

# I processi di aging e il loro impatto sulle proprietà del Nitinol superelastico

A. Cadelli, A. Coda

*Nel corso degli ultimi anni il crescente interesse riguardo ai processi di aging sul Nitinol ha portato i ricercatori a concentrarsi sulla precipitazione indotta di fasi secondarie e sull'effetto che esse possono avere sul comportamento termo-meccanico e sulla resistenza a fatica. Un trattamento di aging non sufficientemente intenso da indurre la precipitazione può comunque dar luogo a fenomeni secondari in grado di impattare in maniera significativa sulle osservabili di interesse. In questo lavoro sono stati analizzati gli effetti generati da una lieve ricottura secondaria sulle proprietà di fili superelastici in lega NiTi (Ø0.3mm, lega Ti-50.8Ni at.%). Sono stati studiati più di trenta differenti trattamenti termici, mediante i quali è stato possibile modulare le temperature di trasformazione osservando in particolare le variazioni delle trasformazioni  $M \leftrightarrow R$ ,  $R \leftrightarrow A$ , della loro spaziatura, dell'isteresi e della caratteristica superelastica. Una volta selezionati i campioni con proprietà ancora in accordo con i requisiti richiesti dal settore biomedico, ne è stata valutata la resistenza a fatica mediante il test di flessione rotante ed in seguito confrontata con le prestazioni di un materiale standard.*

**Parole chiave:** Biomateriali - Nanomateriali - Leghe a memoria di forma - Fatica - Precipitazione - Tratt. termici - Caratterizz. materiali - Valutazione materiali

## STATO DELL'ARTE

Negli ultimi anni, il crescente interesse nello studio dei fenomeni di aging sul Nitinol superelastico ha indotto i ricercatori a concentrarsi sull'effetto che le fasi secondarie possono avere sulle temperature di trasformazione (TdT), sul comportamento meccanico e sull'evoluzione microstrutturale. Dal 1986, quando M. Nishida e M. Wayman proposero il primo studio sui precipitati indotti da aging in una lega Ti-52at.%Ni [1], ulteriori passi avanti in questo campo di ricerca sono stati effettuati solo quando la tecnologia ha garantito la possibilità di indagare più approfonditamente il fenomeno. Per questa ragione, gli articoli scientifici più rilevanti sul tema sono da ricercarsi nell'ultima decade.

Tali lavori studiano la formazione e l'evoluzione di una fase intermetallica di recente osservazione, che nuclea in seguito ad un invecchiamento a 400-500°C [2] o, secondo altri, anche a temperature inferiori (250°C). Questa fase metastabile ( $Ti_3Ni_4$ ) ha un contenuto in Nichel intermedio tra le ben conosciute  $Ti_{11}Ni_{14}$  e  $Ti_2Ni_3$ . In una lega a basso contenuto di Nichel (<51at.%) essa precipita preferenzialmente a bordo grano o attorno a ossidi e carburi [3][4], mentre nelle leghe ad alto tenore di Nichel la formazione dei precipitati è più semplice ed omogenea [3]: caratterizzati da una forma lenticolare e da una dimensione nano-

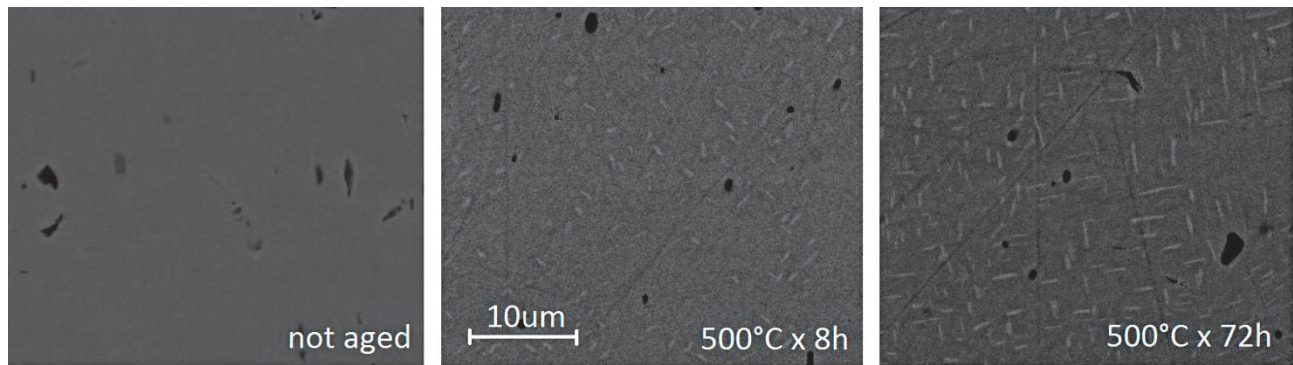
metrica, i precipitati tendono ad accrescersi in dimensione (fig. 1), perdendo coerenza con la matrice all'aumentare dell'intensità dell'aging [5]. Le analisi cristallografiche riportate in parecchi studi confermano una struttura romboedrica ( $a=0.670nm$ ,  $\alpha=113.9^\circ$ ) [4][6][7].

Durante le prime fasi dell'aging del NiTi superelastico, la nucleazione della fase  $Ti_3Ni_4$  genera dei campi di stress localizzati attorno ai precipitati [8][9][10], inducendo così un particolare meccanismo di indurimento per precipitazione ("aumento della resistenza verso la mobilità delle interfasi", H. Sheitoglu, 2008 [5]), che ha come effetto principale quello di modificare le proprietà superelastiche e le temperature di trasformazione. L'influenza del trattamento termico è funzione dei parametri di invecchiamento (tempo, temperatura) e del tenore di Nichel nel materiale [1]. Quando la crescita dei precipitati di  $Ti_3Ni_4$  diviene massiccia ed omogenea, si manifesta sempre più un altro effetto: a causa della perdita di Nichel nella matrice, la composizione di quest'ultima si sbilancia verso il Titanio, generando un ulteriore aumento delle TdT. Questo secondo fenomeno è preponderante sul primo quando l'aging è di intensità relativamente elevata.

L'invecchiamento non è responsabile della sola precipitazione di fasi secondarie. Per esempio, in un materiale incrudito soggetto ad aging, la microstruttura evolve in funzione di due processi interconnessi: l'annichilazione delle dislocazioni e la crescita dei precipitati [11]. Quando degli stress residui sono presenti nel materiale, un aging di bassa intensità può agire come una "ricottura leggera", capace di annichilire o di riordinare le dislocazioni [12], stabilizzando le fasi martensitiche (B19' e R)

A. Cadelli, A. Coda

SAES Getters S.p.A., Lainate (MI)



**Fig. 1 - Microstruttura di una lega policristallina Ti-51at.% Ni soggetta ad aging di diversa durata. Si nota la precipitazione e la crescita della fase  $Ti_3Ni_4$  (più chiara e distinguibile dalla tipica struttura lenticolare).**

*Fig. 1 - Microstructure of a polycrystalline Ti-51at.%Ni alloy upon aging.  $Ti_3Ni_4$  precipitates nucleate and grow.*

senza necessariamente indurre la precipitazione di  $Ti_3Ni_4$ . Una rappresentazione schematica dei diversi effetti è proposta in fig. 2.

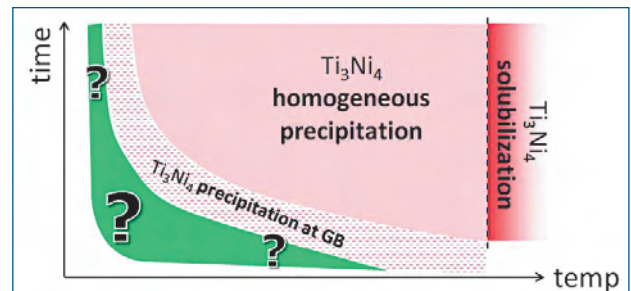
## OBIETTIVI E SPERIMENTAZIONE

Questo lavoro ha come scopo primario quello di valutare e definire i parametri di aging per cui le proprietà del Nitinol superelastico vengano modificate rimanendo al tempo stesso nel campo di accettabilità delle applicazioni biomedicali ( $\epsilon_{res} \approx 0\%$ , caratteristica superelastica ben definita,  $UPS > 450MPa$  a  $37^\circ C$ ,  $Af < 37^\circ C$ ,  $Af_{active} < 37^\circ C$ ). In particolare, si cercherà di identificare quei trattamenti di invecchiamento capaci di rendere il materiale più resistente a fatica, sfruttando la parziale diminuzione dell'energia di trasformazione martensitica indotta da stress o la stabilizzazione della fase R.

I 27 trattamenti di aging proposti saranno studiati in maniera analitica, osservando l'influenza di ciascun parametro e gli andamenti delle proprietà funzionali del materiale. Nella fase di caratterizzazione termo-meccanica, ai fini di una maggiore chiarezza, le combinazioni tempo-temperatura verranno raggruppate in tre macro categorie, mentre per lo studio della vita a fatica, saranno presi in considerazione i singoli trattamenti.

Lo studio è stato condotto su del filo superelastico (Ti-50.8Ni at.%) straight-annealed con diametro  $300\mu m$  proveniente da una tecnologia fusoria ibrida VIM-VAR. Al fine di minimizzare l'incertezza della misura di resistenza a fatica, è stato scelto un materiale avente una distribuzione della dimensione delle inclusioni molto stretta, così da poter ricondurre le eventuali variazioni di prestazioni alle sole modificazioni del comportamento termo-meccanico.

I trattamenti termici sono stati effettuati in forno a muffola inertizzato ad argon, equipaggiato con una termocoppia posta in prossimità dei campioni al fine di monitorarne la reale temperatura. Per evitare l'effetto di eventuali deformazioni durante il trattamento e la tempra, i fili sono stati fissati a un supporto realizzato ad-hoc che ne garantisce il mantenimento della forma.



**Fig. 2 - Rappresentazione schematica dei diversi effetti indotti dall'aging sul Nitinol superelastico. In verde l'area oggetto di indagine.**

*Fig. 2 - Different microstructural effects caused by aging on superelastic Nitinol. The area of investigation is reported in green.*

La caratterizzazione dei campioni consiste nella misura delle proprietà meccaniche mediante trazioni a temperatura corporea (come da procedura descritta nella normativa ASTM F2516 per il Nitinol di grado biomedicale [13]), nell'analisi delle temperature di trasformazione termiche (analisi di calorimetria a scansione differenziale, normativa ASTM F2004 [14]) e attive (mediante trazione e recupero libero, basate sulla normativa ASTM F2082 [15]) e sviluppate internamente a SAES Getters S.p.A. per la caratterizzazione di fili superelastici [16]). La resistenza a fatica è stata misurata tramite test di fatica a flessione rotante (RBT) condotti a  $37^\circ C$  (ASTM E2948 [17]) a diverse ampiezze di deformazione e su un numero di campioni statisticamente significativo e in seguito elaborata mediante una consolidata procedura statistica [18].

In tab. 1 sono riassunte le caratteristiche termo-meccaniche del filo utilizzato per la campagna sperimentale.

Plateaus a 37°C (MPa)		Temperature di trasformazione attive (°C)					Temperature di trasformazione termiche (°C)				Area Fraction		Distribuzione delle inclusioni	
UPS	LPS	Rs	Rp	Rf	As	Af	Mp	Rp	Ap	Af	Carburi	Ossidi	$d_{max} < 3\mu m$	$d_{max} < 5\mu m$
535	330	-13	-11	-9	-9	2	-110	-19	1	11	0.47%	0.00%	97%	100%

**Tab. 1 – Caratteristiche del materiale di partenza (straight-annealed).**

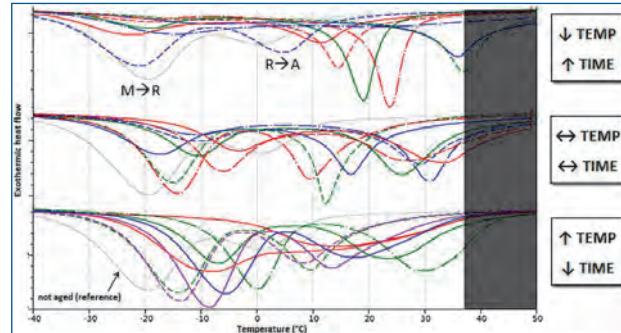
*Tab. 1 – Properties of starting material (straight-annealed standard wire).*

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Le proprietà termo-meccaniche ottenute in seguito ai differenti tipi di invecchiamento si sono rivelate modulabili con un buon grado di precisione variando la temperatura e/o il tempo del trattamento. Le TdT termiche seguono, con un elevato grado di fedeltà, le TdT attive e, rispetto a queste ultime, si posizionano circa 10°C più in basso. Tale effetto è ben noto in letteratura e conferma che la presenza di stress residui comporta un incremento dell'energia necessaria alla trasformazione. Per quanto riguarda la caratteristica superelastica, i plateaus delle trasformazioni martensitiche indotte da stress (SIM) misurati a 37°C risultano, come atteso, correlati alla temperatura  $R_{p\_active}$  (più è stabile la martensite, più verrà indotta da un carico elevato). L'influenza della fase R è ben visibile nelle curve di trazione come una diminuzione più o meno marcata del modulo di Young (E) nel tratto a cavallo tra la deformazione elastica dell'austenite e l'inizio della SIM.

Come mostrato in figura 3, le TdT misurate tramite DSC,  $M \rightarrow R$  e  $R \rightarrow A$  (e le relative trasformazioni inverse), possono essere innalzate o diminuite con un certo grado di indipendenza l'una dall'altra. Gli stessi andamenti si registrano anche per le TdT attive misurate tramite TFR (non mostrate). Trattamenti di aging di lunga durata a bassa temperatura allargano l'isteresi  $M \leftrightarrow R$  e stabilizzano la fase R nei confronti dell'austenite (i picchi delle trasformazioni  $R \leftrightarrow A$  aumentano). Invecchiamenti brevi, ma ad alta temperatura aumentano pariteticamente sia  $M \rightarrow R$  che  $R \leftrightarrow A$ , mantenendo invariata  $M \leftarrow R$ . La martensite risulta maggiormente stabilizzata e l'isteresi  $M \leftrightarrow R$  leggermente più stretta. Trattamenti termici intermedi colgono un comportamento transitorio tra i precedenti. È infine interessante sottolineare che l'ampiezza dei picchi rimane sostanzialmente invariata.

Nelle figure 4, 5 e 6 sono riportati alcuni esempi relativi al comportamento termo-meccanico di tre materiali invecchiati con parametri diversi. La stabilizzazione della fase R (fig. 4a) indotta da un invecchiamento lungo a bassa temperatura causa una marcata riduzione del modulo di Young durante la prima fase elastica (fig. 4b). Questo fenomeno è in grado di ridurre gli stress associati alle deformazioni comprese tra lo 0.5% e l'inizio della SIM (1.5%). L'analisi TFR mette in luce che la fase R si stabilizza non solo nei confronti dell'austenite, ma anche della martensite: è possibile notare come la trasformazione  $M \rightarrow R$  avvenga a temperatura inferiore, generando così un lieve innalzamento



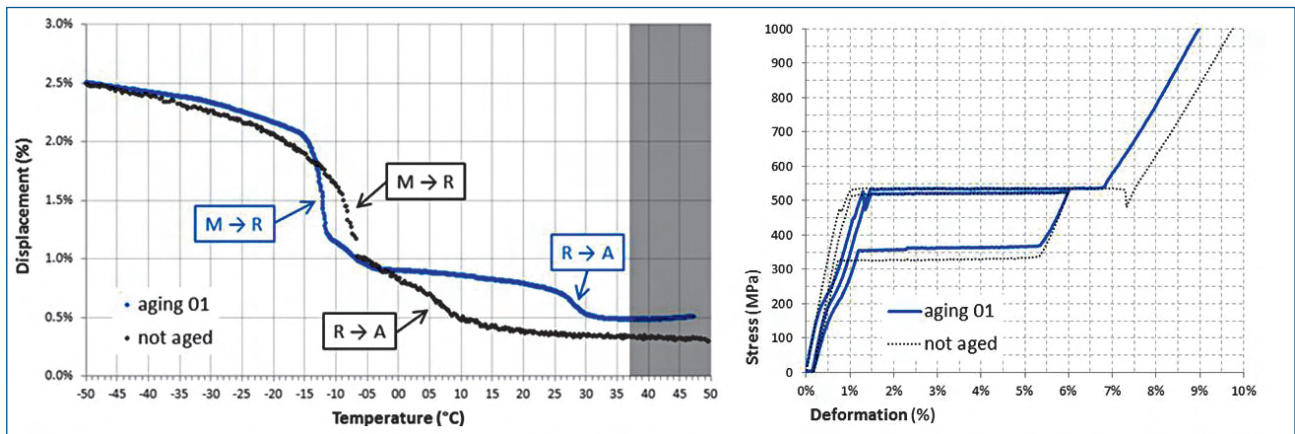
**Fig. 3 – Curve DSC in riscaldamento relative ad alcuni dei campioni invecchiati (la curva grigia è relativa al materiale di riferimento – non trattato). Il picco di sinistra è la trasformazione completa o parziale  $M \rightarrow R$ ; il picco di destra è  $R \rightarrow A$ . La banda scura rappresenta il limite di accettabilità per la  $M_f$  (37°C). La trasformazione inversa (in raffreddamento)  $R \leftarrow A$  avviene con una ridottissima isteresi rispetto alla trasformazione diretta, mentre la  $M \leftarrow R$  non è sempre rilevabile dallo strumento ma è possibile dedurla osservando l'intensità del picco diretto ( $M \rightarrow R$ ): più l'area sottesa da questo picco è grande, più alta sarà la temperatura della trasformazione  $M \leftarrow R$ .**

*Fig. 3 – DSC heating curves of some of the aged samples (starting material is reported in light grey). The peak on the left is due to the complete, or partial,  $M \rightarrow R$  transformation. The one on the right is due to  $R \rightarrow A$ . The dark band represents the threshold limit for  $M_f$  (37°C). Upon cooling, the material firstly transforms in R-phase ( $R \leftarrow A$ ) then, at very low temperatures, becomes martensitic ( $M \leftarrow R$ ). Usually, the peak associated to the last transformation is not detectable by the instrument, however it is possible to infer it from the heating peak ( $M \rightarrow R$ ): the bigger the area of the peak, the higher  $M \leftarrow R$ .*

dei plateaus, ovvero dell'energia necessaria per indurre la martensite tramite sforzo meccanico.

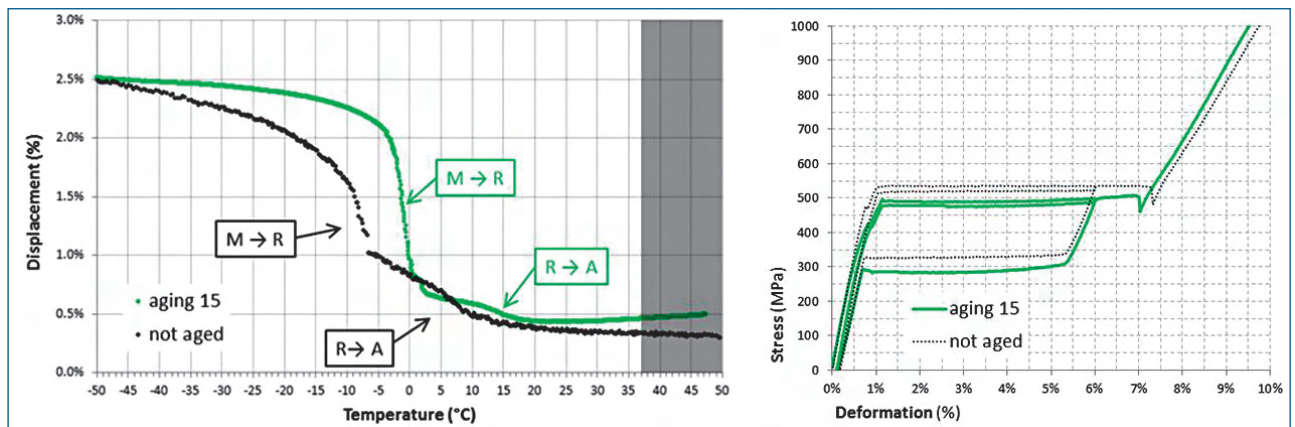
Quando si applica un invecchiamento ad elevate temperature per tempi brevi, le proprietà del materiale vengono influenzate in maniera differente. Questa tipologia di aging stabilizza la martensite a discapito della fase R, la quale rimane comunque più stabile rispetto al materiale *straight annealed*. La fase R viene termicamente indotta a temperature più elevate (fig. 5a) causando una diminuzione del livello dei plateaus della SIM (fig. 5b). Sebbene con





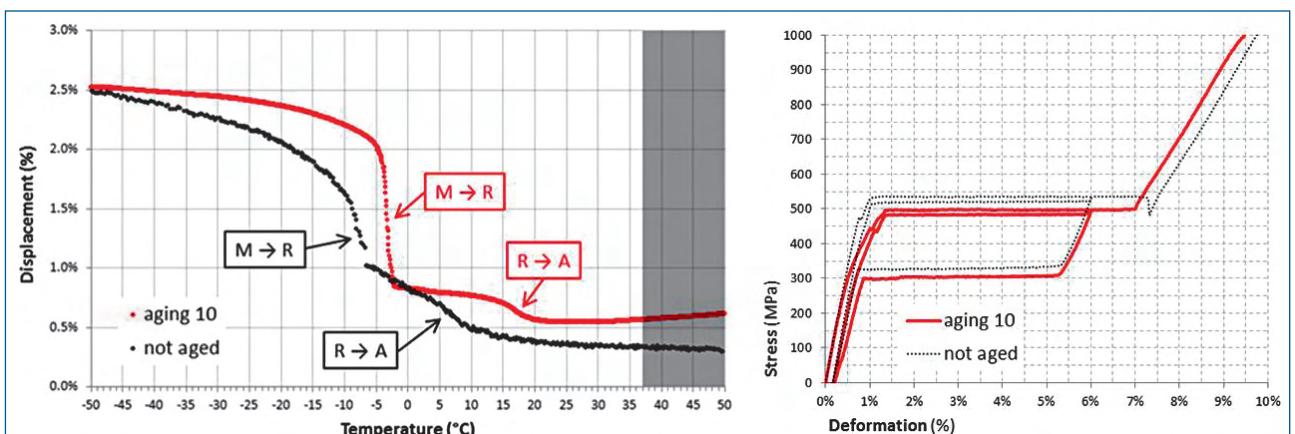
**Fig. 4a e 4b – Curva di recupero libero (TFR) e di trazione di un materiale invecchiato a bassa temperatura per molto tempo.**

*Fig. 4a e 4b – Tensile and Free Recovery (left) and Tensile (right) plots for a sample aged at low temperature for a long time.*



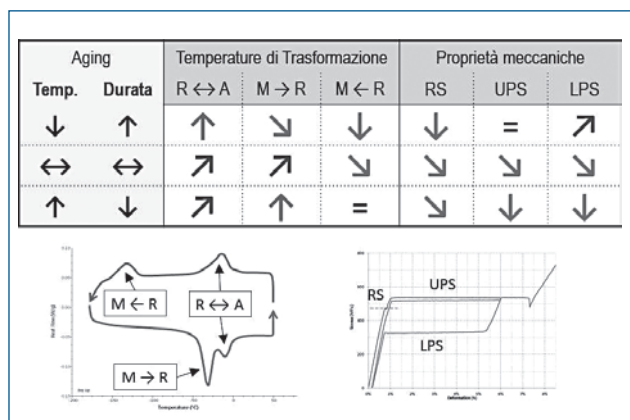
**Fig. 5a e 5b – Curva di recupero libero (TFR) e di trazione di un materiale invecchiato ad alta temperatura per tempi molto brevi.**

*Fig. 5a e 5b – Tensile and Free Recovery (left) and Tensile (right) plots for a sample aged at high temperature for a very short time.*



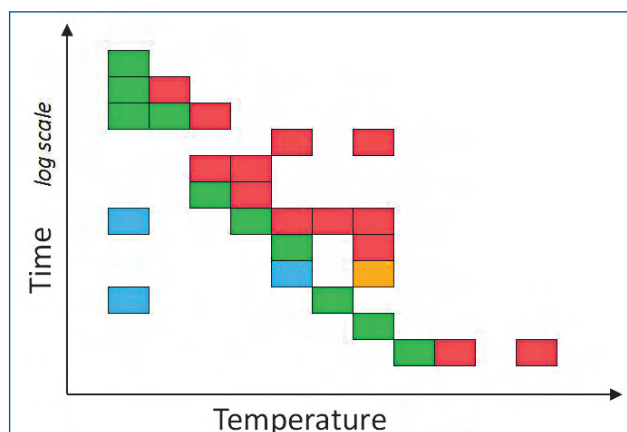
**Fig. 6a e 6b – Curva di recupero libero (TFR) e di trazione di un materiale invecchiato con tempi e temperature intermedie.**

*Fig. 6a e 6b – Tensile and Free Recovery (left) and Tensile (right) plots for a sample aged with an intermediate temperature and time.*



**Tab. 2 - Effetto dei parametri di invecchiamento sulle proprietà termo-meccaniche.**

*Tab. 2 - Effect of different aging types on the thermo mechanical properties.*



**Fig. 7 - Rappresentazione schematica delle combinazioni di tempo e temperatura studiate. In azzurro sono riportati i trattamenti non efficaci, in verde quelli con risultati positivi, in rosso quelli risultati deleteri o fuori specifica, in giallo quelli al limite tra le due categorie precedenti.**

*Fig. 7 - Temperature and times combinations investigated in this work. Not effective treatments in blue, those with positive effects in green, too intensive in yellow and red.*

meccanismi differenti, anche in questo caso lo sforzo per deformare il materiale dallo 0.5% sino alla fine del plateau risulta ridotto.

Come già osservato dalle analisi termiche, per una temperatura di invecchiamento intermedia è necessario contenere i tempi di aging onde evitare la precipitazione che, sebbene con più difficoltà, avverrebbe comunque. Al tempo stesso, la durata del trattamento deve essere sufficientemente lunga per dar luogo al fenomeno del riarrangiamento delle dislocazioni. È possibile in tal senso cogliere dei comportamenti strutturali e funzionali a cavallo tra gli estremi riportati nei precedenti esempi (figg. 6a e 6b). Un quadro di tutti i trattamenti effettuati è mostrato in fi-

gura 7, in cui ogni cella rappresenta una combinazione di tempo e temperatura. In verde, i trattamenti in grado di spostare le TdT termiche e attive verso un valore prossimo a 37°C, i cui campioni continuano a mostrare una ottima caratteristica superelastica. In tabella 2 è riportato uno schema riassuntivo dell'effetto dei parametri di invecchiamento sulle principali proprietà termo-meccaniche.

Tra i campioni invecchiati, quelli con proprietà idonee per l'ambito biomedico, sono stati testati per valutarne la resistenza a fatica a 37°C sia nella zona a vita breve (LCF) che nella zona a vita potenzialmente infinita (HCF). La riduzione dello stress associato alle deformazioni tipiche delle prove RBT (da 0.5% a 1.5%) sembra avere un effetto benefico sulla prestazione a fatica del materiale. Tale effetto è noto, tuttavia lo si era osservato solo confrontando materiali con caratteristiche superelastiche molto differenti (tali da non renderli equiparabili) oppure con superelasticità non perfetta (indice della presenza di martensite residua anche alla temperatura di test).

In figura 8 si riporta, a titolo di esempio, un grafico  $\epsilon$ -Nf con le curve di vita a fatica del materiale sottoposto a cinque differenti invecchiamenti. L'aumento più marcato della resistenza a fatica si registra nel caso di trattamenti effettuati a bassa temperatura per lungo tempo, sebbene anche per altre tipologie di aging si possa osservare un miglioramento rispetto al materiale non invecchiato.

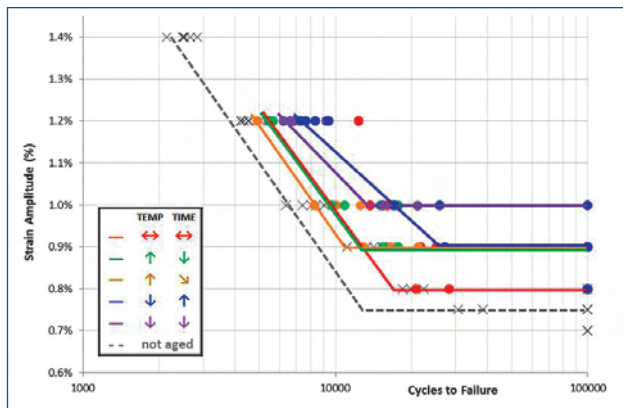
L'analisi sistematica dei dati ha permesso di portare alla luce un'interessante correlazione tra la temperatura di picco della trasformazione della fase R in austenite (R→A) e il numero di cicli a rottura (fig. 9): più la temperatura  $A_p$  è elevata, più il materiale è in grado di resistere alle sollecitazioni cicliche. Non si riscontra invece una dipendenza della vita a fatica con la trasformazione M→R. Questa evidenza porta a supporre che gli effetti benefici dell'invecchiamento siano imputabili principalmente alla stabilizzazione della fase R nei confronti dell'austenite.

## CONCLUSIONI

Un trattamento di invecchiamento comparabile a una ricottura leggera effettuato su un materiale *straight annealed* è in grado di modificare sensibilmente le proprietà termo-meccaniche e funzionali del Nitinol, pur mantenendo una buona caratteristica superelastica.

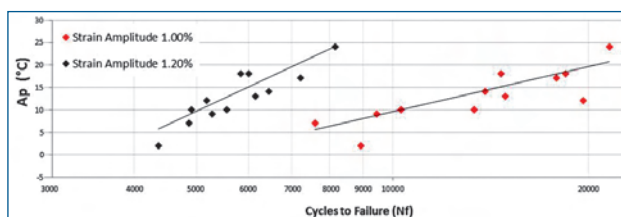
I parametri che governano l'intensità dell'aging, la temperatura e il tempo, giocano ruoli differenti nel modificare alcune proprietà del materiale. In base alle loro combinazioni, il livello di stress associato alle deformazioni tipiche del Nitinol per applicazioni biomedicali può essere variato nei seguenti modi:

1. La stabilizzazione della fase R nei confronti della martensite causa un abbassamento dei plateaus di trasformazione martensitica indotta da stress (SIM), di conseguenza l'energia meccanica richiesta per indurre la deformazione del materiale è minore durante l'intera trasformazione.
2. La stabilizzazione della fase R nei confronti dell'au-



**Fig. 8 – Diagramma  $\varepsilon$ -Nf elaborato con il modello Bilinear Scatter Band [18]. La curva riportata insieme ai dati sperimentali rappresenta il limite inferiore di fatica con una confidenza del 95%.**

*Fig. 8 –  $\varepsilon$ -Nf diagram elaborated with the Bilinear Scatter Band model [18]. The curves represent the lower bound of the fatigue bands.*



**Fig. 9 – Andamento del numero di cicli a rottura in relazione alla temperatura  $A_p$  (dati ottenuti mediante test di flessione rotante  $R = -1$  a temperatura corporea per deformazioni alternate pari a 1.00% e 1.20%).**

*Fig. 9 – Cycles to failure vs  $A_p$  temperature. Data obtained with RBT test ( $R = -1$ ) at body temperatures with  $\varepsilon = 1.00\%$  and  $\varepsilon = 1.20\%$ .*

stenite genera una diminuzione del modulo di Young del materiale nel tratto a cavallo tra la deformazione elastica dell'austenite e l'inizio della SIM. L'energia meccanica di deformazione è minore solo nel range compreso tra lo 0.5% e l'1.5%.

3. La combinazione dei due effetti sopra descritti. La sensibilità nel modificare la stabilità di una fase rispetto alle altre è abbastanza elevata, sebbene non risulta possibile effettuare modificazioni totalmente selettive. La diminuzione dello stress associato alla deformazione meccanica del materiale, soprattutto per quanto riguarda l'intervallo di deformazione di interesse, è correlato ad un aumento significativo della resistenza a fatica. Indipendentemente dalla stabilità della trasformazione della martensite in fase R, si può affermare che più la fase R è stabile nei confronti dell'austenite (ovvero più la trasformazione  $R \rightarrow A$  avviene a ridosso della temperatura corporea), più l'effetto di incremento della resistenza a fatica è evidente.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] M. Nishida and C. M. Wayman, Electron Microscopy Studies of Precipitation Processes in Near-Equiatomic NiTi Shape Memory Alloys, *Materials Science and Engineering*, 93 (1987), 191-203.
- [2] P.C. Su and S.K. Wu, The four-step multiple stage transformation in deformed and annealed Ti49Ni51 shape memory alloys, *Acta Materialia*, 52 (2004), 1117-1122.
- [3] Y. Zhou et al., Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich TiNi alloys, *Acta Materialia*, 53 (2005), 5365-5377.
- [4] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, G. Eggeler, Ni4Ti3-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations, *Acta Materialia*, 50 (2002), 4255-4274.
- [5] E. Yu. Panchenko et al., Effect of Disperse Ti3Ni4 Particles on the Martensitic Transformations in Titanium Nickelide Single Crystals, *The Physics of Metals and Metallography*, 106 6 (2008), 577-589.
- [6] A. Dlouhy, J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, On the determination of the volume fraction of Ni4Ti3 precipitates in binary Ni-rich NiTi shape memory alloys, *Zeitschrift fur Metallkunde*, 95 (2004), 518-524.
- [7] W.H. Zou et al., TEM and HREM study of the interphase interface structure of Ti3Ni4 precipitates and parent phase in an aged TiNi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A*, 219 (1996), 142-147.
- [8] M.C. Carrol, Ch. Somsen, G. Eggeler, Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys, *Scripta Materialia*, 50 (2004), 187-192.
- [9] J. Khalil-Allafi et al., On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering A*, 378 (2004), 148-151.
- [10] K. Gall, H.J. Maier, et al., Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia*, 50 (2002), 4643-4657.
- [11] C. Frick et al., Thermal processing of Polycrystalline NiTi Shape Memory Alloys, *Proceedings from M&PMDC*, (2004).
- [12] Y. Zheng et al., Effect of ageing treatment on the transformation behavior of Ti-50.9at.% Ni alloy, *Acta Materialia*, 56 (2008), 736-745.
- [13] ASTM F2516, Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials (2007).
- [14] ASTM F2004, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis (2003).
- [15] ASTM F2082, Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery (2003)
- [16] Analogies and Differences between Calorimetric, Tensile and Bend Free Recovery Methods for Evaluation of Transformation Temperatures in Superelastic NiTi Wires, *SMST 2014 Proceedings*.
- [17] ASTM E2948, Standard Test Method for Conducting Rotating Bending Fatigue Tests of Solid Round Fine Wire (2014).
- [18] M. Urbano, A. Coda, A. Cadelli, F. Sczerzenie, S. Beretta, STP 1559 on Fatigue and Fracture of Medical Metallic Materials and Devices, *ASTM International* (2013), 18-34



## Effects of the aging-induced fine tuning of transformation temperatures on thermo-mechanical properties and fatigue behavior of superelastic nitinol

**Keyword:** Biomaterials - Nanostructured materials - Shape memory alloys - Nitinol - Superelastic alloys Structural fatigue - Precipitation - Thermal treatments - Materials' characterization - Materials' performance evaluation

In the last years a growing interest in the effects of aging on Ni-rich Superelastic NiTi SMAs led researchers to focus the attention on the study of the induced microstructural variations. Aging has been found to modify several material properties, especially transformation temperatures (TTs) and thermo-mechanical behavior [1][2].

The aging treatment on Ni-rich NiTi induces the precipitation of a recently-observed metastable phase ( $Ti_3Ni_4$ ). Characterized by a lenticular shape, the sub-micrometric precipitates firstly nucleate at the grain boundary [3] then grow in dimensions and homogeneously expand into the grains (Fig. 1 - Microstructures of a Ti-51at.%Ni polycrystalline alloy during aging). Such microstructural evolution is related to a variation of the macroscopic behavior (i.e. the thermo-mechanical properties). A precipitation hardening effect due to the presence of small coherent particles induced by a low-intensity aging is reported in [5][8][9][10]. The Ni-depletion of the matrix caused by a massive precipitation of incoherent  $Ti_3Ni_4$  upon an high-intensity aging causes an homogeneous or multi-stage increase of the TTs [3][5].

It is known that a very-low-intensity aging may induce other microstructural phenomena to take place before the nucleation of  $Ti_3Ni_4$ . Published works refer to the annihilation of dislocations, the possible formation of GP zones or the nano-precipitation that lead to the stabilization of the martensitic phases (B19' and R) [11][12].

The present work will analyze in which way these phenomena affect the macroscopic behavior of a straight annealed biomedical-grade NiTi  $\varnothing 0.3$ mm wire after several different very-low-intensity aging treatments at zero load (Fig. 2 - Schematic representation of the induced microstructural effects as a function of the aging intensity. The area of investigation is reported in green). The goal is to tailor one or more thermal treatment to fine-tune the thermomechanical performance and thus increase the fatigue resistance, without inducing the precipitation and complying with the biomedical requirements [13][14][15][16][17].

After a first screening of several different combinations of time and temperature, 10 out of 27 were able to fine-tune the material properties in a proper way (Fig. 7 - Time and Temperature combinations of the aging treatments. In green those with positive results, in blue the not effective ones, in yellow and red those that modify the material in a not acceptable way). Among these it was found that both TTs (see Fig. 3 - DSC heating curves of the aged materials as an example) and the thermomechanical behavior can be varied with an excellent sensitivity.

Three examples are reported to show how different aging types can tune the active transformation temperatures and the superelastic curve at 37°C. When the material is aged at low temperature for a long time (Fig. 4), the induced stabilization of the R-phase towards both Austenite and Martensite generates a decrease of the Young's Modulus, resulting in a decrease of the associated stress in the deformation range of 0.5%-1.5%. If an high-temperature aging is performed for a short time, the effect on the microstructure is different and the associated mechanical behavior is reported in Fig. 5. The reduction of the stress is, in this case, mainly due to the decrease of the plateaus rather than to the slope variation of the elastic modulus. As shown in Fig. 6, mid-time/mid-temperature aging treatments can combine both effects. A global overview is thus provided in Tab. 2.

As the thermal treatments are able to lower the stress associated to the typical fatigue range of deformation (0.5%-1.5%), an increase of the structural fatigue resistance is expected in the aged materials. The results of the experimentation performed via Rotating Beam Test ( $R=-1$ ) at 37°C are shown in Fig. 8 -  $\epsilon-N_f$  diagram elaborated with the Bilinear Scatter Band Model. The line represent the fatigue lower limit with a confidence of 95% [18]. An improvement of the fatigue performance is evident both in the LCF and in the HCF areas. Moreover, the fatigue limit is raised up to an alternate deformation of 1.00%.

It is interesting to underline the strong relationship between the transition temperature of the R-phase-to-Austenite ( $A_p$ ) and the fatigue life at a certain strain level (Fig. 9 -  $A_p$  vs  $N_f$  for alternate strains of 1.00% and 1.20% at 37°C). The same behavior is not found when the R-phase stabilizes towards the Martensite. This evidences imply that, independently of how stable is the Martensite, the more the R-phase is stable towards the Austenite, the better is the fatigue resistance.