grano. Dislocazioni sono anche state occasionalmente osservate sotto forma di sottodomini nei grani cristallini. Come detto, la morfologia del grano non risulta modificata dal processo di educazione. Tuttavia, sembrano emergere alcune relazioni tra la procedura di educazione e l'orientazione preferenziale di geminati in grani adiacenti.

• Composizione delle fasi.

In tutti i campioni gli spettri di diffrazione elettronica rilevano la coesistenza dei due polimorfi di NiTi: austenite e martensite. La presenza di una miscela delle due fasi è in perfetto accordo con i risultati delle misure DSC e con il fatto che i campioni, sia nella fase preparativa alla misura TEM, sia durante le osservazioni microscopiche, sono stati mantenuti in un intervallo di temperatura intorno a quella ambiente.

Inclusioni di alter fasi sono state osservate in tutti i campioni considerati nel presente studio. Titanio puro e numerosi composti intermetallici sono stati identificati sulla base dei dati cristallografici e chimici. Gli spettri di diffrazione elettronica in area selezionata accoppiati all'analisi EDXS hanno fornito chiare indicazioni sulla tipologia delle inclusioni osservate. Grazie a questo approccio è stato possibile raffinare la struttura cristallografica del composto di non-equilibrio Ti_3Ni_2. Le caratteristiche microstrutturali di queste inclusioni e la loro presenza in tutti i campioni, senza riguardo alla loro storia termo-meccanica, è indice forte della loro generazione nei lingotti originali e, come tali, possono essere considerati veri e propri difetti fusori.

BIBLIOGRAFIA

[1] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, London (1990).

[2] R.R. Ionaitis, Directly acting pipeline SM devices for nuclear power plants, Mat. Sci. For., 327-328, 51 (2000).

[3] X. Zhang, J. Nie, G. Hou, Development of anti-loosening nuts using shape memory alloys, Mat. Sci. For., 327-328, 35 (2000).

[4] D. Mantovani, Shape memory alloys: properties and biomedical applications, JOM, 52(10) 36 (2000).

[5] Y. Adachi, S. Unjoh, M. Kondoh, Development of a shape memory alloy damper for intelligent bridge systems, Mat. Sci. For., 327-328, 31 (2000).

[6] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma, Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, Met. Trans. A, 17A, 1505 (1986).

[7] D. Treppmann, E. Hornbogen, D. Wurzel, The effect of combined recrystallization and precipitation processes on the functional and structural properties in NiTi alloys, J. de Physique IV, 5, C8-689 (1995).

[8] H.C. Lin, S.K. Wu, T.S. Chou, H.P. Kao, The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy, Acta Met. Mat., 39, 2069 (1991).

[9] Y. Liu, D. Favier, Stabilisation of martensite due to shear deformation via variant reorentation in polycrystalline NiTi, Acta Mat., 48, 3489 (2000).

[10] B. Strnadel, S. Ohashi, H. Ohtsuka, S. Miyazaki, T. Ishihara, Effect of mechanical cycling on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu alloys, Mat. Sci. Eng., A203, 187 (1995).

[11] Z. Xie, Y. Liu, J. Van Humbeeck, Microstructure of the NiTi shape memory alloy due to tension-compression cyclic deformation, Acta Mat., 46 1989 (1995).

[12] S.Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of NiTi alloys, Acta Met., 34, 2045 (1986).

[13] Y. Liu, Detwinning process and its anisotropy in shape memory alloys, Smart Materials Proceedings, 4234, 82 (2001).

[14] JL Lábár: "Consistent indexing of a (set of) SAED pattern(s) with the ProcessDiffraction program", Ultramicroscopy, 103 (2005) 237-249

ABSTRACT

EFFECT OF THERMOMECHANICAL TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURE OF NITI WIRES: A TEM STUDY

Keywords: thermo-mechanical treatments, shape memory alloy, NiTi Wires, transmission electron microscopy

A long sequence of thermo-mechanical treatments are required to manufacture NiTi shape memory alloy (SMA) components starting from NiTi shape memory alloy ingots. It is well known that cold-working, drawing and annealing can strongly affect the shape and texture of NiTi grains, changing dislocation and grain boundary concentrations, inducing martensite twinning and the precipitation of several compounds. Functional properties of the NiTi SMA components descend from the actual NiTi microstructure. In the present paper the effects of thermo-mechanical treatments on the microstructure of some NiTi wires have been investigated at different processing and training steps by transmission electron microscopy (TEM). Information on the microstructural and crystallographic changes associated to different processing routes may help to improve material performances, in view of its application in actuators and smart devices.

Three NiTi wires based on the Ni-51Ti at.% composition have been drawn to a final diameter of 0.5 mm. In Table 1 the process parameters changed for the preparation of the samples are listed. At the end of the drawing process annealing treatments were conducted on all samples before any further training procedure. For confidentiality reasons no details of the training procedures will be given in the present paper. The different training procedures will be only codenamed as training 1, training 2 and training 3. The trained wires were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), using a 200PC NETSCH, and by Thermal Cycling under Constant Load test (200 MPa) in a climatic chamber. In this way, all transition temperatures, transformation enthalpies and the strain for free and constrained recovery of the samples has been evaluated. All relevant results of the above tests are listed in Table 2. TEM samples were prepared starting from pieces of wires mechanically flattened so to have two plan and parallel faces. These pieces were metallographically thinned and polished down to 100 μm thickness and 1 μm surface finishing respectively. For the final thinning, 3 mm length segments were cut and glued onto molybdenum holey grids and ion-milled using argon ions in a Gatan DuoMill. Samples were observed using a TEM Philips 400T operated at 120 kV and equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDXS). Both bright field (BF) and dark field (DF) images were acquired. Selected area electron diffraction (SAED) patterns and chemical EDXS microanalyses of the investigated areas were acquired during TEM observations. Experimental results will be here below summarized.

Wire C

Wire C has been observed in the as-drawn, cold-worked (CW), condition and its microstructure are displayed by the TEM BF micrograph in Figure 1. Elongated grains can be observed all through the specimen and can be taken as the main microstructural feature of this material. This is compatible with the drawing process that has been conducted on this wire. As to phase composition, in agreement with the DSC results, the SAED pattern in Figure 2 shows the presence of both martensite and austenite reflections. In Figure 4 portions of dislocations lines, mainly localized along grain boundaries, have been also observed. These defects are obvious consequences of the drawing

processes. The higher concentration of dislocations that has been observed in the grain boundary regions suggests that plastic deformation mechanisms inside the grains are mostly assisted by other defects, like twins, as those imaged in Figure 5. The twins display slightly bent contours, due to the deformation introduced in the late steps of cold drawing. Another microstructural issue emerging from the observations of all samples is the presence of several kinds of inclusions. Most probably, these defects have formed during alloy processing. Figure 6 shows a micrometric inclusion of nearly pure titanium. EDXS analyses indicate that titanium concentration in the inclusion is certainly above 97%. The corresponding SAED pattern (in the inset) can be indexed according to the hcp structure of alpha titanium, as concerns the most intense diffraction spots, with the hexagonal symmetry. Austenite grains are localized at the border of titanium inclusion and display an equiaxed morphology (Figure 7), that is rather different from what has been observed in the rest of the sample (see for instance Figure 1). Two possible reasons may have caused such different microstructure. One is the dynamic recovery and, mainly, recrystallization that the concentration of stress and, thereby, strain in the neighborhood of the inclusion may have triggered during the drawing process of the alloy. A second reason, definitely more likely, of the equiaxed austenitic grains can be retrieved in a less efficient drawing of the alloy close to the titanium inclusion, that has by passed the stress fields applied to the wire. Irrespective of the actual reason for the observed morphology, it can be concluded that this sort of inclusions introduces unwanted, microstructural features in the NiTi wire that may locally change its functional properties.

A further state in which the wire C has been observed is after annealing treatments aiming at a full recovery of the cold-working effects. The resulting grain morphology is displayed in Figure 9, in which the relevant electron diffraction pattern is also displayed. The pattern confirms the presence of both martensite and austenite. The grains are equiaxed with a few line defects, mainly localized in the grain boundary region. In Figure 10 are displayed the twinned structures that can be observed within the grains. Twins are randomly oriented and in some of them substructures are visible. These microstructural features can be referred to further variants of martensite that would form on cooling the austenite down, below the martensitic transformation range, in view of the different degree of symmetry of the two phases. Moreover, as compared to the cold-worked condition (see Figure 5), twin boundary appear to be straight and without any deformation morphology. In this sample too some inclusions have been occasionally observed. In addition to those previously documented, another kind of such defects has been spotted in this sample. Figure 12 displays a thick grain, appearing as a mostly dark, as too thick, feature on the left side of the field of view. For the identification of this inclusion we relied on the crystallographic parameters and with the help of the compositional data obtained from the EDXS analyses. The inclusion displayed in Figure 12 has been identified as the Ti3Ni2 intermetallic.

To complete the picture of the microstructural conditions resulting from the thermomechanical treatments imparted to the C-wire, data referring to the state achieved after what has been codenamed training 1 are presented. Figure 13 displays the microstructure of this sample through BF and DF images of the alloy grains. Crystalline grains retain the equiaxed morphology attained after the annealing treatment. The observed twin structures still display a rather random orientation distribution, although occasional twin alignment in separate grains has been also detected (Figure 14).

Wire B

The cold-worked condition of this sample is rather different from the analogous condition in the former wire. As displayed by Figure 15, no elongated grains are present after cold-drawing of this wire. This significantly different microstructure, as compared to the cold-worked microstructure of the C-wire (see Figure 1), is compatible with the different temperatures used for the two wires in the annealing treatments that preceded the final reduction, that was comparable for the two specimens. Indeed, in the case of the B-wire a much higher temperature has been used, that has been sufficient to fully recover the microstructure of the wire achieved after the early reduction stages. This was not the case for the C-wire that therefore displays a more textured structure at the end of the drawing process. The diffraction pattern in Figure 15 confirms the presence of the two NiTi phases (austenite-martensite) in the alloy. Inside the twins in Figure 15, sub-structures are visible. Similar structures can be identified as self-accommodating twins, that, as reported in [8, 11], would form under the effect of mechanical stress under particular temperature conditions. Although not so evident as in the C materials, still the effects of cold-working can be observed in the wire-B microstructure. In Figure 16 a dislocation pile-up at a grain boundary is arrowed. The local bending of a set of twins is also displayed, due to the cold-drawing process. In this respect, some microstructural affinity of the present alloy to C-wire (see Figure 5) can be envisaged.

The annealed, after cold-working, microstructure (Figure 17) of the B-wire displays equiaxed grains, possibly finer but, apart from this, not dissimilar from the grains observed in the annealed C-wire. We have detected the presence of a novel precipitate, not mentioned in the equilibrium phase diagram, although this is one of the non-equilibrium structures that are reported to be present in NiTi alloys. We refer the reader to the Figure 18, where a Ti3Ni4 precipitate is visible at the center of the image. The electron diffraction pattern in the inset corresponds to the [347] zone axis.

For the B-wire three different training procedures have been designed and conducted on annealed wires. Figure 19 shows the grain morphology of the specimen trained according to type 1 training. The grains are equiaxed and the twins display self-accommodating substructures. A few dislocations are visible, mostly concentrated in grain boundary regions. Training 3 results in a grain and twin configuration similar to training 1. The wire trained according to procedure 2 (Figure 22) displays a similar grain structure. Rather different is the situation as concerns dislocation structures. In fact, these line defects appear not only along grain boundaries but also form cells and domains within grains. These structures would certainly influence twin movements during thermal cycling. An interesting feature has been observed in the training 2 sample, as shown by Figure 23. On the upper left side of the

image a sequence of grains (framed portion of the TEM image), whose twins appear clearly aligned along a common direction, is visible. This aspect is most probably determined by the training procedure and would agree with a more intensively strained structure of the trained alloy, as TEM data commented above (see Figure 22) seem to indicate.

Wire A

Another defect is displayed in Figure 25 with the relevant diffraction pattern. It has been observed in the A wire, analyzed after training 1. Actually, as specified at the beginning of the present article, this is the only condition in which this material has been observed. The grain structure of the alloy, close to the interface with the above precipitate (Figure 26) and in the rest of the alloy (Figure 27) is clearly equiaxed and not that different from the microstructure observed in the C alloy after this same training (see Figure 13). Dislocations appear localized mostly along grain boundaries and no twin alignments from grain to grain (see Figure 23) has been observed.

This study has shown the TEM capabilities in the investigation of the microstructure of differently trained NiTi wires. The main microstructures features in these samples can be summarized as follows:

- *Grain morphology.*

Two main types of grain morphology have been documented. In all annealed and trained samples equiaxed grains have been observed. This indicates that annealing treatments are capable to eliminate any effect of cold drawing. Moreover, as expected, all the training procedures that have been adopted and carried out on annealed wires, have shown not to change their grain microstructure. Cold worked samples will also display equiaxed grains unless the final reduction has been carried out after too a mild annealing treatment (see sample C - cold worked state) in this case elongated grains are visible.

- *Training effects.*

In all trained samples a common microstructural feature is the presence of dislocations in the grain boundary regions. Dislocations have been also occasionally observed within crystalline grains, to form sub-domains and cells. As said, grain morphology is not modified by the training procedure. However, some orientation relationships is established by the training procedures among twins of adjacent grains.

- *Phase composition.*

In all samples both polymorphs of NiTi: austenite and martensite have been detected from electron diffraction patterns. The presence of the mixture of the two phases is in agreement with the DSC results. Inclusions of other phases have been observed in all samples that have been considered for the present study. Pure titanium and several intermetallic phases have been identified on the basis of crystallographic and chemical data. Selected area electron diffraction patterns in association with energy dispersive x-ray spectra have afforded clear indications on the type of the observed second phase inclusions. Thanks to this approach it has been possible to refine the crystal structure of the non-equilibrium structure Ti3Ni2.