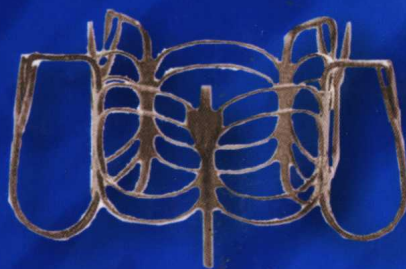


生物医用 镍钛合金

郑玉峰 赵连城 著



科学出版社
www.sciencep.com

生物医用镍钛合金

郑玉峰 赵连城 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统介绍了生物医用镍钛合金制备与加工、相变行为、物理与化学性能、形状记忆效应与超弹性、生物相容性等方面的基本概念,性能指标和相关的基础研究结果;总结了生物医用镍钛合金的表面处理、机械加工、连接和构件定型处理等实用技术和实践经验技巧;论述了生物医用镍钛合金自发现至今在介入医学、外科学、口腔学等医学学科所应用的医疗器械及其工作原理、动物实验和临床应用结果。

本书适合从事和有兴趣于生物医用材料和形状记忆材料研究及技术开发的科技人员阅读,也可供医科院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物医用镍钛合金/郑玉峰,赵连城著. —北京:科学出版社,2004
ISBN 7-03-013368-4

I. 生… II. ①郑…②赵… III. 生物医学工程-金属材料
IV. R318.08

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第043921号

责任编辑:田士勇 胡 凯/责任校对:柏连海
责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2004年8月第一次印刷 印张:27 1/4

印数:1—2 000 字数:521 000

定价:64.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

1963年,美国海军军械研究室 Buehler 等偶然间发现,当时作为阻尼材料研究的等原子 NiTi 合金在室温变形状态(处于马氏体状态)与点燃的香烟头接触后(经加热发生马氏体→母相逆转变)自动弹直(恢复母相对应的形状)。这一现象命名为形状记忆,并称此合金为 NiTiNOL (Nickel Titanium Navy Ordnance Laboratory)。在过去的 40 年里,镍钛合金因其优良的生物相容性、射线不透性、核磁共振无影响性、机械性能、腐蚀抗力、形状记忆效应和超弹性等特点,成为继 Fe-Cr-Ni、Co-Cr、Ti-6Al-4V 合金之后在医学领域又一得以广泛应用的金属材料。

1971年,美国 Andreasen 等首次评价了含 Co 的 Nitinol 合金丝的弹性性能,认为 Nitinol 丝完全能够被用于牙齿整平治疗。1976年,美国 Castleman 等首次评价了镍钛合金的生物相容性。1977年,美国 3M Unitek 公司销售镍钛合金牙齿矫形丝,成为第一个 FDA 批准的镍钛合金医学产品。我国在 1980 年左右先后开发出 10 多种镍钛合金骨科器材,并积累了大量临床资料。然而,在 1990 年以前,镍钛合金医学构件多采用丝材和板材加工而成,工作原理多为镍钛合金的形状记忆效应,因此在这个时期镍钛合金未引起医疗器械设计者的广泛重视。1991年,美国 Raychem 公司首次制造出镍钛合金薄壁管并与 US Surgical 合作制造出可操纵的腹腔镜,才使得人们看到了镍钛合金在增加微创治疗器械的自由度进而克服操作空间限制方面的独特功效。自此镍钛合金逐渐被医疗器械设计者采用,并在介入放射学、介入内镜检查学和微创外科等领域得以大展身手,其工作原理也逐渐由利用形状记忆效应转变为利用超弹性。1994 年在美国加利福尼亚州成立了国际形状记忆与超弹性技术委员会,此后每 3 年在美国加利福尼亚州召开一次国际会议,并把生物医学应用作为主要议题。目前,镍钛合金制品在美国、日本和欧洲已形成一批有相当规模的高新技术产业。2002 年产值约达 40 亿美元(其中医疗产品约占 50%)。近几年来国内记忆合金产业亦逐渐兴起,出现了一批民营企业。但产业规模小,技术含量低,企业缺乏后劲。出版本书的目的就是为广大生物医学材料工作者和企业提供形状记忆与超弹性 NiTi 合金的基础理论、形状记忆与超弹性 NiTi 合金的制备加工技术以及 NiTi 合金医学产品的设计原理等方面系统的科学知识,以期推动我国 NiTi 合金医学应用工作的进一步开展,促进生物医用镍钛合金高新技术产业的完善和发展。

作者收集和整理了过去 40 年中全球有关生物医用镍钛合金方面近千篇的文

献、书籍、专利和网页资料，并在过去的三年里细致地进行了编写工作。我们深深体会到材料工作者进入生物医学领域的艰辛，正如陶祖莱先生在《生物力学导论》一书序言部分所提到的“你的生理知识决不能低于一个大夫”。我们不断努力去让这本著作的文字表达更符合医学规范。书中未能尽善之处在所难免，还期盼读者多加指正。

在即将付梓之际，我要感谢我的导师赵连城院士多年来对我的培养和指导，带领我走进形状记忆合金研究的科学殿堂。赵先生在形状记忆与超弹性技术方面的国际影响引来国内外众多专家和学者到哈尔滨工业大学进行学术交流，使我结识他们，了解他们的工作，也使得本书能够全面客观地反映全球镍钛合金的医学应用进展。赵先生在学术上的严谨和工作上的无私令我感动，激励我奋发向上，努力去做一名一流教授。其次，感谢江阴法尔胜股份有限公司刘礼华博士，北京圣玛特科技有限公司黄兵民博士，江阴法尔胜佩尔新材料有限公司王利明博士、陈庆福博士、杨恒高工、季军工程师，哈尔滨工业大学蔡伟教授、李超同学等的帮助。再次，感谢 Shabalovskaya 等几十名国际同行寄来他们的学术论文抽印本作为参考。最后，感谢我的妻子张丽芳医师的支持和帮助，没有她耐心细致地帮助我在组织解剖学和介入放射学等方面扫盲以及打字、校稿，本书将难以面对读者。

本书的撰写分工如下：赵连城（1~3章）；郑玉峰（4~10章）。

需要说明的是，书中将镍钛合金器械和不锈钢器械进行了大量的对比，镍钛合金似乎不停地成为不锈钢材料的挑战者，在各种器械中扮演替代不锈钢的角色。但作为设计和使用者，读者应该清醒地认识各自的优缺点，准确把握并配合使用这两种材料。

生物医用镍钛合金的生命正值青春，希望本书能够起到抛砖引玉的作用，指引读者共同开拓新的应用空间。以互联网上的一段话来作为结语，与读者共勉：“Perhaps the greatest challenge facing developers of SMA applications is not the discovery of new alloys, but rather the realization of how to take full advantage of an alloy already at hand.”

郑玉峰

yfzheng@hit.edu.cn

2003年10月27日

目 录

前言

第 1 章 镍钛合金的制备与加工	1
1.1 镍钛合金的冶炼与铸造	1
1.2 镍钛合金的热加工与冷加工	4
1.2.1 镍钛合金的锻造	5
1.2.2 镍钛合金的挤压	5
1.2.3 镍钛合金的轧制	7
1.2.4 镍钛合金的拉拔	8
1.3 镍钛合金的机械加工与切割.....	11
1.3.1 镍钛合金的机械加工	11
1.3.2 镍钛合金的切割	12
1.4 镍钛合金的连接.....	16
1.4.1 镍钛合金的热连接	16
1.4.2 镍钛合金的冷连接	21
1.5 镍钛合金构件的定型处理.....	22
1.5.1 镍钛合金构件的成型	22
1.5.2 镍钛合金构件的热处理	22
参考文献	23
第 2 章 镍钛合金的相变与性能	25
2.1 镍钛合金的相变与相组织.....	25
2.1.1 镍钛合金的相图	25
2.1.2 镍钛合金的扩散型相变	25
2.1.3 镍钛合金的无扩散型相变.....	28
2.2 镍钛合金的物理及化学性能.....	33
2.2.1 镍钛合金的物理性能	34
2.2.2 镍钛合金的化学性能	38
2.3 镍钛合金的力学性能.....	39
参考文献	46
第 3 章 镍钛合金的形状记忆与超弹性处理	48
3.1 镍钛合金的相变温度调整技术.....	50

3.1.1	调整化学成分	50
3.1.2	施加恒定约束应力	52
3.1.3	热循环处理	52
3.1.4	加工和热处理	55
3.2	镍钛合金的形状记忆处理技术	62
3.2.1	恢复率	62
3.2.2	恢复力	63
3.2.3	镍钛合金的单程记忆效应处理	66
3.2.4	镍钛合金的双程记忆效应处理	67
3.2.5	镍钛合金的全程记忆效应处理	76
3.3	镍钛合金的超弹性处理技术	77
3.3.1	超弹性方面的基础知识	77
3.3.2	镍钛合金的非线性超弹性处理技术	82
3.3.3	镍钛合金的线性超弹性处理技术	89
3.3.4	超弹性的疲劳	93
	参考文献	95
第4章	镍钛合金的表面改性	99
4.1	表面氧化	99
4.2	表面机械抛光	105
4.3	表面清洗	106
4.3.1	化学酸洗	106
4.3.2	超声清洗	109
4.3.3	氩离子溅射清洗	109
4.4	电解抛光及钝化处理	110
4.5	灭菌消毒处理	115
4.6	表面改性处理	119
4.6.1	表面注磷	119
4.6.2	表面镀钽	120
4.6.3	表面陶瓷涂层	121
4.6.4	表面生物活性涂层	123
4.6.5	表面C化和N化	126
4.6.6	表面激光熔化改性	127
	参考文献	129
第5章	镍钛合金的医学基础研究	131
5.1	镍与钛元素的生物相容性	132

5.1.1 镍	132
5.1.2 钛	133
5.2 镍钛合金的体外生物相容性研究 (细胞培养)	133
5.3 镍钛合金的体内生物相容性研究 (动物模型)	140
5.4 镍钛合金器械的体内生物相容性研究	153
5.5 镍钛合金的腐蚀行为	153
5.5.1 体外动电位极化和恒电位实验	154
5.5.2 体内动电位极化和恒电位实验	164
5.5.3 电偶腐蚀	164
5.5.4 塑性变形镍钛合金的腐蚀行为	165
参考文献	168
第6章 镍钛合金内支架	174
6.1 镍钛合金内支架的基本知识	174
6.1.1 支架的分类	174
6.1.2 支架的特点	175
6.1.3 支架的一些基本术语	176
6.1.4 支架的评价方法	186
6.2 镍钛合金内支架的设计与加工	188
6.2.1 网格形支架的设计与加工	188
6.2.2 管状支架的设计与加工	189
6.2.3 涂层支架的设计与加工	201
6.3 镍钛合金非血管支架	202
6.3.1 食管支架	202
6.3.2 肠道支架	207
6.3.3 气管支架	209
6.3.4 胆道支架	213
6.3.5 尿道支架	215
6.3.6 其他非血管支架	219
6.4 镍钛合金血管支架	220
6.4.1 镍钛合金裸支架	221
6.4.2 镍钛合金放射性支架	237
6.4.3 镍钛合金包被支架	239
6.4.4 人造血管覆盖镍钛合金支架	243
参考文献	250
第7章 镍钛合金微创治疗器械	260

7.1 镍钛合金异物取出器械	260
7.1.1 圈套器	260
7.1.2 网篮	261
7.1.3 抓钳	263
7.2 镍钛合金针状器械	266
7.3 镍钛合金介入内镜检查学器械	269
7.3.1 剥离钩	269
7.3.2 牵引器	269
7.3.3 夹钳	270
7.3.4 柔性内窥镜	270
7.3.5 柔性抓钳	271
7.3.6 疝气修补夹	273
7.3.7 胃肠吻合夹	273
7.3.8 痔切除夹	275
7.3.9 溃疡堵闭球	276
7.4 镍钛合金介入放射学器械	277
7.4.1 滤器	277
7.4.2 堵闭器	289
7.4.3 导丝	305
7.4.4 导管	306
7.4.5 远端保护装置	306
7.4.6 缝合封闭器械	309
7.5 镍钛合金微创外科器械	309
7.5.1 静脉瓣膜支持器	309
7.5.2 血管结扎夹	310
7.5.3 动脉血管吻合器	310
7.5.4 血管膨胀器	312
7.5.5 外科手术器械	312
7.6 镍钛合金妇产科器械	312
参考文献	313
第8章 镍钛合金在矫形外科和脑外科中的应用	319
8.1 镍钛合金在四肢中的应用	319
8.1.1 加压骑缝钉	319
8.1.2 加压修补针	323
8.1.3 聚髌器	324

8.1.4	加压接骨器	325
8.1.5	环抱内固定器	326
8.1.6	螺丝钉	331
8.1.7	框架式内固定器	332
8.1.8	髓内针	332
8.1.9	栅栏状接骨套	334
8.1.10	肩锁关节与锁骨外段固定器	335
8.1.11	膝盖关节连接体	335
8.1.12	肩部定位锚	336
8.2	镍钛合金在颅骨中的应用	337
8.3	镍钛合金在脊柱中的应用	339
8.4	镍钛合金在髋部的应用	345
8.5	镍钛合金在耳部的应用	347
	参考文献	348
第9章	镍钛合金在口腔医学中的应用	351
9.1	镍钛合金牙齿矫形丝	351
9.1.1	镍钛合金牙齿矫形丝的特点	351
9.1.2	镍钛合金牙齿矫形丝的分类	357
9.1.3	镍钛合金牙齿矫形丝的性能影响因素	360
9.1.4	镍钛合金牙齿矫形丝的临床应用	367
9.2	镍钛合金牙齿矫形弹簧	369
9.2.1	镍钛合金牙齿矫形弹簧的分类	369
9.2.2	镍钛合金与其他合金牙齿矫形弹簧性能对照	370
9.2.3	镍钛合金牙齿矫形弹簧的性能影响因素	371
9.2.4	镍钛合金牙齿矫形弹簧的临床应用	374
9.3	镍钛合金根管预备器械	376
9.3.1	镍钛合金根管预备器械的分类	376
9.3.2	镍钛合金与不锈钢根管预备器械的性能对照	383
9.3.3	镍钛合金根管预备器械的性能影响因素	385
9.3.4	镍钛合金根管器械的临床应用	390
9.4	镍钛合金在颌面外科中的应用	390
9.4.1	镍钛合金扩弓矫治器	390
9.4.2	镍钛合金颌骨固定用钉	391
9.4.3	镍钛合金腭裂术后修复器械	391
9.4.4	镍钛合金种植体	393

参考文献	394
第 10 章 多孔镍钛记忆合金	398
10.1 多孔镍钛合金的制备	398
10.1.1 元素粉末混合烧结制备多孔镍钛合金	398
10.1.2 预合金粉烧结制备多孔镍钛合金	400
10.1.3 自蔓延高温合成多孔镍钛合金	401
10.2 多孔镍钛合金的性能	403
10.2.1 多孔镍钛合金的表面	403
10.2.2 多孔镍钛合金的相变行为	404
10.2.3 多孔镍钛合金的机械性能	406
10.2.4 多孔镍钛合金的形状记忆性能及伪弹性	408
10.3 多孔镍钛合金的生物相容性及其应用	411
参考文献	420
附录 I 国外记忆合金公司的基本情况	423
附录 II 国内记忆合金公司的基本情况	424
附录 III 镍钛合金的 at. % 和 wt. % 换算表	425

第 1 章 镍钛合金的制备与加工

由于镍钛合金系对化学成分和加工的强烈敏感性，镍钛合金的熔炼与加工控制充满了挑战，也使得企业进入镍钛合金领域的技术门槛值大大提高。在镍钛合金的熔炼方面，全球闻名的制造商有美国 Special Metal 公司、日本 Furukawa 公司（主要采用真空感应熔炼法制备铸锭）和美国 Wah-Chang 公司（主要采用真空电弧熔炼法制备铸锭）。镍钛合金丝材和板材的制备技术相对容易，20 世纪 80 年代就技术成熟；但当时镍钛合金丝材和板材医学制品相对不锈钢和钛合金医学制品而言数量少的可怜。1991 年，美国 Raychem 公司首次制造出镍钛合金薄壁管并与 US Surgical 合作制造出可操纵的腹腔镜，自此镍钛合金才逐渐被医疗器械设计者接受，并成为与不锈钢和钛合金并驾齐驱的可选材料。目前能够生产镍钛合金管材的公司主要有美国 Memry 公司、美国 NDC 公司、美国 SMA 公司和法国 Minitube 公司。

图 1-1 (a) 和 (b) 示意给出镍钛合金从铸锭到细丝最终产品制备与加工过程需要的各种工序。图 1-1 (a) 为镍钛合金粗料的熔炼、压锻、旋锻和棒/丝轧制过程示意图，适用于粗丝的制备。图 1-1 (b) 为粗丝的拉拔、退火、氧化皮清除、细丝拉拔、退火、压型拉拔、清洗、校直过程示意图，适用于细丝的制备。图 1-1 (c) 为镍钛合金的一些加工工序原理性示意图，包括圆丝拉拔、板材轧制、方丝拉拔、管材拉拔、校直、焊接、无芯研磨、螺旋绕制、线切割、绞线和编织。

1.1 镍钛合金的冶炼与铸造

镍钛合金的相变温度对镍含量的变化十分敏感，1% 的镍含量变化能够引起相变温度发生 100℃ 变化。如 $Ti_{50}Ni_{50}$ (at. %) 合金的 A_f 温度在 100℃，而 $Ti_{48.8}Ni_{51.2}$ (at. %) 合金的 A_f 温度在 -20℃。在实际应用中大多数镍钛合金的相变温度需要控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，也就是说，熔炼时合金成分的控制应在 $\pm 0.05\%$ 范围内。显然，这要求熔炼时必须有合适的成分配比，同时还需保持铸锭成分的均匀性。

在镍钛合金的熔炼中，由于镍钛合金中存在大量的活性元素 Ti，极易与 C, N, O 等元素发生化学反应，造成合金成分发生变化，进而影响合金的相变温度及力学行为，所以在熔炼中，对坩埚的材质、熔炼气氛和环境都要加以认真的考虑、选择，并且严格控制，以抑制各种夹杂物的产生。各种熔炼方法的特征

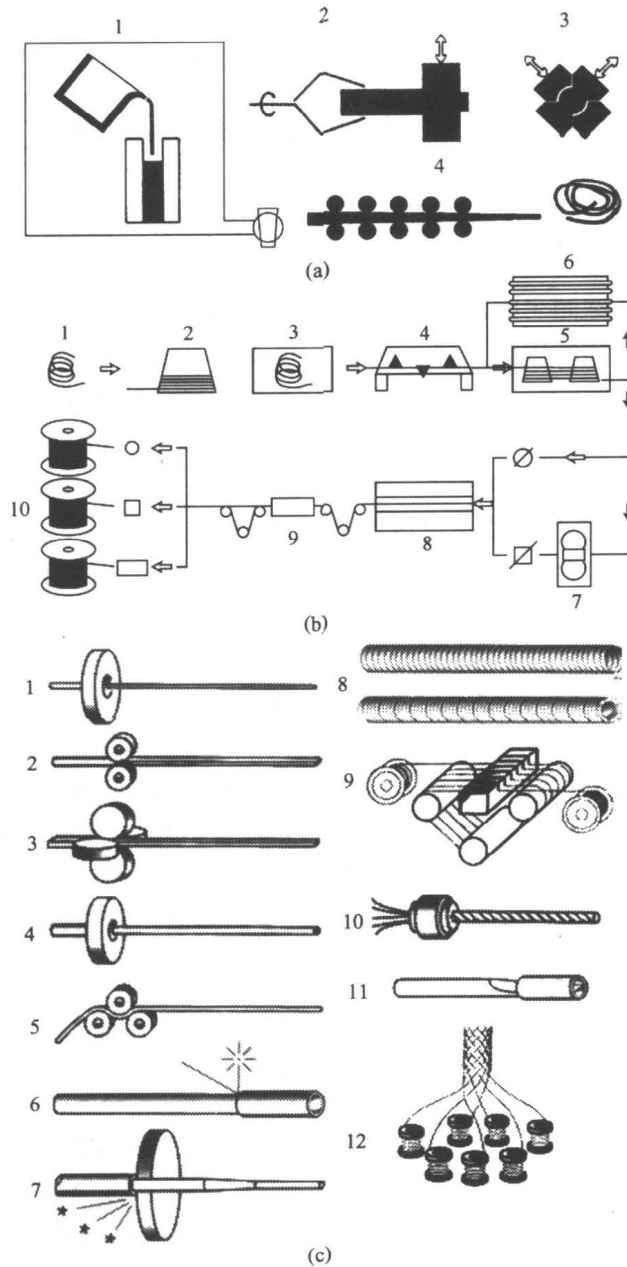


图 1-1 (a) 镍钛合金粗丝的制备过程示意图

1—熔炼；2—压锻；3—旋锻；4—棒/丝轧制

(b) 镍钛合金细丝的制备过程示意图

1—粗丝；2—拉拔；3—退火；4—氧化皮清除；5—细丝拉拔；

6—退火；7—压型拉拔；8—清洗；9—校直；10—最终细丝

(c) 镍钛合金的一些加工工序原理性示意图

1—圆丝拉拔；2—板材轧制；3—方丝拉拔；4—管材拉拔；5—校直；6—精确焊接；7—无芯研磨；8—螺旋绕制；9—线切割；10—绞线；11—组装；12—编织

归纳于表 1-1 中^[1]。图 1-2 为真空感应熔炼法和真空电弧熔炼法的原理示意图^[1]。真空感应水冷铜坩埚熔炼目前是最好的熔炼方法，但设备昂贵，只有少数单位拥有。目前较普遍使用的仍是真空感应熔炼，主要采用石墨或 CaO 坩埚。

表 1-1 各种熔炼方法的比较

熔炼方法	特 征
真空自耗电极电弧熔炼	杂质污染少； 铸锭成分均匀性差； 一般用它制作母合金，然后再用真空感应熔炼
真空感应熔炼	成分容易控制，而且均匀； 石墨坩埚容易增碳； 氧化物坩埚容易与 Ti 反应，引入氧
真空感应水冷铜坩埚熔炼	有涡流搅拌作用，成分均匀； 杂质污染少

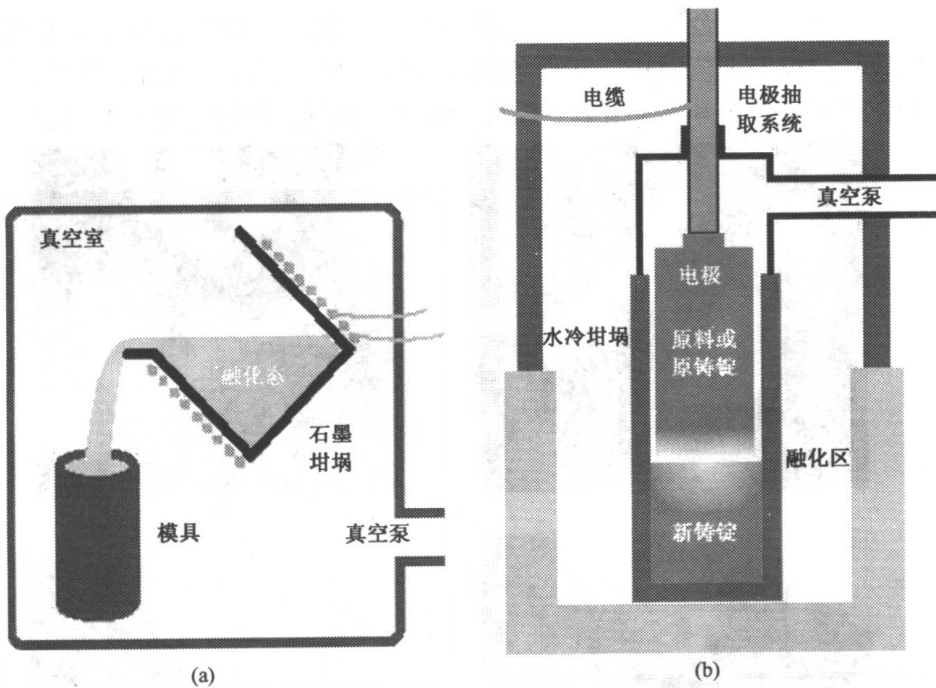


图 1-2 (a) 真空感应熔炼法和 (b) 真空电弧熔炼法的原理示意图

研究发现，采用普通真空熔炼手段获得的合金，其杂质含量在 H~0.005at.%、C~0.090at.%、O~0.080at.% 范围内，难以满足医学应用要求；当采用陶瓷坩埚真空感应熔炼并真空度在 10^{-3} 托* 以上时，合金的杂质含量可在 H≤

* 托为非法定计量单位，1 托 = 1.33322×10^2 帕斯卡——编者注。

0.003at. %、 $C \leq 0.060\text{at. \%}$ 、 $O \leq 0.080\text{at. \%}$ 范围内；若采用水冷铜坩埚真空感应炉熔炼技术，可使合金的杂质含量控制在更低的水平，达到 $H \leq 0.003\text{at. \%}$ 、 $C \leq 0.050\text{at. \%}$ 、 $O \leq 0.050\text{at. \%}$ ，此成分可完全满足医学应用要求。表 1-2 给出镍钛合金熔炼时杂质元素对其相变温度、强度和韧性的影响情况^[1]。

表 1-2 杂质元素对镍钛合金相变温度、强度和韧性的影响趋势

	O	N	H	C	Cu	Cr	Co	Fe	V	Nb
相变温度	↓	↓	↓	↓	→	↓	↓	↓	↓	→
强度	↑	↑	↑	↑	↘	↑	↑	↑	↑	↑
韧性	↓	↓	↓	↓	→	↓	↓	↑	↓	→

1.2 镍钛合金的热加工与冷加工

镍钛形状记忆合金铸锭具有较好的热加工性能，可以进行锻造、挤压、热轧、旋锻、拉拔等工艺操作，获得各种规格的板材、带材、丝材、棒材、管材。图 1-3 给出镍钛合金铸锭（图 1-3 (a)）、板材、丝材、棒材（图 1-3 (b)）、带材（图 1-3 (c)）、管材（图 1-3 (d)）。

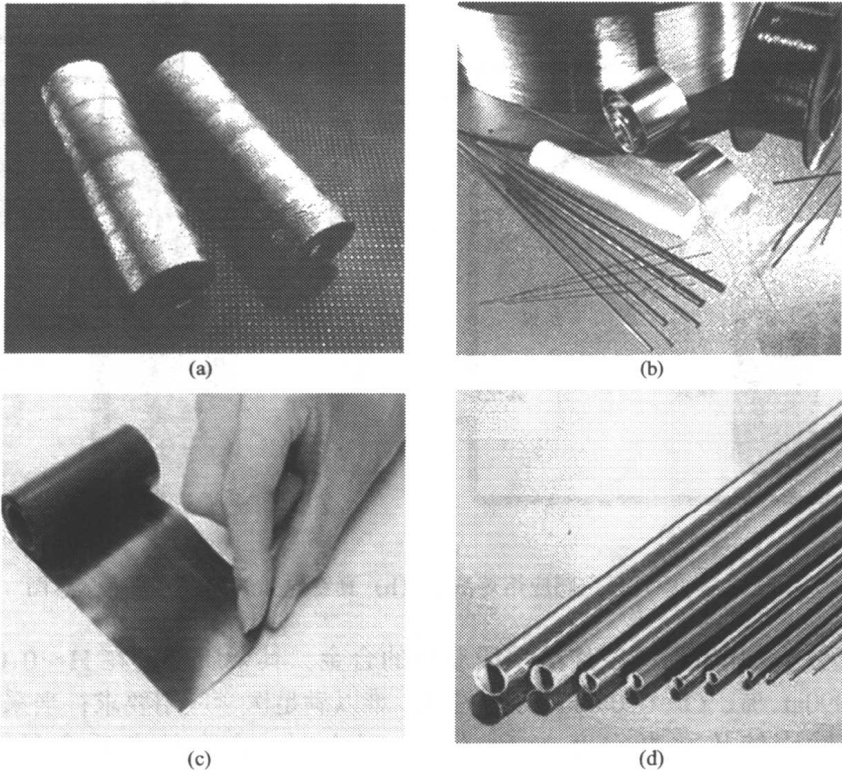


图 1-3 镍钛合金的实物照片

(a) 铸锭；(b) 板材、丝材、棒材；(c) 带材；(d) 管材

(图 1-3 (c))、管材(图 1-3 (d))的实物照片。表 1-3 给出目前商业销售的各种形式镍钛合金半成品的指标对比^[1]。

表 1-3 目前商业销售的各种形式镍钛合金半成品的指标对比

	丝材	板材	管材	薄板	棒材
通常尺寸	丝径 $\leq 0.017\text{mm}$	厚度 $0.025\sim 1\text{mm}$ 宽度 $0.05\sim 12.5\text{mm}$	外径 $0.125\sim 15\text{mm}$ 壁厚 $\geq 0.05\text{mm}$	厚度 $\geq 0.018\text{mm}$ 宽度 $25\sim 500\text{mm}$	冷拔 $\geq 50\text{mm}$ 热轧 $> 100\text{mm}$
合金	大成分范围供应 形状记忆或超弹性合金	主要为超弹性;有 限成分供应形状记忆	主要为超弹性;有 限成分供应形状记忆	有限成分供应形 状记忆或超弹性 合金	大成分范围供 应合金
表面	表面氧化、表面 酸洗、表面喷 丸、表面研磨、 表面抛光	表面氧化、表面酸 洗、表面抛光	表面氧化、表面 研磨	表面氧化、表面 酸洗	表面氧化、表 面酸洗、表面 喷丸、表面研 磨
供货状态	校直态、拔制 态、定型态	校直态、拔制/轧 制态、定型态	校直态、拔制态、 定型态	平直退火态、轧 制态	校直态、拔制 态
成熟程度	80年代	80年代	自1994	自1996	80年代
应用实例	导丝、驱动器、 手机天线、眼镜 架	牙齿矫形丝	支架、鞘管	化学刻蚀或模压 器械	管接头
成本	低	低—中等	高	中等—高	最低

1.2.1 镍钛合金的锻造

NiTi 合金是高温延展性良好的材料^[2]。当温度超过 400°C 以后, 拉伸强度下降, 与此相反, 延伸率迅速增加。这说明如果温度范围定得合理, NiTi 合金无论锤锻、压力机上锻造或径向锻造都是比较容易进行的。实践证明锻造温度不宜高于 900°C , 否则合金表面将剧烈氧化而产生 $\text{NiTi} + \text{Ti}_4\text{Ni}_3$ 低熔点混合物相。这是间隙氧污染物质, 具有脆化合金的作用。另一方面温度分布不宜低于 750°C , 否则材料的变形抗力增大, 缺口敏感性突出, 常易造成撕裂性质的破坏, 使废品率增加。因此, 锻造温度范围为 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。铸锭锻造前需经 850°C 12h 均匀退火, 然后, 机加工去除表面氧化皮和冒口, 再锻成棒料。

1.2.2 镍钛合金的挤压

从 NiTi 的高温拉伸性能来看, NiTi 合金适宜热挤压, 但不能进行冷挤压。Rozner 在 $0.7T_m$ 温度 (T_m 为金属的熔点) 成功地进行了 NiTi 的热挤压^[2]。铸锭经机加工后用碳钢包套, 然后在 900°C 挤压。挤压比为 $4:1\sim 16:1$, 挤压后坯

料在 600℃ 退火 1h, 然后炉冷。表 1-4 给出了 NiTi 合金热挤压的一些结果^[2]。

表 1-4 NiTi 合金的管棒热挤压工艺

参数	配料规格外径/内径/ 长度/mm	加工温度 /℃	润滑剂	挤出速度 /(mm·s ⁻¹)	挤压件规格外径/ 内径/mm	产品率 /%
管材	120/20/ 250~300	880~950	石墨+	40~50	30/20	0
			玻璃粉+		50/20	80
			65号机油		60/20	100
棒材	160~200/0/ 0~350	860~920	石墨+	50~80	42/0	0
			铅玻璃粉		70/0	50
					90/0	100

Müller^[3]报道了间接热挤压法制备镍钛合金管材和棒材的一些结果。图 1-4 为使用移动芯棒的间接热挤压法制备棒材和管材原理示意图^[3]。图 1-5 为所用挤压模具的形状和所用材料。由于镍钛合金坯料需要在 950℃ 挤压, 所以对模具和芯棒材料要求很高。表 1-5 给出模具和芯棒所用材料的具体成分。由于镍钛合金和钢材之间高的亲和力会引起镍钛合金与模具或芯棒之间发生焊接, 在镍钛合金坯料的表面必须涂覆上铜。镍钛合金坯料可以准备成实心、复合型和管状三种形状, 如图 1-6 所示。对于复合型坯料, 其芯部须填充进异种材料构成实心进行挤压, 合适的芯材料为 CuCr 合金。另外, 可以将挤压变细后的复合型坯料填充到大尺寸的镍钛合金坯料中进行挤压, 获得多层结构的挤压棒, 如图 1-7 所示, 用化学方法清洗掉 CuCr 合金后即可获得两种管径的镍钛合金管材。

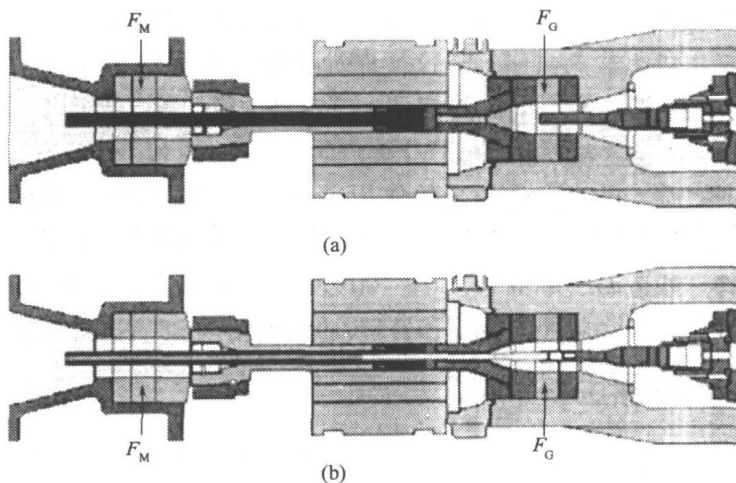


图 1-4 使用移动芯棒的间接热挤压法制备 (a) 棒材和 (b) 管材的原理示意图