

Microstruttura e comportamento dinamico-meccanico di fogli porosi di NiTi sinterizzati da polveri pre-alligate

A. Coda, A. Gallitognotta, L. Fumagalli, M. Bertoldi

Le leghe SMA porose rappresentano un'attiva area di ricerca per le applicazioni medicali grazie alla loro buona biointegrabilità e alla struttura simile a quella delle ossa umane. La metallurgia delle polveri, d'altra parte, è una promettente tecnologia per la produzione di componenti a forma semi-finita in lega NiTi. In questa memoria, polveri pre-alligate di NiTi sono state usate per la preparazione di fogli porosi sinterizzati con buone proprietà a memoria di forma. Una caratterizzazione chimico-fisica preliminare è stata condotta sulle polveri di NiTi usando le comuni tecniche analitiche. Una adeguata comprensione delle proprietà microstrutturali e funzionali delle polveri tal quali è il necessario punto di partenza per la messa a punto del processo di sinterizzazione. Le caratteristiche chimiche e microstrutturali dei campioni sinterizzati sono state indagate mediante analisi chimica, microscopia elettronica a scansione (SEM) e calorimetria differenziale (DSC). Gli effetti della composizione e dei parametri di sinterizzazione sul comportamento a memoria di forma e superelastico sono stati investigati mediante analisi dinamico-meccanica (DMA). I dati DSC ottenuti mostrano come l'evoluzione della trasformazione martensitica sia molto complessa e fortemente dipendente da numerosi fattori, come il contenuto di impurezze nel materiale di partenza, la distribuzione granulometrica, l'omogeneità composizionale. I risultati DMA confermano la fattibilità di componenti porosi SMA in NiTi mediante il processo di sinterizzazione.

Parole chiave: leghe a memoria di forma, sinterizzazione, metallurgia delle polveri, caratterizzazione materiali, tecnologia

INTRODUZIONE

Il comune metodo per la preparazione di parti a memoria di forma in lega NiTi è condotto mediante fusione ad arco o ad induzione sotto vuoto con numerose rifusioni per raggiungere una omogeneità sufficiente. L'uso di un crogiolo di grafite può causare contaminazione di carbonio. La segregazione e la rapida crescita dei grani rappresentano un'ulteriore complicazione dei processi di solidificazione che può portare ad un deterioramento delle proprietà meccaniche. Dopo le comuni lavorazioni termomeccaniche, la forma finita è data mediante trafilatura, taglio laser o foratura. Tuttavia, il crescente indurimento e la pseudo elasticità rende le leghe NiTi piuttosto difficili da lavorare meccanicamente. Gli utensili da taglio mostrano tipicamente un elevato stato di usura. La perdita di materiale rappresenta poi un importante costo. La metallurgia delle polveri (PM) rappresenta un settore tecnologico promettente per superare questi problemi. Molti lavori sono stati focalizzati su sintesi per combustione, anche chiamata sintesi ad alta temperatura auto-propagante (SHS), per la produzione di componenti finiti di NiTi [1-5]. Grandi cambiamenti dimensionali e bassa densità d'impacchettamento dopo la sinterizzazione rappresentano i due svantaggi principali a cui andrebbe posto rimedio.

La sinterizzazione fissativa è stata proposta come mezzo per la riduzione dei cambiamenti dimensionali di oggetti sinterizzati in NiTi. L'utilizzo di nano particelle ultra pure ad alta cristallinità

ottenute mediante alligazione meccanica e sintesi per combustione (MA-CS), genera materiale ad alta area superficiale, adatto per avere migliori caratteristiche osteogeniche [6].

Anche le leghe NiTi porose hanno attratto molte attenzioni. Esse sono usualmente utilizzate per impianti ossei, grazie alla loro struttura porosa, alle buone proprietà meccaniche e alla loro biocompatibilità [7]. Inoltre, grazie a benefici ulteriori comuni ai metalli porosi o alle schiume, come la bassa densità, l'alta area superficiale e la permeabilità, sono state proposte in numerose altre applicazioni, come assorbitori di energia [8] e attuatori leggeri [9]. La tecnologia SHS [10], la metallurgia da polveri pre-alligate [11] e da polveri di elementi puri (EPM) [12] rappresentano i tre metodi più comuni per la produzione di elementi porosi SMA.

Scopo di questa memoria è quello di presentare uno studio sulla preparazione di fogli porosi in lega NiTi sinterizzati da polveri pre-alligate. Mediante analisi dinamico-meccanica (DMA) saranno indagati e discussi alcuni aspetti riguardanti le proprietà microstrutturali e funzionali, e l'effetto della composizione e dei parametri di processo sul comportamento a memoria di forma.

SPERIMENTAZIONE

La campagna sperimentale è stata condotta partendo da polveri pre-alligate di NiTi 55.5 (lotto 30484) e 56 wt.% di Ni (lotto 30483), in accordo con quanto riportato in Tabella 1. Le polveri sono state sistemate in un crogiolo di grafite e sinterizzate sotto vuoto a differenti temperature e tempi. Le concentrazioni di carbonio e ossigeno sono state misurate mediante analizzatori LECO, usando il metodo di assorbimento infrarosso dopo com-

A. Coda, A. Gallitognotta, L. Fumagalli, M. Bertoldi
SAES Getters S.p.A. - 20020 Lainate (MI) - ITALY

Campione	Composizione (Ni wt.%)	Parametri di Sinterizzazione	
		Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	56,0	1200	2
2		1200	4
3		1250	2
4		1250	4
5	55,5	1200	2
6		1200	4

TAB. 1
Sommario della sperimentazione.
Experimental campaign summary.

bustione. La morfologia dei campioni sinterizzati è stata indagata mediante un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) Supra 55VP Zeiss equipaggiato con una sonda Oxford a raggi X (EDS) per la micro-analisi elementare.

Gli spettri di diffrazione a raggi X (XRPD) sono stati ottenuti mediante un diffrattometro a Rigaku Geigerflex con tipica geometria orizzontale $\theta - 2\theta$ Bragg-Brentano, equipaggiato con un bersaglio di Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) per la generazione dei raggi X. I dati sono stati raccolti a temperatura ambiente (25°C) con i seguenti parametri strumentali: U = 40 kV, I = 30 mA e un range 2θ compreso tra 10° e 90° con una velocità angolare di 0.01°/sec.

L'intervallo delle temperature di trasformazione (TTR) è stato investigato mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC). Le analisi sono state condotte in accordo al metodo standard ASTM F2004-05. L'analisi dinamico-meccanica (DMA) è stata condotta con una tipica prova di flessione a tre punti, fissando un carico statico costante di 25N, una velocità di riscaldamento di 1°C/min ed una frequenza di 10 Hz. Prove di isteresi sono anche state condotte variando le condizioni di carico.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione delle polveri pre-alligate

Le micrografie FESEM con elettroni secondari (SE) delle polveri di NiTi pre-alligate sono mostrate in Fig.1a e 1b. Come si può osservare, le particelle hanno una morfologia sferica. Questa particolare morfologia è tipica dei materiali ottenuti attraverso un processo di atomizzazione con gas. E', infatti, noto che questa tecnologia è largamente utilizzata per la preparazione di polveri fini, soprattutto per quei materiali molto duri (come l'intermetallico NiTi) da macinare attraverso le tecniche tradizionali.

Gli spettri di diffrazione sono riportati nella stessa figura. Il cam-

pione NiTi 55,5 mostra i picchi cristallografici della lega NiTi policristallina, sia con reticolo monoclino B19' che cubico B2. Questo sta ad indicare che a temperatura ambiente la fase austenitica e martensitica coesistono. Nel campione NiTi 56, invece, è stato rilevato solo il reticolo cubico B2, confermando la presenza della sola fase austenitica nella polvere di partenza.

I risultati delle misure DSC sulle polveri di partenza sono riportati in Fig. 2. Per la polvere NiTi 55,5, si può osservare una trasformazione a stadio singolo sia in fase di riscaldamento che di raffreddamento. I picchi rilevati sono abbastanza larghi e leggermente asimmetrici.

Al crescere del contenuto di Ni, la trasformazione passa da stadio singolo a trasformazione a stadio multiplo. Risultati simili sono stati riportati recentemente da Bansiddhi and Dunand [13] che hanno caratterizzato polveri di NiTi mediante DSC. Le polveri considerate in questo lavoro sono state ottenute mediante un processo molto rapido e, dunque, lo stato del materiale risultante è decisamente lontano dall'essere all'equilibrio termodinamico. I processi di decomposizione o le tensioni residue generate dal processo possono influenzare fortemente il comportamento della trasformazione martensitica. Inoltre, una più o meno stretta distribuzione granulometrica delle particelle di polvere può generare disomogeneità composizionali locali, responsabili in qualche modo della trasformazione a stadi multipli o dell'allargamento dei picchi. Un'altra possibile spiegazione di tale comportamento potrebbe essere dovuto al differente grado di ossidazione delle particelle metalliche che può influenzare la velocità di trasferimento di calore durante l'analisi DSC.

E' ben noto che più la polvere è fine e più è marcata la reattività superficiale delle particelle, per esempio verso l'ossigeno. Dunque, ci si può aspettare un contenuto di ossigeno più elevato nella frazione granulometrica delle particelle più piccole. Per verificare questo, le polveri sono state divise in cinque frazioni me-

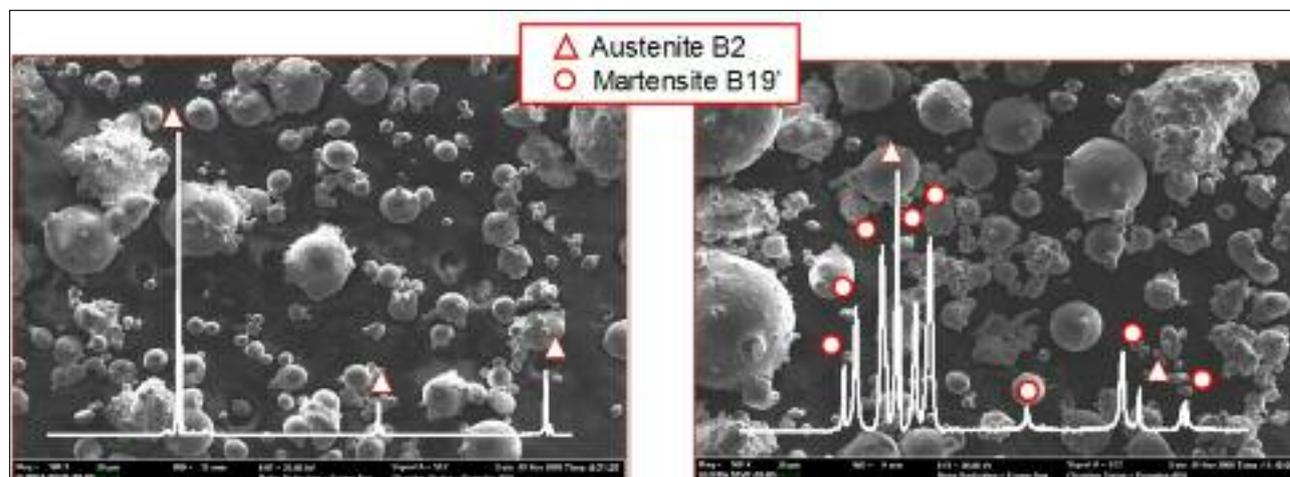


FIG. 1 *Micrografie FESEM (SE) e XRPD delle polveri NiTi pre-alligate. a) NiTi 56. b) NiTi 55,5.*

Secondary electrons (SE) FESEM micrographs and XRPD of the as-received NiTi powders.

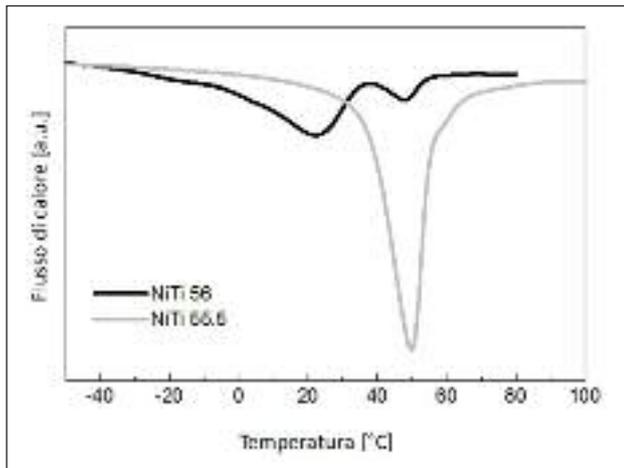


FIG. 2 DSC (riscaldamento) delle polveri NiTi pre-alligate.
DSC (heating ramp) of the as-received NiTi powders.

dante setacciatura.

Il contenuto di ossigeno e le misure DSC associate sono state condotte sulle frazioni granulometriche più alta (>90 µm) e più bassa (<30 µm). Come atteso (vedi Tabella 2), per entrambe le composizioni, la frazione di polvere sotto i 30 µm mostra un contenuto di ossigeno più alto.

In Fig. 3 sono riportate le DSC condotte sulle frazioni granulometriche selezionate. Nella frazione fine del campione NiTi 56 (a sinistra) si osserva chiaramente uno spostamento a sinistra (frecche verdi) delle temperature con un triplo picco di trasformazione. La posizione del picco a più alta temperatura (freccia nera) sembra indipendente dalla frazione granulometrica anche se si osserva un diverso calore di trasformazione associato a questo picco. Nella frazione più grossa si nota invece uno spostamento a temperature più alte con un doppio picco di trasformazione. La situazione appare diversa per il campione NiTi 55,5 (a destra). Infatti, il relativamente diverso contenuto di ossigeno non sembra influenzare il picco singolo di trasforma-

zione. La domanda a questo punto è se il diverso contenuto di ossigeno possa effettivamente giustificare da solo il diverso comportamento durante la trasformazione osservata nelle prove DSC, oppure occorra considerare altri fattori. È nostra opinione che lo spostamento osservato sia dovuto ad un duplice effetto: il contenuto di ossigeno e una locale disomogeneità composizionale delle polveri. Questo punto dovrà essere meglio chiarito da ulteriori esperimenti.

Caratterizzazione dei fogli porosi sinterizzati

La microstruttura dei campioni di polvere NiTi 56 sinterizzati a 1250°C per 2 e 4h è confrontata in Fig. 4. L'analisi EDS della matrice conferma una composizione quasi equiatomica della lega NiTi. Inoltre, è presente una fase secondaria con un rapporto Ni/Ti di circa 1:2. Questa fase, in grigio più scuro, può essere attribuita a Ti₂Ni o, meglio, a un intermetallico Ti₄Ni₂O_x. Purtroppo, questi due composti hanno lo stesso reticolo cristallografico e mostrano sovrapposizione dei picchi XRPD che non ne consente una distinzione chiara.

Dalle immagini si osserva una generale riduzione della porosità all'aumentare del tempo di sinterizzazione. In Fig. 5 sono riportate le micrografie SEM dei campioni sinterizzati a 1200°C per 4h da polveri di NiTi 56 e 55,5, rispettivamente. Come si può vedere, la riduzione della temperatura di sinterizzazione induce un aumento della porosità finale. In confronto al campione preparato dalla polvere NiTi 56 nelle stesse condizioni, il campione sinterizzato da NiTi 55,5 mostra una porosità inferiore. I campioni 1 e 5 sono risultati essere meccanicamente troppo fragili per essere analizzati.

Come già detto, in tutti i campioni è stata rilevata la fase secondaria. Sorprendentemente, le particelle di polvere più fine non mostrano la presenza di questa fase. Per il loro piccolo rapporto superficie/volume e il conseguente rapido trasferimento di calore, la velocità di raffreddamento durante il processo di consolidamento è probabilmente così veloce che la nucleazione e crescita di questa fase risulta soppressa. Al contrario, la frazione della fase secondaria sembra essere più alta nelle particelle più grandi. La spiegazione potrebbe risiedere nel fatto che, a tem-

TAB. 2
Contenuto di ossigeno vs. frazione granulometrica delle polveri NiTi.

Oxygen content vs. particle size fraction of NiTi powders.

Campione	Composizione (Ni wt.%)	Contenuto di O (ppm)	
		>90 µm	<30 µm
30483	56,0	590	980
30484	55,5	530	700

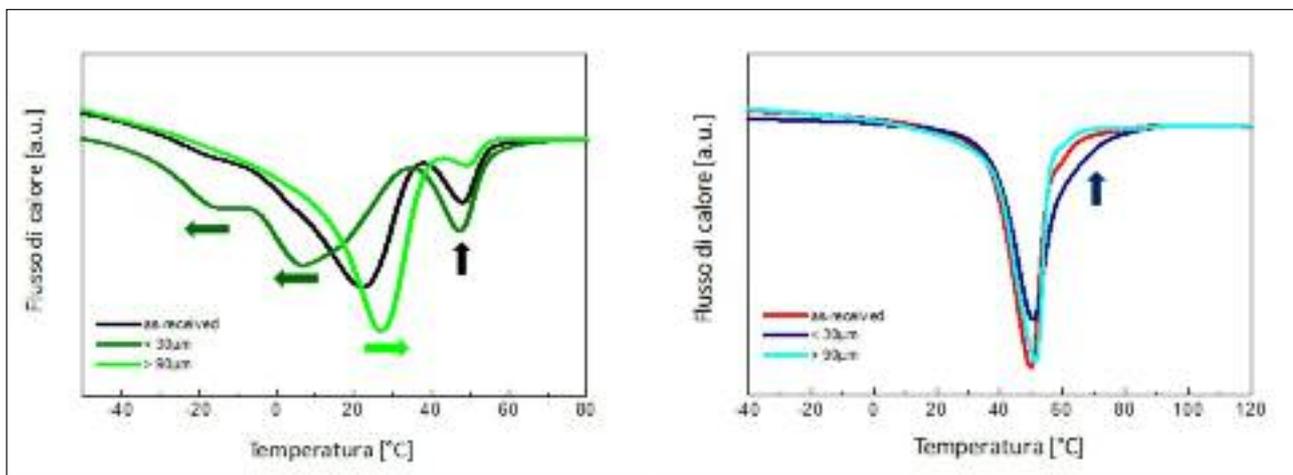


FIG. 3 DSC delle frazioni granulometriche selezionate. a) NiTi 56. b) NiTi 55,5.
DSC of the highest and lowest particle fractions of the as-received NiTi powders.

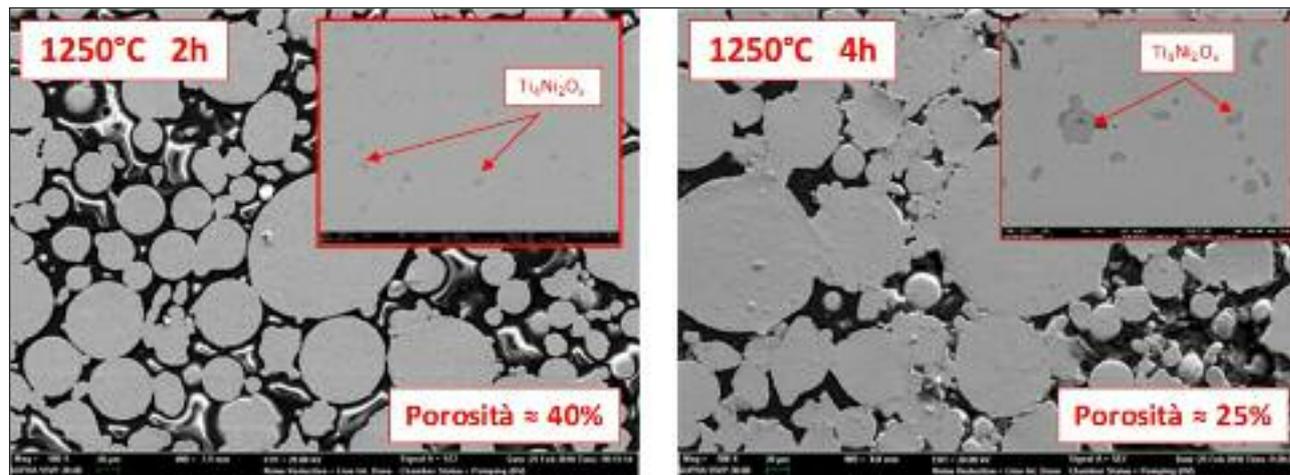


FIG. 4 Micrografie FESEM del campione NiTi 56 sinterizzato a 1250°C per 2h e 4h.
SEM micrographs of the sample NiTi 56 sintered at 1250°C for 2h and 4h.

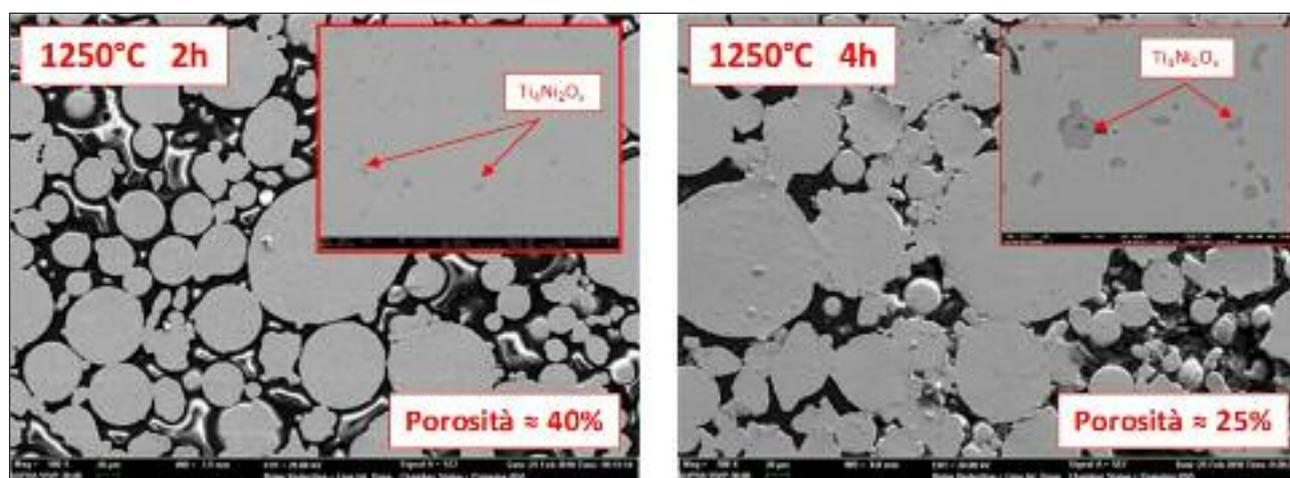


FIG. 5 Micrografie FESEM del campione NiTi 56 (a) e NiTi 55.5 (b) sinterizzato a 1200°C per 4h.
SEM micrographs of the sample NiTi 56 (left) and NiTi 55.5 (right) sintered at 1200°C for 4h.

perature così elevate, due meccanismi sono in competizione: la diffusione di ossigeno e il consolidamento (interdiffusione) tra le particelle metalliche. Nel nostro caso, l'assorbimento di ossigeno della polvere sembra essere più evidente a 1200°C che a 1250°C.

Infatti, le analisi chimiche mostrano un contenuto di ossigeno più elevato nei campioni sinterizzati a temperature più bassa. La scarsa capacità di sinterizzare da parte delle particelle di intermetallico NiTi è nota in letteratura. A 1200°C la cinetica di diffusione dell'ossigeno potrebbe essere favorita, mentre a 1250°C la sinterizzazione tra le particelle metalliche prende il sopravvento, prevenendo la diffusione dell'ossigeno dalla superficie al cuore del materiale, con il suo conseguente aumento nella polvere stessa.

Anche la morfologia dei fogli sinterizzati è stata investigata mediante FESEM. La sonda In-Lens è stata usata per apprezzare meglio l'interconnessione dei canali generati dal processo di sinterizzazione, mentre gli elettroni secondari (SE) hanno consentito di valutare la morfologia superficiale delle particelle di polvere sinterizzate. Dalle micrografie FESEM (non riportate qui per brevità) è stata misurata una dimensione dei pori nel range 100-300 μm.

Il contenuto di impurezze (C e O) e i risultati DSC delle polveri fresche e dei campioni sinterizzati sono riassunti in Tabella 3.

Come si può vedere, si è rilevato un generale aumento del contenuto di ossigeno dopo la sinterizzazione. I risultati sono in buon accordo con le osservazioni al SEM e sembrano confermare le ipotesi della competizione tra i due meccanismi di diffusione. Le misure DSC indicano che un aumento della temperatura e/o del tempo di processo porta ad un generale aumento delle temperature di trasformazione. A causa dei fenomeni diffusivi, sui campioni NiTi 56 sinterizzati a temperatura più alta (1250°C) la larga spalla presente sul picco principale della trasformazione austenitica (doppio picco) scompare, confermando una più omogenea distribuzione del Ni nella matrice NiTi all'aumentare della temperatura di sinterizzazione.

Lo spostamento dei picchi di trasformazione a temperature più alte è in generale associato alla riduzione del Ni nell'intermetallico per la formazione di precipitati ricchi di Ni nella regione dei bordi grano. Tuttavia, sono stati osservati ossidi complessi. Questi composti portano alla riduzione del contenuto di Ti nella matrice e dovrebbe dunque essere misurata una diminuzione del TTR. Infatti, il valore di ossigeno misurato dopo il processo di sinterizzazione può spiegare il generale spostamento dei picchi DSC dei campioni sinterizzati a temperatura più bassa rispetto alle polveri fresche.

Le analisi DMA sono state focalizzate sui campioni più promettenti. Le Figs. 6 e 7 mostrano l'andamento dello smorzamento

Campione	Composizione (Ni wt.%)	Analisi chimica		DSC (°C)			
		C (ppm)	O (ppm)	Mp I	Mp II	Ap I	Ap II
Tal quale		<100	620	-25	19	22	48
1	56,0	<100	960	-62	-29	-10	n.d.
2		<100	1130	-85	-4	0	n.d.
3		<100	730	n.d.	6	15	45
4		<100	810	n.d.	11	16	48
Tal quale		<100	650	n.d.	19	50	n.d.
5	55,5	<100	1220	n.d.	-16	21	n.d.
6		<100	990	n.d.	0	39	n.d.

TAB. 3 *Analisi chimica e risultati DSC delle polveri e dei campioni sinterizzati.*

Chemical analysis and DSC results of sintered samples.

tan e del modulo elastico del campione 4 durante il ciclaggio termico in differenti condizioni di carico. In tutti questi esperimenti la frequenza di 10 Hz è stata mantenuta costante. Durante la trasformazione di fase sono visibili picchi molto complessi. Il comportamento di questi picchi può essere molto complicato poiché essi dipendono dai parametri sperimentali quali la frequenza, la velocità di ciclaggio, come pure la composizione del campione e la sua storia termo-meccanica. Inoltre, le tensioni residue accumulate all'interno dei fogli durante il processo di sinterizzazione possono giocare un ruolo importante nel modi-

ficare l'andamento della trasformazione termoelastica.

Con carico di 0,5N, in riscaldamento sembra che un solo picco sia presente. A carichi più elevati si possono osservare almeno due picchi. Il primo è molto netto e compare prima della As. Il comportamento e la natura di questo picco devono essere chiariti. Potrebbe essere un'ulteriore indicazione della non-omogenea distribuzione del Ni all'interno della matrice oppure potrebbe essere dovuto alla presenza di ossidi. Il secondo picco è a temperatura più alta e corrisponde alla trasformazione di fase. Associato a questo picco si nota sempre una notevole di-

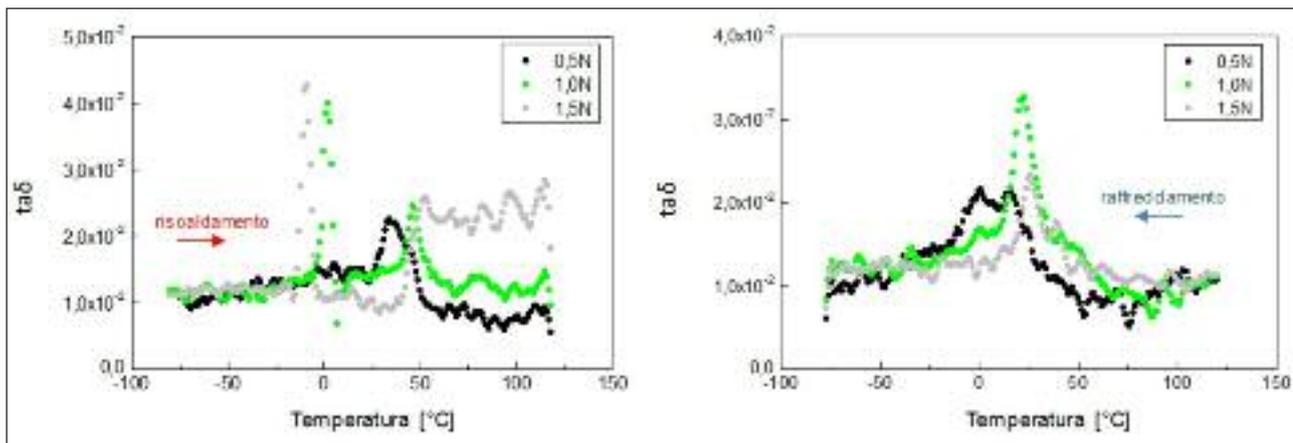


FIG. 6 *DMA tan δ durante il ciclaggio termico a carichi diversi del campione NiTi 56 sinterizzato a 1250°C per 4h.*

DMA tan δ behavior during thermal cycling of the sample NiTi 56 sintered at 1250°C for 4h under different loading conditions.

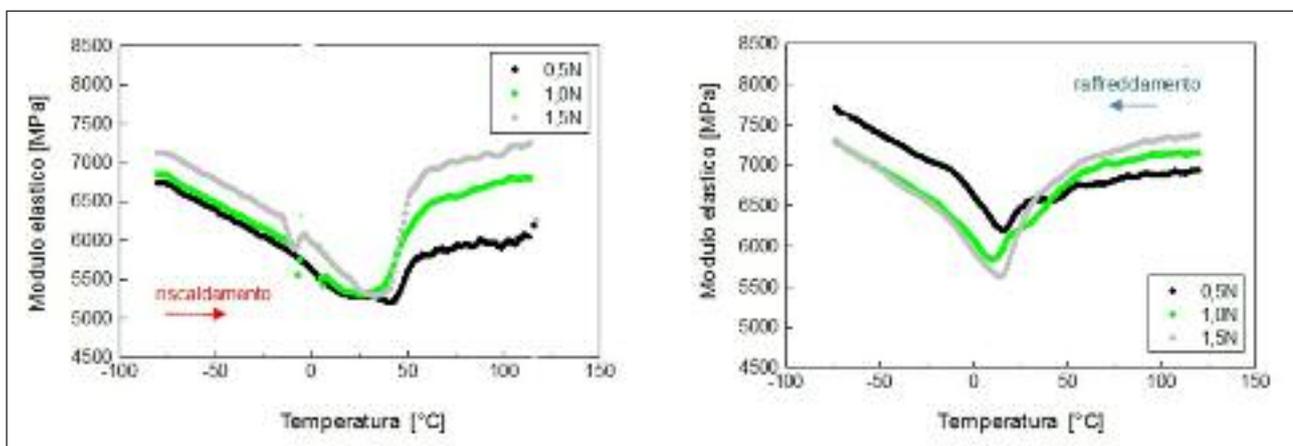


FIG. 7 *DMA modulo elastico durante il ciclaggio termico a carichi diversi del campione NiTi 56 sinterizzato a 1250°C per 4h.*

DMA elastic modulus during thermal cycling of the sample NiTi 56 sintered at 1250°C for 4h under different loading conditions.

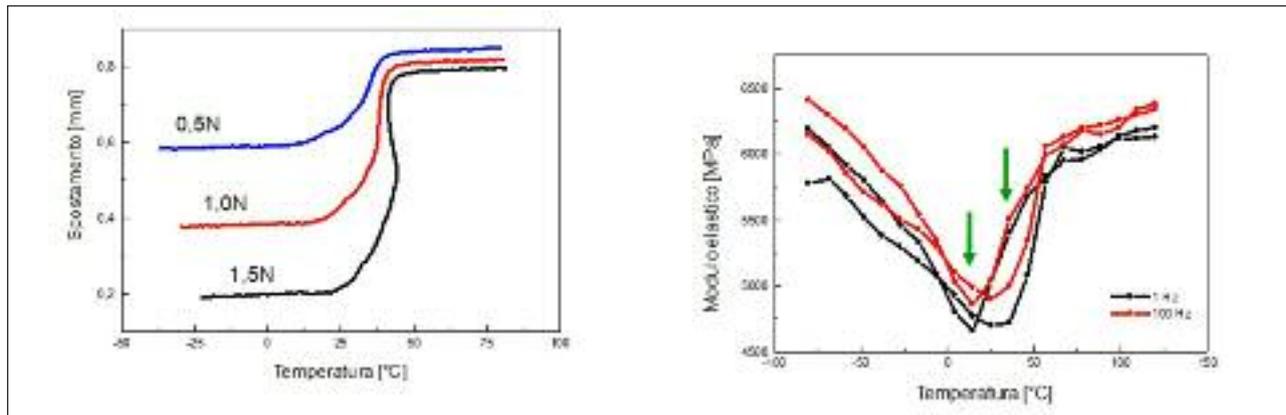


FIG. 8 *Campione 4: deformazione recuperata sotto diversi carichi (sinistra) e modulo elastico durante il ciclaggio a differenti frequenze (destra).*

Sample 4: recovery strain under different loading conditions (left) and elastic modulus during thermal cycling under different testing frequency (right).

minuzione del modulo elastico. Un piccolo spostamento dei picchi a più alte temperature è sempre visibile all'aumentare del carico applicato in prova. In raffreddamento si osserva solo un picco piuttosto largo. Anche in questo caso durante la trasformazione si rileva una diminuzione del modulo.

In Fig. 8 (sinistra) sono riportate le corrispondenti curve di isteresi per i carichi costanti applicati a flessione di 0,5, 1,0 e 1,5N. Il grafico mostra che la deformazione a flessione recuperata al crescere della temperatura. Sono chiaramente visibili le temperature di As e Af che tendono a spostarsi a temperature più elevate all'aumentare del carico esercitato durante la prova, come atteso dalla relazione di Clausius-Clapeyron. La deformazione recuperata durante la trasformazione segue lo stesso andamento.

Allo scopo di indagare l'eventuale effetto della frequenza di lavoro sulla trasformazione termoelastica, è stato condotto una serie specifica di esperimenti fissando il carico di flessione (1,5N) e sottoponendo il campione a ciclaggio termico con differenti frequenze (tra 1 e 100 Hz). I risultati sono riportati in Fig. 8 (destra) per le due frequenze estreme. Come si può osservare, almeno fino a 100 Hz, la frequenza non sembra influenzare la trasformazione termoelastica del materiale sinterizzato.

CONCLUSIONI

Scopo di questa memoria è stato quello di presentare alcuni interessanti risultati ottenuti usando le tecnologie della metallurgia delle polveri per realizzare componenti a memoria di forma o superelastici in lega NiTi. Si è riportata la preparazione di fogli porosi in Nitinol sinterizzati a partire da polveri pre-alligate. I materiali sono stati caratterizzati sia dal punto di vista microstrutturale che funzionale. I dati raccolti suggeriscono che l'evoluzione della trasformazione martensitica seguita con le misure DSC può essere molto complessa, dipendendo da numerosi fattori quali la composizione di partenza, in contenuto di impurezze, la distribuzione granulometrica, l'omogeneità delle polveri pre-alligate. Un controllo accurato dei diversi stadi di processo è necessario per assicurare buone e affidabili proprietà funzionali e una sufficiente qualità del componente finito.

I parametri di processo influenzano le temperature di trasformazione, la microstruttura e le proprietà meccaniche dei campioni porosi. In particolare:

- L'aumento della temperatura e/o del tempo sposta le TTR a temperature più elevate.
- Il contenuto di ossigeno cresce in funzione della temperatura e del tempo di sinterizzazione.
- L'aumento del contenuto di ossigeno abbassa le TTR dei campioni sinterizzati.
- La porosità si riduce all'aumentare della temperatura e del tempo di processo.
- La dimensione dei pori cade nel range 100-300 μm .

I risultati DMA confermano la fattibilità di componenti sinterizzati porosi in lega NiTi con buone caratteristiche a memoria di forma. Ulteriori esperimenti dovranno essere condotti per capire meglio il comportamento di fogli sinterizzati in differenti condizioni operative e per indagare l'effetto della dimensione dei pori, della loro forma e distribuzione sulla resistenza a fatica del materiale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B.Y. Tay et al., Journal of Materials Processing Technology, 202 (2008), 359-364.
- [2] J. Mentz et al., SMST-2004 Proceedings, (2004), 489-494.
- [3] L. Krone et al., SMST-2004 Proceedings, (2004), 495-500.
- [4] J. Mentz et al., Materials Science and Engineering A, 491, (2008), 270-278.
- [5] H.X. Zheng et al., Journal of Alloys and Compounds, 463, (2008), 250-256.
- [6] D.A. Porter, K.E. Easterling, London: Chapman and Hall. (1997), reprinted 2nd ed.
- [7] V.I. Itin et al., Mater. Charact., 32, (1994), 179-187.
- [8] Y. Zhao et al., Int. J. Solid Struct., 43, (2006), 2497-2512.
- [9] M.A. Qidwai et al., Int. J. Solid Struct., 38, (2001), 8653-8671.
- [10] C.L. Chu et al., Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 7, (1997), 84-87.
- [11] M. Igharo, J.V. Wood, Powder Metall., 29, (1986), 37-41.
- [12] S.M. Green, D.M. Grant, N.R. Kelly, Powder Metall., 40, (1997), 43-47.
- [13] A. Bansiddhi, D.C. Dunand, Intermetallics, 15 (2007), 1612-1622.

Abstract

Microstructure and Dynamo-Mechanical Behavior of NiTi Sintered-Porous Sheets from Pre-Alloyed Powders

Keywords: Shape memory alloys, Sintering, Powder metallurgy, Material characterization, Technologies

The common way to produce parts from NiTi shape memory alloys is preparing the alloy by arc or induction melting with several re-melts to reach a sufficient homogeneity. The use of graphite crucible can cause carbon contamination. After cold and/or warm working with annealing steps, final shaping is done by drawing, cutting, and drilling. But high work hardening and pseudoelasticity make NiTi alloys difficult to machine. High wear of cutting tools is observed. The material loss is also an expense factor.

Powder Metallurgical (PM) methods are promising ways to overcome these problems. Many investigations have focused on combustion synthesis (CS) also called self-propagating high temperature synthesis (SHS) or powder metallurgy for production of bulk NiTi phase [1-3]. Considerable attentions have also been attracted on the porous NiTi SMA. The porous NiTi SMA was usually used for hard tissue implants because of its porous structure, good mechanical properties and biocompatibility [4]. SHS, pre-alloy powder metallurgy, and element powder metallurgy (EPM) [5] were the three popular methods to produce porous NiTi SMA. Aim of this paper is to present a study on the preparation by sintering of NiTi porous sheets from the characterized NiTi pre-alloyed powders. A better understanding about the microstructural and functional properties, the effects of composition and sintering parameters on shape memory and superelastic behavior were investigated by dynamo-mechanical analysis (DMA).

The experimental campaign has been carried out on NiTi 55.5 and 56 wt.% pre-alloyed powders according to Table I. The powder has been constrained in a graphite mould and sintered under vacuum at 1200°C and 1250°C for different times. Carbon and Oxygen concentrations were detected by LECO analyzers, using the combustion infrared absorption method. The samples morphology has been investigated by using an Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) equipped with an Oxford x-ray microprobe (EDS) for elemental micro-analysis. Transformation Temperatures Range (TTR) were investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The analysis was carried out in accordance to the standard practice ASTM F2004-05.

For Dynamo Mechanical Analysis (DMA) a static loading cell of 25N, an heating rate of 1°C/min and a frequency of 10 Hz were fixed. Common 3-points bending test and hysteresis test under different bending load conditions were performed (Table 1).

C and O content and DSC results for fresh and sintered powders are given in Table II.

For fresh NiTi 56 powder a flat peak was detected under cooling. This peak is identified as martensite. A separate, clear R-phase peak was also revealed. Since the martensitic transformation temperature is directly correlated with the Ni content of the NiTi phase, the less pronounced peak is considered to be an indication of a non-uniform Ni distribution within the starting powder. DSC measurements on the same powders after sieving at different grain sizes confirmed this hypothesis.

After sintering a general increase of the transformation temperatures was observed. Due to diffusion processes, for the austenitic transformation the wide shoulder present on the main peak decreases, confirming that a more homogeneous distribution of Ni in the NiTi phase occurs with increasing sintering temperature. The shift of the transformation peaks to higher temperatures in general is associated to the Ni reduction within the intermetallic due to the formation of Ni-rich precipitates at the grain boundaries region. However, Ti₂Ni or complex oxide have been detected. These compounds have the tendency to reduce Ti content within the matrix and a decreasing of TTR might be observed. In fact, the measured increasing of Oxygen content can explain the shift of some DSC peaks to lower temperatures.

The microstructures of the NiTi 56 powder sintered at 1250°C for 2h and 4h are compared in Fig. 1.

EDS analysis of the matrix gives a composition of near equiatomic NiTi. In addition to the NiTi phase, a secondary phase is present in the material with a Ni/Ti ratio of about 1:2. This larger dark grey phase can be attributed to Ti₂Ni or Ti₄Ni₂O_x. These two phases show overlapping XRPD peaks which do not allow a clear distinction. By increasing the sintering time, a general reduction of the porosity was observed.

From a mechanical point of view, the samples sintered at 1200°C appear to be more fragile. To obtain a good mechanical stability, sintering temperature had to be elevated at 1250°C, which is more than 0.95*T_{melt}. The high sintering temperature indicates a low sinterability of the intermetallic NiTi phase itself. Figure 2 shows tan δ cycling values of specimen 3 under different loading conditions. Several peaks are evident during the phase transformation. The behavior of these peaks is, however, very complicated since it depends on experimental parameters such as frequency, cycling rate, as well as composition and thermo-mechanical history of the samples. On heating it seems that only one peak appears. At least two peaks are observed on cooling. This could be a further indication of a non-uniform Ni distribution within the starting powder. A general shift to higher temperatures is visible by increasing the testing load. The stress-strain curves and the hysteresis curves under constant bending load of 0.5, 1.0, and 1.5N on sintered sheets will also be presented.

Aim of this paper was to present some interesting results obtained by using powder metallurgy technologies in order to realize NiTi shape memory or superelastic components.

The preparation of Nitinol sintered-porous sheets from pre-alloyed powders was reported. Both microstructural and functional properties of the sintered samples were characterized. The summary of data suggests that the evolution of DSC charts of NiTi sintered porous sheets may be very complex, depending on several factors, such as starting composition, impurity content, grain size distribution, homogeneity of the pre-alloyed powders. DMA results confirm the feasibility of NiTi sintered porous parts with sound shape memory properties. Further experiments have to be done in order to better understand the sintered sheets behavior under different working conditions.