

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 19/00

C22C 14/00 C22C 1/04

C22C 1/08 B22F 3/11

B22F 3/23 B22F 3/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02156864.2

[43] 公开日 2003 年 5 月 21 日

[11] 公开号 CN 1418974A

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02156864.2

[71] 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

[72] 发明人 郭志猛 曲选辉 陈存敬 高峰
罗 骥

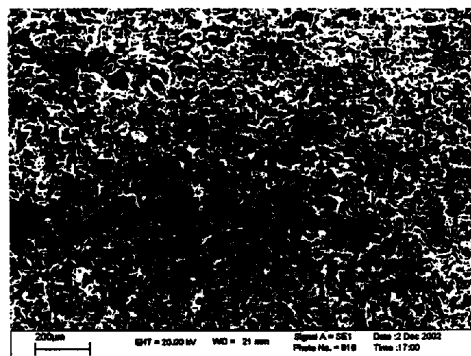
[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所
代理人 刘月娥

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种合成 NiTi 形状记忆合金多孔体材料的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种注射成形—自蔓延高温合成 NiTi 合金多孔体材料的方法, 其特征在于: 以 Ti 粉和 Ni 粉为原料, 混合均匀后与粘结剂 (30 ~ 50% Vol) 在混炼机上混炼, 然后制粒成喂料, 注射成坯件, 再将其浸入汽油中溶剂脱脂, 烘干后放入真空炉热脱脂, 最后将坯件一端与点火装置的 W 丝相连接, 放入真空反应合成器中, 真空度高于 1×10^{-2} Pa 时开始升温, 达到设定温度后启动点火装置, 即发生自蔓延高温合成反应, 得到产品。优点在于: 所制备的 NiTi 合金孔隙度为 40 ~ 60%, 开孔率 85% 以上, 抗压强度为 85.5 ~ 321.0 MPa, 可压缩应变量为 1.7 ~ 3.6%, 抗拉强度为 21.3 ~ 78.5 MPa, 延伸率为 3.0 ~ 6.7%。



ISSN 1008-4274

1、一种注射成形—自蔓延高温合成 NiTi 合金多孔体材料的方法,金属注射成形与自蔓延高温合成相结合制取 NiTi 多孔体材料,其特征在于:采用 Ti 粉和 Ni 粉作为原材料,按照 40~60%atTi 称量,然后放入球磨罐中,球磨 2~36 小时后将原材料粉混合均匀;按照金属粉体积占 50~70%将金属粉和粘结剂在混炼机上进行混炼,混炼温度为 110~180℃,粘结剂为石蜡基,然后制粒成为注射用喂料,将喂料在注射成形机上进行注射成形,注射温度为 120~200℃,得到注射坯件;将注射坯件浸入汽油中进行溶剂脱脂,然后将溶剂脱脂后的坯件晾干,在真空炉里进行热脱脂,热脱脂温度为 350~800℃,最后将坯件一端与点火装置的 W 丝相连接,放入真空反应合成器中,待真空度高于 1×10^{-2} Pa 时开始升温,预热温度范围是 150~600℃,达到设定温度后启动点火装置,引燃坯件,即可发生自蔓延高温合成反应,得到产品。

一种合成 NiTi 形状记忆合金多孔体材料的方法

技术领域

本发明属于注射成形—自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 缩写 SHS) NiTi 合金技术领域, 特别是提供了一种注射成形—自蔓延高温合成 NiTi 合金多孔体材料的方法。

背景技术

自蔓延高温合成, 是利用化学反应自身放热制备材料的新技术。SHS 是 20 世纪 60 年代由前苏联发展起来的一种材料合成新方法, 其最显著的特点就是充分利用元素间形成化合物时的高能放热反应, 除了引发合成反应所必须的少量外加能量, 整个反应过程主要依靠物料自身的放热来维持。因此, 它可以大大地节省能源。此外, 它还具有合成时间短、产物纯度高、污染少、集材料的合成与烧结于一体等突出的优点。

NiTi 合金是一种形状记忆合金, 可以应用在包括机器人技术、医疗器械和生物医学植入材料等不同方面。NiTi 合金具有强度高、比重低、耐疲劳、耐腐蚀、耐磨损、低磁性、无毒等优点; 同时, NiTi 合金还具有优良的生物相容性, 尤其多孔 NiTi 合金易于被人体组织固定, 是较理想的生物医学植入材料, 在医用领域具有广阔的应用前景。

美国 1999 年专利 No.5,986,169 中提到, 按照 1986 年俄罗斯出版的由 Gunther V. 等编写的《医用形状记忆合金》第 205 页所描述的制备方法可以制备 NiTi 多孔体合金, 特别指出应用 SHS 方法, 即利用层状燃烧过程中 Ti、Ni 反应所释放的热量合成 NiTi 合金。所制备的 NiTi 合金多孔体的成分为 40~60wt%Ti (wt%为重量百分比) 和 60~40wt%Ni, 孔隙度为 8~90%, 实际应用中孔隙度控制在 40~80%较好。另外所制备的多孔材料为塑性材料, 且表现出各向同性的孔洞连通性, 孔洞尺寸分布主要为 10~1000 μm 。

中国科学院金属研究所李丙运博士于 2000 年博士论文中提到, 将 15.2~67.2 μm 的 Ti 粉与 18.0 μm 的 Ni 粉混合后, 单向压制成型为 $\Phi 33 \times 80\text{mm}^2$ 的生坯, 以氩气作为保护气氛, 在自行设计的自蔓延高温合成反应室中, 利用自蔓延高温合成方法成功地制备出孔隙度为 60Vol.%左右 (Vol.%为体积百分比), 开孔率 85%以上, 孔隙大小为 320~510 μm 的多孔 Ni-Ti 形状记忆合金。自蔓延高温合成多孔 Ni-Ti 形状记忆合金的反应完全, 形成 100%的 Ni-Ti 金属间化合物。合金中以 NiTi 相为主, 并可观察到少量富 Ti 或富 Ni 相。所合成的多孔 Ni-Ti 形状记忆合金压缩时的屈服强度在 9.7~51.4MPa 之间, 最大可压缩应变在 1.0~3.4%之间; 相应的拉伸断裂应力在 8.3~18.6MPa 之间, 延伸率为 0.22~0.42%。所制备多孔 Ni-Ti 形状记忆合金的孔隙尺寸可以满足一般骨组织长入的要求, 杨氏模量与网状骨组织的杨氏模量接近, 能满足骨骼的强度要求。

金属注射成形技术 (MIM) 由陶瓷零件的粉末注射成形技术发展而来, 产生于 20

世纪 20 年代后期, Schwartzwalder 曾发表了几张由金属注射成形技术制取的陶瓷零件的早期照片。近几十年来, MIM 技术发展势头迅猛, 能应用的材料体系包括: Fe-Ni 合金、不锈钢、工具钢、高比重合金、硬质合金、钛合金、镍基超合金、金属间化合物、氧化铝、氧化锆等。经过 20 多年的努力, 目前 MIM 已成为国际粉末冶金领域发展迅速、最有前途的一种新型近净成形技术, 被誉为“国际最热门的金属零部件成形技术”之一。MIM 技术的主要生产步骤如下:

金属粉末与粘结剂混合后制粒, 然后注射成形, 再脱脂, 然后烧结, 再进行后续处理, 得到最终产品。

该技术适用于大批量生产性能高、形状复杂的小尺寸的粉末冶金零部件。目前注射成形技术在国外已经有不少大规模的产业化应用, 如瑞士的手表业。而国内近年来也已经涌现出不少具有一定实力 MIM 产品的生产企业。

将金属注射成形与自蔓延高温合成相结合制取 NiTi 合金多孔体, 就是以注射成形方法使 Ni-Ti 混合金属粉得到最终产品的形状及孔隙度。由注射成形坯件发生自蔓延高温合成反应, 最终制成多孔 NiTi 合金材料。将这两种方法相结合制取 NiTi 合金多孔体主要是因为注射过程中需加入一定量的粘结剂, 经过脱脂后, 原来粘结剂存在的位置成为固有的孔隙, 有助于 SHS 制备 NiTi 多孔体。利用 MIM-SHS 的另外一个好处就是可以制成形状复杂的零件。

发明内容

本发明提供了一种金属注射成形与自蔓延高温合成相结合制取 NiTi 多孔体材料的方法, 解决了复杂形状的成形问题。

采用 Ti 粉和 Ni 粉作为原材料, 按照 40~60at%Ti 称量(at%为原子百分比), 然后放入球磨罐中, 球磨 2~36 小时后将原材料粉混合均匀。将混合均匀的 Ti、Ni 混合粉烘干, 选择石蜡基粘结剂, 按照金属粉体积占 50~70%将金属粉和粘结剂在混炼机上进行混炼, 混炼温度为 110~180℃, 然后制粒成为注射用喂料。

将喂料在注射成形机上进行注射成形, 注射温度为 120~200℃, 得到具有一定形状的注射坯件。

将注射坯件浸入汽油等有机溶剂中进行溶剂脱脂, 然后将溶剂脱脂后的坯件晾干, 在真空炉里进行热脱脂, 热脱脂温度为 350~800℃, 最后将坯件一端与点火装置的 W 丝相连接, 放入真空反应合成器中, 待真空度高于 1×10^{-2} Pa 时开始升温, 预热温度范围是 150~600℃, 达到设定温度后启动点火装置, 引燃坯件, 即可发生自蔓延高温合成反应, 得到产品。

本发明的优点在于: 所制备的 NiTi 合金多孔体孔隙度为 40~60%, 开孔率可达 85% 以上, 孔洞尺寸约为 10~400 μm 。所合成的多孔 NiTi 形状记忆合金压缩时的屈服强度在 85.5~21.0MPa 之间, 最大可压缩应变率在 1.7~3.6%之间; 相应的拉伸断裂应力在 21.3~78.5MPa 之间, 延伸率为 3.0~6.7%。所制备多孔 Ni-Ti 形状记忆合金的孔隙尺寸

可以满足一般骨组织长入的要求,杨氏模量为 4~8Gpa,与网状骨组织的杨氏模量接近,能满足骨骼的强度要求。

附图说明

图 1 为本发明制备的 NiTi 合金多孔体(实施例 1)扫描电镜(SEM)照片

图 2 为本发明制备的 NiTi 合金多孔体(实施例 2)扫描电镜(SEM)照片

具体实施方式

实施例 1

采用 10~100 μm Ti 粉和 10~100 μm Ni 粉作为原材料,按照 Ti、Ni 原子比 1:1(质量比 44.93:55.07)称量,然后放入球磨罐中,并放入直径 5~20mm 的不锈钢球(球料比大约为 1:1)用于混料,在球磨机上干混 2 小时将原材料粉混合均匀。

选择石蜡基粘结剂,按照金属粉体积占 55%将金属粉和粘结剂在混炼机上进行混炼,混炼温度为 135 $^{\circ}\text{C}$,然后破碎为注射用喂料。

将喂料在注射成形机上进行注射成形,注射温度为 145 $^{\circ}\text{C}$,得到 $\Phi 7 \times 120\text{mm}^2$ 长圆柱形状的注射坯件。

将注射坯件浸入汽油中进行溶剂脱脂,脱脂时间为 24 小时。然后将溶剂脱脂后的坯件烘干,在真空度高于 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 的真空炉里进行热脱脂,热脱脂温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,保温 30min。冷却后将热脱脂的坯件取出,坯件一端与点火装置的 W 丝相连接,放入真空反应合成器中抽真空,待真空度高于 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 时开始升温,预热温度为 400 $^{\circ}\text{C}$,达到设定温度后启动点火装置,由 W 丝引燃坯件,即可发生自蔓延高温合成反应,得到产品。

由这种工艺制备的 NiTi 合金多孔体孔隙度为 41.9%,开孔率为 92.8%;压缩时抗压强度为 321.0MPa,可压缩应变量为 3.58%;相应的拉伸断裂应力为 24.1MPa,延伸率为 3.0%,弹性模量为 6.0Gpa。

这种工艺所制备的 NiTi 合金多孔体 SEM 照片见图 1。

实施例 2

其操作方法和工艺条件基本同实施例 1,唯一不同的是在发生自蔓延高温合成反应前的预热温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

由这种工艺制备的 NiTi 合金多孔体孔隙度为 58.5%,开孔率为 91.0%;压缩时抗压强度为 107.5MPa,可压缩应变量为 2.07%;相应的拉伸断裂应力为 78.5MPa,延伸率为 6.5%,弹性模量为 4.1Gpa。

这种工艺所制备的 NiTi 合金多孔体 SEM 照片见图 2。

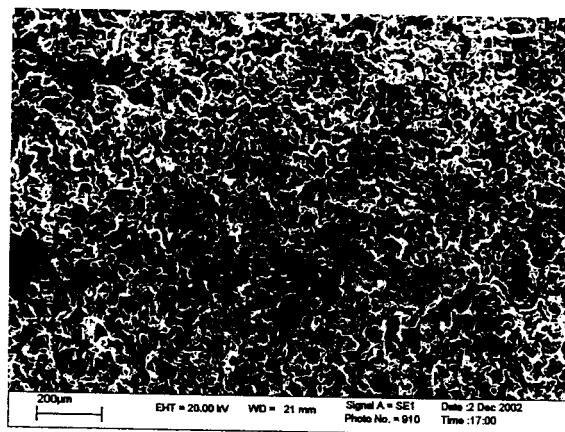


图 1

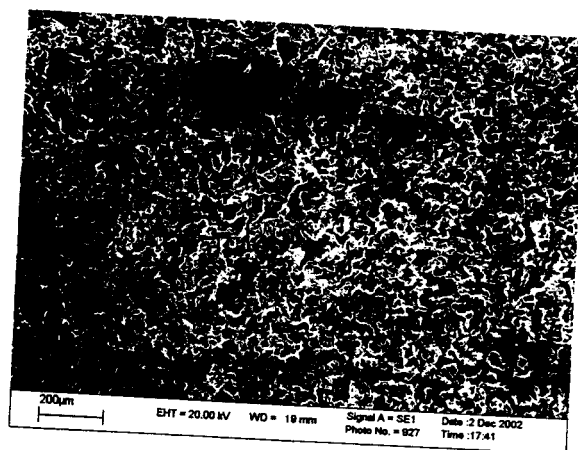


图 2