



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103906850 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201280051386.8

J·布特勒

(22)申请日 2012.10.19

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103906850 A

代理人 程伟

(43)申请公布日 2014.07.02

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

1118208.6 2011.10.21 GB

C22C 14/00(2006.01)

B22F 3/105(2006.01)

C22C 1/04(2006.01)

C22C 19/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.18

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/070818 2012.10.19

WO 2011/062863 A1, 2011.05.26,

WO 2011/062863 A1, 2011.05.26,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/057292 EN 2013.04.25

C.Shearwood et al.. "Spark plasma sintering of TiNi nano-powder".《Scripta Materialia》.2005,第52卷第455-460页.

(73)专利权人 利默里克大学

地址 爱尔兰,利默里克

审查员 张艳艳

(72)发明人 S·安萨尔穆德托法伊尔

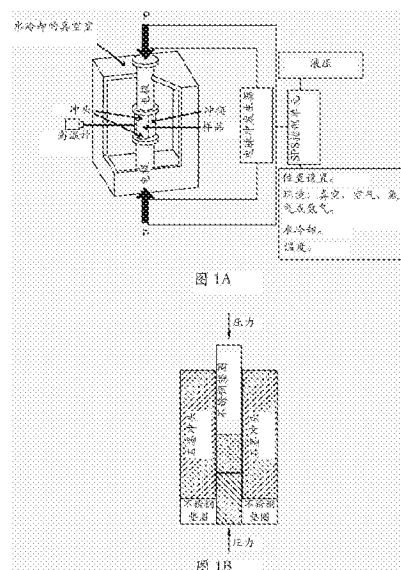
权利要求书2页 说明书16页 附图14页

(54)发明名称

形成烧结的镍-钛-稀土(Ni-Ti-RE)合金的方法

(57)摘要

一种形成烧结的镍-钛-稀土(Ni-Ti-RE)合金的方法包括将包含Ni、Ti、和一种稀土组分的一种或多种粉末添加到一个粉末固结单元中,该粉末固结单元包括一个可连接至粉末电源的导电的模具和冲头。将该一种或多种粉末以约35℃/min或更小的斜坡速率加热至一个烧结温度,并且将压力施加到在该烧结温度下的粉末,从而形成一种烧结的Ni-Ti-RE合金。



1. 一种形成烧结的镍-钛-稀土 (Ni-Ti-RE) 合金的方法, 该方法包括:
将一种或多种粉末添加到一个粉末固结单元中, 每种粉末包含Ni、Ti、和一种稀土组分中的至少一者, 该粉末固结单元包括可连接至粉末电源的导电的模具和冲头;
通过使一个脉冲电流穿过该一种或多种粉末将该一种或多种粉末以35°C/min或更小的斜坡速率下加热至一个烧结温度;
将压力施加到该烧结温度下的粉末上; 并且
形成一种烧结的Ni-Ti-RE合金;
其中该烧结的Ni-Ti-RE合金包括:
浓度为从35原子百分比至65原子百分比的Ni;
浓度为从35原子百分比至65原子百分比的Ti; 以及
浓度为从1.5原子百分比至15原子百分比的稀土组分;
其中该烧结的Ni-Ti-RE合金中所有组分的浓度之和为100原子百分比。
2. 如权利要求1所述的方法, 其中该烧结温度在该稀土组分的软化温度范围内。
3. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该烧结温度在等于在 $0.45 \cdot T_m$ 与 $0.6 \cdot T_m$ 之间的范围内, 其中 T_m 是以摄氏度测量的该稀土组分的熔化温度。
4. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该烧结温度范围是该稀土组分具有在17与20之间的洛氏 (E) 硬度的一个温度范围。
5. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该稀土组分包括一种稀土元素或一种包含一种稀土元素的化合物。
6. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该烧结的Ni-Ti-RE合金是在该烧结温度下形成的。
7. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该斜坡速率是25°C/min。
8. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该压力位于45Mpa与110Mpa之间。
9. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该烧结的Ni-Ti-RE合金具有的密度为理论密度的至少95%。
10. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该稀土组分选自下组, 该组由以下各项组成: Dy、Er、Gd、Ho、La、Lu、Sc、Sm、Tb、Tm、Y和Yb。
11. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该烧结温度是在650°C与850°C之间。
12. 如权利要求11所述的方法, 其中该稀土组分是Er, 并且该烧结温度是在750°C与800°C之间。
13. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该一种或多种粉末包括元素Ni粉末和元素Ti粉末。
14. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该一种或多种粉末包括预合金的Ni-Ti粉末。
15. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该一种或多种粉末包括预合金的RE-X粉末, 其中X是一种选自Ag和Au的元素。
16. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该一种或多种粉末包括元素稀土粉末。
17. 如权利要求1或2所述的方法, 其中该一种或多种包括稀土组分的粉末进一步包含一种选自Fe和B的掺杂物。
18. 如权利要求1或2所述的方法, 进一步包括将该烧结的Ni-Ti-RE合金进行热加工。

19. 如权利要求1或2所述的方法,其中该烧结过程中的压力可以提高以补偿烧结温度的降低。

20. 如权利要求1或2所述的方法,其中这些粉末的平均粒径可以减小以补偿烧结温度的降低。

21. 一种烧结的镍-钛-稀土 (Ni-Ti-RE) 合金包括:

浓度为从35原子百分比至65原子百分比的Ni;

浓度为从35原子百分比至65原子百分比的Ti;以及

浓度为从1.5原子百分比至15原子百分比的一种稀土组分;

其中该烧结的Ni-Ti-RE合金中所有组分的浓度之和为100原子百分比;

其中该烧结的Ni-Ti-RE合金包括一个基体相和一个第二相,该第二相包括该基体相中的离散区域并且包含一种稀土元素。

22. 如权利要求21所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该合金进一步包括一种选自下组的另外的合金元素,该组由以下各项组成:Al、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、V、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc和Y。

23. 如权利要求22所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该另外的合金元素选自由Fe和Ag组成的组。

24. 如权利要求22或23所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相包括该另外的合金元素。

25. 如权利要求22所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相具有化学式 M_xRE_y ,其中M是该另外的合金元素。

26. 如权利要求25所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中,M选自下组,该组由以下各项组成:Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al和Y。

27. 如权利要求22或23所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相包括该另外的合金元素和Ni。

28. 如权利要求21至23中任一项所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相包括Ni。

29. 如权利要求28所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相具有化学式 RE_xNi_y 。

30. 如权利要求29所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相选自由 Gd_xNi_y 、 Nd_xNi_y 和 Er_xNi_y 组成的组。

31. 如权利要求21至23中任一项所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相包括Ti。

32. 如权利要求21至23中任一项所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该第二相的离散颗粒具有从1微米至500微米的平均大小。

33. 如权利要求21至23中任一项所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,其中该基体相包括NiTi。

34. 如权利要求21至23中任一项所述的烧结的Ni-Ti-RE合金,包括:

浓度为从45原子百分比至55原子百分比的Ni;

浓度为从45原子百分比至55原子百分比的Ti;以及

浓度为从2.5原子百分比至12.5原子百分比的一种稀土 (RE) 组分;

其中该烧结的Ni-Ti-RE合金中所有组分的浓度之和为100原子百分比。

形成烧结的镍-钛-稀土(Ni-Ti-RE)合金的方法

技术领域

[0001] 本披露总体上涉及镍-钛合金并且更具体地涉及包含一种稀土组分的镍-钛合金的粉末冶金加工。

背景技术

[0002] 镍-钛合金通常用于制造管腔内生物医疗器械,如自膨胀式支架、支架型移植物、栓塞保护过滤器和取石篮。

[0003] 此类器械可以开发等原子或接近等原子的镍-钛合金(通常被称为镍钛诺(Nitinol))的超弹性或形状记忆行为。然而,由于镍-钛合金的较差的辐射不透性,此类器械难以使用非侵入性图像技术如x射线荧光法从身体外部可视化。当该官腔内器械是由细丝或薄壁支柱制成时,可视化特别是有问题的。因此,一位临床医生不可能精确地放置和/或操作体腔内的一个镍钛诺支架或篮。目前改进镍-钛医疗器械的辐射不透性的方法包括使用由重金属元素制成的不透射线的标记、涂层、或芯。此外,贵金属如铂(Pt)、钯(Pd)和金(Au)已经被用作合金添加剂以改进镍钛诺的辐射不透性,尽管这些元素的高成本。在最新发展中,已经显示(例如,美国专利申请公开2008/0053577,“包括稀土金属的镍-钛合金(Nickel-Titanium Alloy Including a Rare Earth Element)”,该申请公开通过引用以其全部内容结合在此)稀土金属如铈可以与镍钛诺合金化以产生一种具有辐射不透性的三元合金,该三元合金与Ni-Ti-Pt合金是可比较的(如果不更好的话)。

[0004] 包括稀土或其他合金元素的三元镍-钛合金通常是通过真空熔化技术形成的。然而,在将该合金从熔体冷却时,一个二次相的脆性网络可能在该合金基体中形成,潜在地减弱该三元合金的可加工性和机械特性。如果该脆性二次相网络不能通过适合的均化热处理和/或热机械加工步骤被破坏,那么可能不可能找到该三元镍-钛合金在医疗器械或其他应用中的实际应用。

[0005] 如美国专利申请2008/0053577中所述的,该镍-钛合金具有一种取决于该合金的组成和加工历史的相结构。该稀土元素可以与镍和/或钛形成一种固溶体。该稀土元素还可以与镍和/或钛形成一个或多个二元的金属间化合物相。换句话说,该稀土金属可以与镍以特定的比例和/或与钛以特定的比例进行组合。不希望受理论束缚,据信列出的作为优选的三元合金添加剂的大多数稀土金属将代替钛并且与镍(如例如NiRE、Ni₂RE、Ni₃RE₂或Ni₃RE₇)形成一个或多个金属间化合物相。然而,在一些情况下,该稀土金属还代替镍并且与钛相组合以形成一种固溶体或一种化合物如Ti_xRE_y。该镍-钛合金还可以包括一个或多个镍和钛的其他金属间化合物相,如NiTi、Ni₃Ti和/或NiTi₂,取决于该组成和热处理。该稀土金属添加剂可以与镍和钛原子两者形成一个三元金属间化合物相,如Ni_xTi_yRE_z。不同Ni-Ti-RE合金中的一些示例性相在以下表1中表明。而且,在一种或多种另外的合金元素存在于该镍-钛合金中的情况下,这些另外的合金元素可以与镍、钛、和/或该稀土元素形成金属间化合物。

[0006] 表1. Ni-Ti-RE合金中的示例性的相

[0007]

合金	示例性的相
Ni-Ti-Dy	DyNi、DyNi ₂ 、Dy _x Ti _y 、 α (Ti)、 α (Ni)、Ni _x Ti _y Dy _z
Ni-Ti-Er	ErNi、ErNi ₂ 、Er _x Ti _y 、 α (Ti)、 α (Ni)、Ni _x Ti _y Er _z
Ni-Ti-Gd	GdNi、GdNi ₂ 、Gd _x Ti _y 、 α (Ti)、 α (Ni)、Ni _x Ti _y Gd _z
Ni-Ti-La	LaNi、La ₂ Ni ₃ 、La _x Ti _y 、 α (Ti)、 α (Ni)、Ni _x Ti _y La _z
Ni-Ti-Nd	NdNi、NdNi ₂ 、Nd _x Ti _y 、 α (Ti)、 α (Ni)、Ni _x Ti _y Nd _z
Ni-Ti-Yb	YbNi ₂ 、Yb _x Ti _y 、 α (Ti)、 α (Ni)、Ni _x Ti _y Yb _z

发明内容

[0008] 已经开发了一种形成展现超弹性并且可以被机械加工成一种对于医疗器械或其他产品有用的形式的烧结的镍-钛-稀土 (Ni-Ti-RE) 合金的方法。有利地, 该烧结方法可以产生一种烧结的Ni-Ti-RE合金, 该合金具有使用常规金属加工技术可加工的合适的硬度和第二相形态的, 并且该烧结的Ni-Ti-RE合金还可以展现出在体温下的超弹性行为。

[0009] 该方法包括将包含Ni、Ti、和一种稀土组分的一种或多种粉末添加到一个粉末固结单元中, 该粉末固结单元包括一个连接至粉末电源的导电的模具和冲头。可以使一个脉冲电流穿过该一种或多种粉末。将这些粉末以约35°C/min或更小的斜坡速率加热至一个烧结温度。将压力施加到该烧结温度下的粉末上, 并且形成一种烧结的Ni-Ti-RE合金。

[0010] 可以将这些粉末以例如高达约25°C/min的斜坡速率加热。

[0011] 可以将这些粉末以例如大于或等于约1°C/min、或大于或等于约5°C/min的斜坡速率加热。然而, 非常慢的斜坡速率可以具有以下优点: 将这些金属保持在高温下一段时间, 并且因此可以在该烧结的合金中产生大晶粒尺寸。此外, 此类低的斜坡速率的成本可能是高昂的, 取决于所用的烧结容器的尺寸。

[0012] 该烧结温度可以小于该稀土组分的熔化温度。该烧结温度可以等于该稀土组分的软化温度, 或等效地落入该稀土组分的软化温度范围内。该烧结温度可以是在约650°C与约900°C之间。该烧结温度可以是在750°C与800°C之间。该烧结温度可以是在750°C与835°C之间。该软化温度可以是在700°C与835°C之间。该软化温度可以是在780°C与835°C之间。该烧结温度可以与该稀土组分的绝对熔化温度(T_m)相关联。例如, 该软化温度可以从0.45 T_m 至0.6 T_m 。该软化温度可以从0.45 T_m 至0.55 T_m 。该软化温度可以从0.50 T_m 至0.55 T_m 。

[0013] 该软化温度可以是该稀土金属组分具有从17至20的洛氏 (E) 硬度的一个温度。该软化温度可以是该稀土组分具有从16至21、或从17至25的洛氏 (E) 硬度的一个温度。

[0014] 该稀土组分可以是一种稀土元素、或一种包含一种稀土元素的化合物。

[0015] 该压力可以介于约45Mpa与约110Mpa之间。该烧结的Ni-Ti-RE合金可以具有的密度为理论密度的至少约95%。该稀土组分可以选自下组, 该组由以下各项组成: Dy、Er、Gd、Ho、La、Lu、Sc、Sm、Tb、Tm、Y和Yb。该稀土组分可以包括一种选自下组的元素, 该组由以下各项组成: Dy、Er、Gd、Ho、La、Lu、Sc、Sm、Tb、Tm、Y和Yb。优选地, 该稀土组分可以包括钇。

[0016] 该一种或多种粉末可以包括元素Ni粉末和元素Ti粉末。该一种或多种粉末可以包括预合金的Ni-Ti粉末。该一种或多种粉末可以包括多种预合金的RE-X粉末, 其中X是一种选自Ag和Au的元素。该一种或多种粉末可以包括元素稀土粉末。包含该稀土组分的一种或

多种粉末可以进一步包含一种选自Fe和B的掺杂物。

[0017] 该方法可以进一步包括将该烧结的Ni-Ti-RE合金进行热加工的步骤。

[0018] 在烧结过程中的压力可以提高以补偿烧结温度的降低。这些粉末的平均粒径可以减小以补偿烧结温度的降低。

[0019] 该烧结的Ni-Ti-RE合金可以包括浓度为从约35原子百分比至约65原子百分比的Ni、浓度为从约35原子百分比至约65原子百分比的Ti、以及浓度为从约1.5原子百分比至约15原子百分比的一种稀土(RE)元素。该烧结的Ni-Ti-RE合金可以包括一个基体相和一个第二相,该第二相包括该基体相中的离散区域并且包含一种RE元素。在一个实例中,该烧结的Ni-Ti-RE合金可以包括:浓度为从约45原子百分比至55原子百分比的Ni、浓度为从约45原子百分比至55原子百分比的Ti、以及浓度为从约2.5原子百分比至12.5原子百分比的一种稀土(RE)组分。

[0020] 该烧结的Ni-Ti-RE合金可以包括一种选自下组的另外的合金元素,该组由以下各项组成:Al、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、和V。该另外的合金元素可以选自由Fe和Ag组成的组。

[0021] 该第二相可以包括该另外的合金元素。该第二相可以包括具有一个化学式 M_xRE_y ,其中M是该另外的合金元素。 x 和 y 各自可以具有一个整数值或一个分数值,其中就原子百分比(at.%)而言, $0 < x < 100$ 并且 $0 < y < 100$ 。例如, x 可以在约0.1原子百分比与95原子百分比之间; x 和 y 可以总计为约100原子百分比,或 x 和 y 以及任何污染物的量可以总计为100原子百分比。M可以选自下组,该组由以下各项组成:Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re、Ru、Rd、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、稀土元素、和Y。该第二相可以具有化学式例如 $Er_{95.64}Fe_{4.36}$ 、或 $Ag_{50}Er_{50}$ 。

[0022] M可以是一种可以增加该烧结的合金的辐射不透性的金属,如Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re、Ru、Rd、Pd、Ag、Os、Ir、Pt和Au。在M是一种可以增加该烧结的合金的辐射不透性的金属时, x 可以在0.1原子百分比与95原子百分比之间。M可以是与RE具有一种化合物的金属,该RE可与NiTi烧结以形成一种合金。优选地,该合金随后通过热加工和冷加工是可加工的。在M是Ag并且RE是Er时, x 可以是例如约0.1-51原子百分比,并且 y 可以是例如约49-99.9原子百分比。在M是Zr、Nb、Hf、或Tb并且RE是Er时, x 可以是例如约0.1-7原子百分比、或更优选约0.1-5原子百分比, y 可以是约93-99.9原子百分比。在M是W并且RE是Er时, x 可以是约0.1-2原子百分比,并且 y 可以是约98-99.9原子百分比。在M是Mo并且RE是Er时, x 可以是约0.1-5原子百分比,并且 y 可以是约95-99.9原子百分比。

[0023] M可以是一种碱土或过渡金属如Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn和Al。这些金属可以具有在与NiTi的烧结过程中减少金属RE的颗粒间流动的倾向。M的比例应该足够低以维持该RE的纯度以及该合金的延展性。在M是一种碱土或过渡金属时, x 可以在约0.003原子百分比与约15原子百分比之间、更优选在约0.003原子百分比与10原子百分比之间。Y可以为约85-99.997原子百分比。

[0024] M可以是一种第二稀土元素。在M是一种第二稀土元素时, x 可以是约0.01原子百分比至50原子百分比。

[0025] M可以是有时被认为是一种稀土元素的Y(钇)。Y可以辅助该合金的延展性。在M是Y时, x 可以是约0.01原子百分比至50原子百分比。

[0026] 该第二相可以包括镍(Ni)。该第二相可以具有化学式 RE_xNi_y 。 x 和 y 各自可以具有一个整数值或一个分数值,其中就原子百分比而言(at.%), $0 < x < 100$ 并且 $0 < y < 100$ 。例如, x 可以在约0.1原子百分比与95原子百分比之间; x 和 y 可以总计为约100原子百分比,或 x 和 y 以及任何污染物的量可以总计为100原子百分比。例如, x 可以是约33原子百分比至99原子百分比。优选地, x 是从约50原子百分比至约67原子百分比。更优选地, x 是约50原子百分比。RE可以是任何稀土元素。RE可以优选是Er。例如,该第二相可以选自下组,该组由以下各项组成: Gd_xNi_y 、 Nd_xNi_y 和 Er_xNi_y 。

[0027] 该第二相可以包括一种另外的合金元素和镍(Ni)。该第二相可以包括钛(Ti)。该第二相的离散颗粒可以具有从约1微米至约500微米、优选从约1微米至约150微米的平均大小。该基体相可以包含NiTi。

附图说明

[0028] 以下将仅通过实例并参考附图来说明本发明的实施例,其中:图1A和1B分别是一个放电等离子体烧结(SPS)装置和一个SPS模具的截面示意图,其中图1A是从Hungria T.等人,(2009年),“放电等离子体烧结作为压力-铁电材料的纳米结构化的一种有用的技术(Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials)”,先进工程材料(Advanced Engineering Materials),第11卷,第8期,第615页至第631页获得的。

[0029] 图1C是具有如所示的粒径分布的示例性的如所接收的预合金的气体雾化粉末的扫描电子显微镜(SEM)图像,其中 d_{50} 是平均粒径;

[0030] 图1D是具有如所示的粒径分布的示例性的如所接收的预合金的气体雾化粉末的SEM图像,其中 d_{50} 是平均粒径;

[0031] 图1E是示例性的如所接收的HDH 铪粉末(即,已经被研磨/粉碎成粉末并且脱氢的氢脆的Er)的显微照片;

[0032] 图1F是在筛分之前的示例性ErFe气体雾化粉末的SEM图像;

[0033] 图1G是在筛分之前的示例性ErAg气体雾化粉末的SEM图像;

[0034] 图2示出了对于在 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 斜坡速率和 815°C 烧结温度下的一种优化的烧结过程的示例性SPS数据,包括电流、温度、电压、压力和位移(压实)时间演变曲线,如由SPS机器记录的。

[0035] 图3示出了对于几种稀土元素的作为温度的函数而变化的洛氏(E)硬度。

[0036] 图4示出了对于几种 RE_xNi_y 第二相化合物以及在Ni-Ti基体中的化合物的硬度数据,其中 x 和 y 是1或更大的整数;

[0037] 图5A和5B示出了与筛分的HDH Er粉末混合的筛分的预合金的Ni-Ti粉末A并在 835°C 下加工的SPS(图5A),以及与HDH Er粉末混合的预合金的Ni-Ti粉末并在 800°C 下加工的SPS(图5B)的差示扫描热量(DSC)数据;

[0038] 图5C是来自与HDH Er(在 690°C 下脱氢4天)混合的预合金的Ni-Ti粉末B的样品在 800°C 下烧结的SEM图像;

[0039] 图5D是图5C中示出的烧结的合金的SEM图像和来自该样品的不同区域的相对应的能量色散x射线光谱(EDX)数据;

[0040] 图5E是图5C的烧结的合金在850℃下轧制之后的SEM图以及来自该轧制的样品的不同区域的相对应的EDX数据。

[0041] 图6A是从预合金的Ni-Ti粉末A+ErNi粉末烧结的并且在850℃下热轧至1.35mm厚度的一个样品的纵截面的SEM图像；

[0042] 图6B是从预合金的Ni-Ti粉末A+ErNi粉末烧结的并且在880℃下热轧至0.89mm厚度的一个样品的纵截面的SEM；

[0043] 图6C示出了来自图6A中所示的Ni-Ti-Er样品的拉伸测试数据。

[0044] 图7A示出了在800℃和85Mpa下烧结之后的预合金的Ni-Ti粉末B+ErFe粉末的SEM图像；

[0045] 图7B示出了Ni-Ti粉末B+ErFe粉末在800℃和85Mpa下烧结之后的SEM/EDX图像；

[0046] 图7C示出了Ni-Ti粉末B+ErFe粉末在760℃烧结并且760℃下热轧之后的SEM/EDX图像；

[0047] 图7D示出了来自图7C的Ni-Ti-Er-Fe样品在冷轧之后的拉伸测试数据。

[0048] 图8A示出了预合金的Ni-Ti粉末A+ErAg粉末在760℃和85Mpa下烧结之后的SEM图像；

[0049] 图8B示出了预合金的Ni-Ti粉末A+ErAg粉末在760℃和85Mpa下烧结之后的SEM/EDX图像；并且

[0050] 图8C示出了对于在760℃和85Mpa下烧结的Ni-Ti-Er-Ag样品的DSC数据。

具体实施方式

[0051] 定义

[0052] 如在以下说明书和所附权利要求书中使用的，以下术语具有以下归于的含义：

[0053] 马氏体起始温度(Ms)是对于一种展现马氏体相转变的形状记忆材料，当冷却时开始一个相转变至马氏体的温度。

[0054] 马氏体最终温度(Mf)是在冷却时该相转变至马氏体结束的温度。

[0055] 奥氏体起始温度(As)是对于一种展现奥氏体相转变的形状记忆材料，在加热时开始一个相转变至奥氏体的温度。

[0056] 奥氏体最终温度(Af)是在加热时该相转变至奥氏体结束的温度。

[0057] 辐射不透性是一种材料或物体吸收入射的电磁辐射(如x射线辐射)的能力的量度。一种辐射透不过的材料优选吸收入射的x射线并且倾向于显示x射线图像上的高辐射对比度和良好能见度。不是辐射透不过的材料倾向于传递入射x射线并且可能不是x射线图像上容易可见的。

[0058] 术语“可加工性”是指一种合金可以被成型以具有一种不同形状和/或尺寸的容易性，其中该成型通过一种方法如轧制、锻造、挤出等等来进行。

[0059] 术语“预合金的”用于描述已经被转化为粉末(例如，通过气体雾化)的从一种具体合金组合物的铸锭获得的粉末。

[0060] 短语“烧结温度”是指当暴露于所施加的压力时，可以将前体粉末烧结到一起的温度。

[0061] 短语“软化温度”，当关于一种稀土金属使用时，是指该稀土金属软化的温度，如由

热硬度测量或熔化温度数据确定的(参见以下讨论)。总体上,短语“软化温度”可以用于描述一种给定组分不如此软使得能够在该合金的其他组分之间流动(即,其中不存在该给定组分的颗粒间流动),但足够软以允许在该合金的给定的组分与其他组分之间的扩散键合(即,其中金属至金属转移可以发生)的温度。

[0062] 放电等离子体烧结方法

[0063] 在此提出了一种基于放电等离子体烧结 (SPS) 方法的创新的粉末冶金方法以制备包含一种稀土 (RE) 元素的镍-钛合金。SPS使得必需将金属和/或合金粉末通过使一个脉冲电流穿过该粉末同时在一个施加的压力下压实成一个致密的样品。高电流、低电压脉冲电流可以产生遍及该压块的在高的局部温度下的放电等离子体,产生均匀地通过该粉末的热量。

[0064] 与用于Ni-Ti-RE合金制造的常规熔化技术相比(例如,真空感应熔化(VIM)或真空电弧熔化(VAR)),SPS可以导致该合金微结构中的稀土元素或一种第二相的精细分散,并且因此由SPS产生的坯料或压块不需要在热加工或冷加工之前经受均化热处理。烧结还可以允许一种致密的三元合金压块在比典型的熔化方法低得多的温度下(例如,<850℃)形成,该典型的熔化方法典型地在超过1350℃的温度下进行,并且该烧结温度可以通过使用更小的起始粒径和更高的烧结压力来进一步减少(如果希望的话)。SPS的另一个优点是这些粉末颗粒可以在烧结过程中被纯化,从而最小化所得到的三元Ni-Ti-RE合金中的污染物。有可能获得极低的氧和可接受的碳含量,独立于该起始粉末中的杂质水平。SPS通常被看作为一种有吸引力的方法,因为可以导致减少的总加工时间的可到达的高温斜坡速率,尽管高斜坡速率在此不一定是有利的。

[0065] 在本研究中,发现温度升高至该烧结温度的速率(该斜坡速率)和该烧结温度的选择影响该烧结方法的成功和所得到的三元合金的品质。为了使用SPS方法形成一种烧结的Ni-Ti-RE合金,将包含Ni、Ti、和一种稀土元素的一种或多种粉末添加到一个粉末固结单元中,该粉末固结单元包括连接至粉末电源的一个导电模具和冲头(参见图1A和1B)。使一个脉冲电流穿过该一种或多种粉末,并且将这些粉末以约35℃/min或更小的斜坡速率加热至一个所希望的烧结温度。该斜坡速率优选是约25℃/min或更小。在烧结过程中施加压力到这些粉末上,并且将该烧结温度维持足以形成一种具有理论密度的至少约95%的密度的烧结的Ni-Ti-RE合金的一个保留时间。还可以在将这些粉末加热至该烧结温度时将该压力施加到这些粉末上。典型地,该保留时间是至少约1分钟,例如在约1分钟与约60分钟之间或在5分钟与约15分钟之间,并且所施加的压力可以在从约45Mpa至约110Mpa的范围内。该烧结方法可以具有约72分钟或更少的总持续时间,这典型地短于其他烧结路线要求的时间,尽管在此使用这些低斜坡速率。

[0066] 总体上,可以利用低的烧结温度(例如,<850℃)和斜坡速率($\leq 35^\circ\text{C}$)以使用SPS加工成功地形成一种具有所希望的密度的烧结的Ni-Ti-RE合金。当超过50℃/分钟(例如,100℃/分钟)的斜坡速率对于该二元Ni-Ti粉末是有效时,如以下实例中所讨论的,诸位发明人发现高斜坡速率对于该三元Ni-Ti-Er体系是有问题的。

[0067] 该Ni-Ti-RE合金的烧结温度可以与该稀土元素的软化温度一致。如以下进一步讨论的,该软化温度可以是该稀土元素具有在17与20之间的洛氏(E)硬度的温度。该软化温度还可以介于约0.50 T_m 与约0.55 T_m 之间,其中 T_m 是该稀土元素的绝对熔化温度。例如,所希望

的烧结温度可以在约650℃与850℃之间、或在约700℃与约825℃之间。在该稀土元素是Er时,该烧结温度优选在约750℃与约800℃之间。

[0068] 可以增加在烧结过程的压力以补偿烧结温度的降低,和/或可以减少这些粉末的平均粒径。

[0069] 有利地,作为该烧结方法的结果,该烧结的合金实现了理论密度的至少约98%的密度。据信在此所述的SPS方法对于形成适合于不同应用(包括可植入的医疗器械中的用途)的Ni-Ti-RE合金是特别有利的。Ni-Ti-RE合金详细描述于在2007年9月6日提交的美国专利申请公开2008/0053577,“包括稀土元素的镍-钛合金(Nickel-Titanium Alloy Including a Rare Earth Element)”,以及在2010年11月15日申请的美国专利申请公开2011/0114230,“镍-钛合金及加工该合金的方法(Nickel-Titanium Alloy and Method of Processing the Alloy)”中,将这两个专利申请通过引用以其全部内容结合在此。

[0070] 在此提出的烧结方法可以使用一种放电等离子体烧结装置如例如Dr.Sinterlab SPS515S(日本,住友石炭矿业株式会社(Sumitomo Coal Mining Co.Ltd.))来进行。在此情况下该SPS模具是由高级石墨制成的并且该烧结是在真空(约 10^{-3} 托)中进行的。在一个典型的SPS运行中,将一种粉末样品装填到该高强度石墨模具中并且放置在上下电极之间,如在图1A和1B中示意地示出的。在烧结之前的示例性粉末样品在图1C-1G中示出。在该SPS装置中,施加一个脉冲直流电通过这些电极并且通过该样品。例如,可以使用12个电流脉冲和两个断开电流脉冲,这被称为一个12/2序列。对于46.2ms的总序列时间段的12个开启脉冲接着是2个断开脉冲的序列计算为约3.3ms的单脉冲的特征时间。可以施加并且维持最小的单轴压力(基准压)以确保贯穿该过程维持该粉末的电接触;这些电极可以用作从该模具的顶部和底部的所施加的压力的来源。一旦这些粉末处于或接近该烧结温度,可以将该基准电压增加至所希望的烧结压力。

[0071] 至该烧结温度的减小的斜坡速率允许各自具有不同的比热的Ni-Ti粉末(其可以是元素Ni和Ti粉末或预合金的Ni和Ti粉末)以及包括一种稀土(RE)元素的粉末一起加热并且在该斜坡过程中平衡。表2和3示出了几种稀土元素和一种化学计量的NiTi合金的比热和其他数据。如果该斜坡速率太高,包括该RE元素的粉末(其可以是元素RE粉末或预合金的Ni-RE粉末)可以比这些Ni-Ti粉末更快地加热并且在加热过程中在局部的热点中熔化-甚至至跑出该模具的点。图2提供了在一个优化的斜坡速率下的一种示例性烧结方法的SPS数据,示出了如由该SPS机器记录的电流、温度、电压、压力、位移(压实)和真空时间演变曲线。

[0072] 表2.选定的稀土金属的特性

[0073]

	Er	Tb	Gd	Tm	Dy	Nd
硬度(洛氏E)	73	69	72	86	71	51
熔化温度(℃)	1529	1356	1312	1545	1407	1024
密度(g/cm ³)	9.066	8.23	7.9	9.32	8.54	7.01
电阻率($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	88	115	131	69	93	64
比热(J/kg $\cdot$ ℃)	170	180	230	160	170	190

[0074] 表3.NiTi的电阻率和比热

[0075]

NiTi (马氏体-奥氏体) 的电阻率 80-100 微欧姆*cm

NiTi (马氏体-奥氏体) 的比热 470-620 J/kg · °C

[0076] 在高斜坡速率下的另一个问题是该 RE 元素可以与 Ni 合金化, 潜在地耗尽该烧结的 Ni-Ti 基体的镍并且形成遍及该合金的一个脆性 Er_xNi_y 颗粒间网络。此外, 低的斜坡速率可以具有在烧结过程中更有效地将氧化物和其他杂质从颗粒表面去除的益处, 这可以允许烧结发生在更低的温度和/或更大的粒径下。

[0077] 前体粉末

[0078] 用于该烧结的粉末可以包括具有适当组成的预合金的 Ni-Ti 粉末 (例如, 约 50 原子百分比的 Ni、约 50 原子百分比的 Ti, 或一种富含镍的组合物如约 51 原子百分比的 Ni 和约 49 原子百分比的 Ti, 或约 52 原子百分比的 Ni 和约 48 原子百分比的 Ti)。可替代地, 元素 Ni 粉末和元素 Ti 粉末可以按相同比例来使用。贯穿本披露, 包括元素 Ni 和 Ti 的粉末可以被称为 Ni-Ti 粉末, 无论它们是元素 Ni 和 Ti 粉末或预合金的 Ni-Ti 粉末。

[0079] 可以将几种不同类型的含稀土元素的粉末添加到该 Ni-Ti 粉末中以形成该烧结的 Ni-Ti-RE 合金。这些粉末包括:

[0080] 可以通过气体雾化来生产以实现细粒径的预合金的 RE-Ni 合金 (例如, ErNi) 粉末 (任选地用 B 或 Fe 掺杂) (参见图 1C 和 1D);

[0081] 可以通过气体雾化来生产以实现细粒径的高纯度的元素 RE (例如, Er) 粉末 (任选地用 B 或 Fe 掺杂);

[0082] 已经被进一步脱氢的更低的纯度的元素 RE 粉末 (例如, 氢化-脱氢的 (HDH) RE 粉末如 HDH Er (参见图 1E)); 以及

[0083] 延展性稀土金属间化合物或合金 (例如, 与银或另一种延展性金属合金化的稀土元素, 如 ErAg 或 ErFe 金属间化合物) 粉末 (参见图 1F 和 1G)。

[0084] 之前的这些粉末可以从商业来源获得或者使用本领域中已知的粉末生产方法 (例如, 气体雾化、球磨等等) 来生产。

[0085] 该稀土元素可以是 Er 或另一种选自下组的元素, 该组由以下各项组成: Dy、Gd、Ho、La、Lu、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、和 Yb。例如, 该稀土元素可以是以下各项中之一: Dy、Er、Gd、Tb、和 Tm。在该烧结方法中使用高纯度的元素或掺杂的 RE 粉末可以被称为“反应性”烧结, 由于这些 RE 粉末倾向于与 Ni 发生反应。将镍通过该 RE 元素从该 Ni-Ti 基体中清除可能是使用高纯度元素 RE 粉末的反应性烧结的不利的一面, 因为减少的 Ni 水平可能使该合金的转变温度 (例如, A_f) 至不能在体温下获得超弹性的水平。这个问题可以通过使用完全脱氢的 HDH RE 粉末或通过使用预合金的 RE-Ni 粉末来减弱或完全避免。HDH Er 粉末的完全脱氢可以通过将这些粉末具有约 900°C 的温度在 10-10 巴的真空下在一个加热炉中进行加热来实现。

[0086] 然而, 反应性烧结可以是有利的, 因为这些稀土颗粒由于它们与这些 NiTi 颗粒的反应可能在烧结过程中在尺寸上减小。这可能导致许多更细的颗粒代替这些起始稀土颗粒或包围现在的更小的初始稀土颗粒的更细颗粒的一个晕环。如果可以消除在这些合金内的富含 Ti 的区域的形成并且控制这些转换温度 (例如, A_f), 这个路线在一个生产环境中可以是非常有吸引力的, 因为可以增加该斜坡速率 (例如, 至约 35°C/min)。

[0087] 使用预合金的 RE-Ti 粉末的一个挑战是, 对于给定原子百分比的稀土元素, 获得第

二相夹杂物的比例大于如果使用一种元素稀土粉末的情况；这意味着该超弹性的基体占该合金的更小的比例并且该可恢复的应变或上和下载阶段(loading plateaus)可以减少。使用一种延展性和辐射不透性的合金如ErAg可以是解决其的一种方式，但初步结果表明可能需要小于760℃的热加工温度以防止这些ErAg颗粒与这些NiTi颗粒合金化；这反而可以要求增加的热加工步骤数目以将该合金还原至可以进行冷加工的形式。除了ErAg之外，其他延展性稀土金属间化合物包括铈-银(YAg)、铈-铜(YCu)、镝-铜(DyCu)、铈-银(CeAg)、铈-银(ErAg)、铈-金(ErAu)、铈-铜(ErCu)、铈-铜(HoCu)、铈-银(NdAg)，(例如，参见Gschneidner Jr.K.A.等人，(2009年)，“电子结构对B2CsCl类型的AB金属间化合物的延展性行为的影响(Influence of the electronic structure on the ductile behaviour of B2CsCl-type AB intermetallics)”，材料学报(Acta Materialia)，第57期，5876-5881，其通过引用结合于此)，所报道的金属间化合物中的某些在热处理和热轧之后实现了>20%的应变。

[0088] 热硬度测量

[0089] 热硬度测量(在升高温度下进行的硬度测量)可以提供关于一种金属或合金的软化温度的信息。虽然在文献中记录了稀土金属的比热和熔化温度，之前未给出这些元素的软化温度的数据。RE金属样品上的热硬度测量因此用于本研究中以鉴定每种元素的软化温度，该软化温度然后可以用于确定包含该元素的Ni-Ti-RE合金的适当的烧结温度。这个程序是基于以下前提，对于一种给定的Ni-Ti-RE合金，可能存在取决于该三元元素并且可以被泛化为该元素的软化温度的最大可接受的烧结温度。

[0090] 经受了热硬度测试的RE金属由于它们的高熔化温度和高密度而被主要选择，除了Nd之外，这是出于对比目的而进行选择。高熔化温度和高密度据信对于实现该烧结的合金中的良好的辐射不透性以及还对于减少烧结过程中的网络形成的可能性是重要的。

[0091] 在通过添加一个具有温度测量的感应加热轴架，一个用于样品温度测量的辐射高温计，和在一个在不锈钢304轴中的直径为3.175mm(1/8")的氮化硅球形尖端进行改进的一个洛氏硬度试验机上进行这些热硬度测试。这些样品作为6×6×25mm³尺寸的样品购买并且它们经受沿它们的25mm长度的热硬度测试。在每个硬度测量过程中，施加10kg的初始负载，然后150kg的更高负载持续10秒(洛氏E级)，然后移除该更高的负载，并且当回到该更低的10kg负载下时进行该硬度测量。这种固有的顺应性补偿设置产生一致的和可重复的热硬度结果，这些结果汇总于以下表4和图3中。这些热硬度值按这些稀土金属的熔化温度的顺序下降(大致地)。

[0092] 表4. 热硬度值作为校准的温度的函数而变化

[0093]

校准的温度	Er	Tb	Gd	Tm	Dy	Nd
20	73	69	72	86	71	51
569.5	50	32	38	55	43	12
630.5	40	25	26	42	33	4
691.5	30	19	17	27	24	破裂
752.4	20	16	15	24	19	
782.9	18	9	9	21	17	

813.4	17	4	8	18	16	
843.9	14	破裂	6	17	13	
874.4	10		破裂	16	9	
熔化温度(°C)	1529	1356	1312	1545	1407	1024
密度(g/cm ³)	9.066	8.23	7.9	9.32	8.54	7.01

[0094] 基于这些数据和每种稀土金属的熔化温度,一个示例性软化温度范围的表汇编于表5中。这些温度可以用于确定包括那种具体的稀土元素的Ni-Ti-RE合金的所希望的烧结温度。此外,未在表5中示出的含稀土元素的Ni-Ti-RE合金的软化温度可以如在此所述的基于熔化温度和/或洛氏热硬度数据来获得。

[0095] 表5. 示例性软化温度范围

[0096]

基础	值的范围	对应的软化温度范围 (°C)				
		Er	Tb	Gd	Tm	Dy
熔 化 温 度 (范围 1)	0.45-0.6 T _m	688-917	610-814	590-787	695-927	633-844
熔 化 温 度 (范围 2)	0.50-0.55 T _m	765-841	678-746	656-722	773-850	704-774
热 硬 度 (范 围 1)	17-25 洛氏 (E)	720-820	630-745	635-700	720-860	680-800
热 硬 度 (范 围 2)	17-20 洛氏 (E)	750-820	670-745	670-700	790-860	740-800

[0097] 放电等离子烧结实验

[0098] 在任何试图烧结三元Ni-Ti-RE合金之前,如以下在实例A和B中所述的使用气体雾化的预合金Ni-Ti粉末和元素Ni和Ti粉末在二元Ni-Ti合金上进行SPS研究。在图1C中示出的预合金的Ni-Ti粉末“A”在这些实验的一些中使用并且具有以下特征:d50=48.7μm, 55.74wt.%Ni (50.68原子百分比的Ni), Af=0°C, 以及硬度240Hv。在图1D中示出的预合金的Ni-Ti粉末“B”在其他实验中使用并且具有以下特征:d50=18.8μm, 56.20wt.%Ni (51.15原子百分比的Ni), Af=-50°C, 以及硬度400Hv。

[0099] 在实例C至H中,将Er添加到这些Ni-Ti粉末中以形成烧结的三元Ni-Ti-Er合金,各自含有约6原子百分比的Er。选择Er的这个量,因为据信它是二元NiTi上的辐射不透性的50%增加需要的最小的稀土金属的量。这些实例示出了不同过程条件的影响-特别是在所得到的烧结的三元合金上-烧结温度和温度斜坡速率中的变化。这些实例中还示出了其中将Er添加到有待烧结的Ni-Ti粉末中-例如,作为一种预合金粉末或一种元素Er粉末的形式改变的影响。实例C和D示出将这些粉末以100°C/分钟的斜坡速率分别加热到高达900°C和835°C的烧结温度的影响。实例E至H示出了将这些粉末在更低的斜坡速率下加热并且至更低的温度下的结果。以下表6提供了这些实例的概述。

[0100] 表6. 实例的概述

[0101]

实例	Er 添加的形式	斜坡速率 (°C/分钟)	烧结温度 (°C)	自模具的泄漏?	硬度 (VHN)	A _r 温度 (°C)	可加工性
C	元素 Er (HDH)	100	900	是	505	未观察到	无
D	元素 Er (HDH)	100	835	是	400	105	无
	Er ₃ Ni、 Er ₂ Ni、 ErNi、 ErNi ₃			是	>400	未观察到	无
E	元素 Er (HDH)	25	835	否	330	110	仅挤出
	Er ₃ Ni、 Er ₂ Ni、 ErNi、 ErNi ₃			否	分别为 210、280 、335、 550	>60	仅挤出
	元素 Er (纯的)			否	180	>100	仅挤出
F	元素 Er (HDH)	25	800	否	333	18	良好
G	ErNi	25	800	否	302	5	良好
H	ErFe	25	760-800	否	< 300	>100	良好
I	ErAg	25	760-800		< 300	24	不良

[0102] 表6. 实例的概述 (续)

[0103]

实例	其他注释
C	不形成网络
D	- Er 与 NiTi 中的 Ni 合金化 - 在 NiTi 颗粒周围形成 ErNi
	- 形成网络 - 汇集成大的团聚体
E	不形成网络但与 NiTi 中的 Ni 反应
	不形成网络但与 NiTi 中的 Ni 发生反应
	网络形成
F	不与来自 NiTi 的 Ni 发生反应
	当 HDH 被进一步脱氢时, 可加工性改进
G	当在 850°C 下热轧时, 可恢复的应变 (4%)
H	没有网络形成

[0104]

实例	其他注释
I	- 没有网络形成 - 由于 Ag 的氧化的较差的可加工性 - 在热轧过程中, 合金容易断裂

[0105] 实例A:在900℃下的SPS和高斜坡速率-二元Ni-Ti合金

[0106] 将预合金的Ni-Ti粉末A每次(并且被组合在四个步骤中)以约2.5g的量添加到该SPS装置的10mm直径的模具中,其中在每2.5g的添加之间施加压实压力。该压实压力对于被压实的初始2.5g可以是110Mpa以上,但对于随后的压实将该压力逐级减少至90Mpa以防止该模具爆裂。回弹在卸载时是明显的,主要由于该NiTi粉末的特性,但还由于该SPS机器自身中的模具膨胀和一般顺应性。

[0107] 在本研究中,使用约900℃的烧结温度和约50MPa的烧结压力对于一种二元Ni-Ti合金获得最好的密度。如果使用更高的温度或压力,可能产生冲头处的闪蒸排出。所用的保持时间是10分钟,这是出于实现最好的致密度的目的再次选择的。该斜坡速率是约100℃/分钟至高达820℃,并且然后之后以增量的方式显著地减少。实现了大于98%的密度,该密度是使用6.5g/cm³的理论密度计算的。

[0108] 因为在烧结过程中该石墨模具与该NiTi粉末之间的反应可能发生,在烧结之后,将第一1mm的材料从该坯料中去除从该以消除任何可能的碳污染。努力将碳和氧杂质水平保持为低的,因为它们的存在可以显著影响相转变行为。氧化物还可以引起脆性并且使冷加工更难。因此,在真空中进行烧结。这些胚料的气体分析显示该氧水平比预期的低得多,为70wppm。这显著地低于起始Ni-Ti棒原料预雾化中指出的氧水平(约300wppm)以及气体雾化过程中预期的选取值(pick)(约150wppm,总计约450wppm)。而且,这种粉末的存储时间是三年(氧随着时间而增加,以指数方式减少)。当在SPS过程中将加热和压力施加到该材料上时,释气发生在这些颗粒的表面,并且这可以提供足够的气氛以形成非常细的等离子体,导致氧含量的降低。

[0109] 在烧结之后,该二元Ni-Ti合金在加热和冷却时展现一个一步转变,并且该Af温度是18℃,如由差示扫描热量法确定的(DSC)。在两个挤出道次并且在550℃下退火15分钟之后,这些DSC峰在加热和冷却时是非常尖锐的并且该Af温度进一步被降低至9℃。

[0110] 实例B:在高斜坡速率下900℃/850℃下的SPS-二元Ni-Ti合金

[0111] 将Ni和Ti的元素粉末等原子地混合,其中将如所接收的Ti粉末在混合之前筛分至20微米的尺寸以改进最终的显微结构。这个实例的烧结过程是在50MPa的烧结压力下并且在900℃的烧结温度下进行10分钟或在850℃下进行1分钟。该斜坡速率是约100℃/分钟至高达820℃,并且然后之后以增量的方式显著地降低。该烧结也是在真空中进行。扫描电子显微镜(SEM)图像显示,对于在850℃下烧结1分钟的一个样品,甚至在筛分之后,元素Ti仍然存在。

[0112] 根据ASTM E1019-08进行气体分析并且这些结果显示该SPS坯料中的碳水平是0.06原子百分比,这在通过ASTM标准设定的可接受的水平内。所测量的氧含量是0.007原子百分比,这远远小于商业上熔化的Ni-Ti合金的氧含量。考虑到起始粉末的纯度(99.9原子百分比)和该混合是在一个球磨机中进行而无任何特殊预防措施以防止氧化这一事实,这是显著地低水平的氧,可能由于SPS的性质。在烧结过程中在该石墨模具与该NiTi粉末之间的反应用该标准SPS设置是可能的并且可以很好地影响该合金组成。将0.5mm的NiTi材料从该烧结的坯料直径中去除,消除了任何碳污染可能影响该本体材料的特性的风险。

[0113] 基于与显微结构观察相组合的密度和硬度数据,该最佳烧结温度被确定为在50Mpa的压力下900℃持续10分钟。如果使用更高的温度或压力,该金属可能在该冲头处闪

蒸排出。将该二元Ni-Ti样品保持在最佳900℃烧结温度下的时间的量是一个重要的SPS参数,因为更短的烧结时间产生具有差得多的拉伸特性的样品,并且在850℃下烧结10分钟的样品也具有不令人满意的拉伸特性。

[0114] 使用以上确定的最佳烧结温度,该烧结态的和挤出的NiTi两者在冷却和加热时在DSC中显示了轮廓分明的转变峰,类似于熔融铸造的NiTi合金的那些。另一方面,在挤出之前和之后在850℃下烧结的坯料的转变温度显示了弱的吸热和放热峰。

[0115] 实例C:具有高斜坡速率的在900℃下的SPS-Ni-Ti-Er合金

[0116] 铈材料在它的纯态(>99.5%)下是非常软的(70HV)并且甚至用昂贵的研磨助剂也难以安全地转换为金属粉末。因此,现今市场上销售的大多数或所有稀土金属粉末已经被氢脆,研磨并且然后脱氢。典型地包括将该金属在高真空条件下加热高达900℃的脱氢作用可能是昂贵的;因此,该方法不能在最佳的温度、真空和时间设置下进行。因此,分析这些起始粉末的污染物,并且这些结果显示该HDH Er粉末在O、H和N上是高的。由于在不能获得纯的稀土粉末时,将该HDH(“氢化-脱氢”)粉末(参见图1E)与气体雾化的预合金的Ni-Ti粉末A一起烧结为一个Ni-Ti-6原子百分比Er合金坯料以进行评估。

[0117] 当与该二元Ni-Ti烧结参数(即,900℃烧结温度并且保持在此温度下10分钟,与约100℃/分钟的斜坡速率至高达820℃,随之此后是增量地减小的速率)相同的SPS参数用于形成三元Ni-Ti-6原子百分比的Er,显微结构分析表明没有颗粒间网络形成。该粉末的DSC显示没有热致相变,并且该硬度是非常高的,为505HV。能量色散x射线(EDX)分析显示Er形成一个 Er_xNi_y 相,从而将镍从该Ni-Ti合金基体中清除并且提高了这些相转变温度(例如,Af)。

[0118] 将该6原子百分比的HDH Er粉末在与该预合金的Ni-Ti粉末A混合之前与6原子百分比的Ni粉末混合,在将该混合物在900℃下烧结10分钟之前仍不产生显示任何热致相变的烧结样品。在该合金中发现 Er_xNi_y 相的大团聚体,与该铈或铈合金形成一个颗粒间网络的一些证据一起。发现该样品的氧水平非常高,为4230wppm,尽管未测量该氢水平。

[0119] 在一个类似的实验中,将6原子百分比的HDH Er粉末添加到50原子百分比的Ni粉末和44原子百分比的Ti粉末中,并且然后将该混合物在900℃下烧结10分钟。当富含Ni的NiTi形成时,更大的Ti颗粒扩散到该基体中并且一个富含Ni的 Er_xNi_y 化合物在该基体中形成。该硬度也是非常高的,为542HV。

[0120] 总之,当将该HDH Er粉末添加到该二元预合金的Ni-Ti粉末或该元素Ni和Ti粉末中并且然后在900℃下烧结10分钟(如已经成功完成以形成一种烧结的二元Ni-Ti合金)时,产生一种具有不利的显微结构和特性的烧结的Ni-Ti-Er合金。在这两种情况下,这些Er颗粒与Ni合金化。当使用该预合金的Ni-Ti粉末时,这些HDH Er颗粒明显熔化并且与来自该NiTi的Ni合金化以形成一个 Er_xNi_y 相,该 Er_xNi_y 相在一些情况下可能从该模具中跑出。当这些HDH Er颗粒与这些元素Ni和Ti粉末烧结时合金化的表观原因是在铈与镍之间比在钛和镍之间强得多的键合;其结果是,在与许多富含Ni的 Er_xNi_y 化合物一起的烧结之后许多元素Ti颗粒存在。这组合金上的热加工结果还证明是不利的。

[0121] 在900℃高温下烧结的所有Ni-Ti-Er合金证明非常难以挤出。将硼(B)添加到该粉末混合物中可以改进挤出的容易性。例如,当将元素B添加到包括6原子百分比的HDH Er和处于NiB、 ErB_4 和元素Er的形式的预合金的6原子百分比的Ni的Ni-Ti粉末A中时,硬度测试

结果表明ErB₄显示了减少硬度上的最好结果,同时元素硼有助于仅处于更高wppm水平下的硬度减少。

[0122] 实例D:具有高斜坡速率的在835℃下的SPS-Ni-Ti-Er合金

[0123] 当将HDH Er与预合金的Ni-Ti粉末A一起使用一个类似于之前的100℃/分钟速率的斜坡速率在835℃的中等温度和60Mpa下进行烧结时,似乎该Er继续与来自该预合金的Ni-Ti粉末的Ni合金化。该结果是该烧结的合金的A_f温度是不可接受地高。

[0124] 当添加该铒作为一种具有不同的铒与镍之比的铒-镍化合物(例如,ErNi、Er₂Ni、Er₃Ni和ErNi₃)时,来自该化合物的Er仍看起来与来自该预合金的Ni-Ti粉末合金化,并且在一些情况下一种Er_xNi_y化合物作为液体金属跑出该SPS模具和冲头。

[0125] 在使用高温斜坡速率(100℃/分钟)的中等烧结温度(835℃)试验中,甚至最高熔化温度的化合物(ErNi₃,具有1254℃的熔化温度)熔化并且退出该SPS模具。

[0126] 实例E:在835℃以及减少的斜坡速率下的SPS-Ni-Ti-Er合金

[0127] 据信这些稀土元素(在此情况下为铒或Er_xNi_y化合物)比NiTi加热快,主要由于这些稀土元素的更低的比热(例如,Er的170J/kg℃,对比NiTi的620J/kg℃(约高出了4倍))。由于这些稀土元素和NiTi的电阻率不是显著不同的,假定电阻率的影响是最小的。

[0128] 已经发现在更低的斜坡速率下,所有的Er_xNi_y化合物在烧结过程中保持稳定。在根据本发明形成一种烧结的Ni-Ti-RE合金的方法的实例中,所用的烧结温度是835℃,并且压力是60MPa。该斜坡速率是25℃/min。例如,ErNi₃颗粒与预合金的Ni-Ti粉末A在835℃和60MPa下进行烧结,并且该ErNi₃在该过程中保持稳定。在烧结之后,将该Ni-Ti-Er合金成功地在835℃下挤出三次以形成0.6mm的细丝,尽管该细丝由于大的ErNi₃夹杂物是相当脆性的。

[0129] 为了消除该烧结的合金中大的夹杂物的存在,使这些起始粉末在进一步烧结试验之前通过20微米的筛网。然后使用分别与(a)筛分的HDH Er,(b)筛分的Er₃Ni,(c)筛分的Er₂Ni,和(d)筛分的ErNi进行混合的筛分的预合金Ni-Ti粉末A形成烧结的合金。该Er相在各自情况下保持稳定并且这些烧结的坯料展现了不同的脆性程度。

[0130] 参见图4,硬度数据表明包括更高的Er水平的第二相化合物使该NiTi基体硬化最少;实际上,Er₃Ni和HDH Er使该NiTi软化至低于它的二元值。总体上,这些三元SPS-加工的Ni-Ti-Er坯料的挤出与烧结态相比导致A_f温度的减少,尽管这些值保持在体温以上。

[0131] 实例F:在800℃以及减少的斜坡速率下的SPS-Ni-Ti-Er合金

[0132] 降低该烧结温度至800℃及使用与HDH Er混合的预合金的Ni-Ti粉末B的组合允许该SPS三元Ni-Ti-Er合金的A_f转变温度被控制低于体温。结合该减少的烧结温度,将在烧结过程中的压力降低至70Mpa以实现>95%的密度。该斜坡速率是25℃/分钟。

[0133] 用差示扫描热量法(DSC)测量的A_f转变温度的比较,可以在(a)与筛分的HDH Er混合并在835℃下SPS加工的筛分的预合金的Ni-Ti粉末A,与(b)与HDH Er混合并在800℃下SPS加工的预合金的Ni-Ti粉末B之间进行,如分别在图5A和5B中示出的。与更低的烧结温度相组合,该预合金的Ni-Ti粉末B中的额外的镍具有将A_f转变温度降低至一个可接受的水平(约18℃,这充分低于体温)的作用。

[0134] 该烧结的Ni-Ti-Er合金的硬度是333HV,并且SEM/EDX分析显示这些HDH Er颗粒不与该预合金的Ni-Ti粉末B中的镍合金化,因为合金化不在835℃的烧结温度下发生。在烧结

之后,将该合金在800℃的温度下热轧。证明可加工通过11个轧制道次,高度上减少高达28.5%,在此之后,该合金断裂。推测这些断裂是由于这些Er颗粒连接在一起或由于该合金中的高的氢水平。

[0135] 当经受在690℃下脱氢4天的HDH Er粉末用于与如之前所述的预合金的Ni-Ti粉末B进行烧结时,获得改进的热加工结果。所得到的烧结的合金的显微结构在图5C和5D的SEM图像中示出。在此情况下,容易将所得到的烧结的合金在850℃下从3mm厚度热轧至1mm厚度。该热轧的合金的显微结构在图5E的SEM图像中示出。

[0136] 实例G:在800℃以及减小的斜坡速率下的SPS-Ni-Ti-Er合金

[0137] 将预合金的Ni-Ti粉末A与预合金的ErNi粉末(均未筛分)进行混合并且在100Mpa的压力和25℃/分钟的温度斜坡速率下在800℃下SPS加工。参见图6A,将该样品成功地在850℃下热轧至超过30%的高度减少,而没有任何开裂。将该轧制的材料首先从它的“罐”中去除1.35mm厚度(55%高度减少)。在拉伸测试过程中,该材料证明是超弹性的,如图6C中所示。至2%的第一变形导致卸载约0.2%的应变上的永久偏移。这可以被认为是一个预应变。随后至3%和4%应变的变形导致几乎完全可恢复的应变。上部负载阶跃在每个循环过程中渐进地增加,由于未被完全理解的原因。如在图6B中所示的,也成功地将该SPS加工的材料在880℃下热轧至0.89mm的厚度。

[0138] 如实例E中以上所述的在835℃下烧结的合金的DSC分析(在烧结之前与筛分的ErNi粉末混合的筛分的预合金的Ni-Ti粉末A)显示了对于这个样品的0℃的 A_f 温度。通过将该预合金的Ni-Ti粉末A+ErNi粉末(均未筛分)一起在800℃下烧结,该 A_f 温度不显著改变。它在热轧之后也不显著改变。DSC表明该材料具有约 $3^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ 的稳定 A_f 。

[0139] 实例H:在800℃/760℃以及减小的斜坡速率下的SPS-Ni-Ti-Er-Fe合金

[0140] 将一种ErFe粉末(参见图1F)与预合金的Ni-Ti粉末A混合并且在800℃和760℃下进行烧结,如图7A-7C中所示。使用25℃/min的斜坡速率。这些结果是出人意料的,其中在这两个烧结温度下在这些原始的ErFe颗粒周围形成更细的富含Er颗粒的晕环。

[0141] 在800℃下烧结的样品在800℃下热轧产生在失效之前的 $\leq 66\%$ 的高度减少。该失效可能是由于围绕该富含Er相形成了非常细的富含Ti颗粒。这些富含Ti的颗粒的体积在该热轧温度下随时间而增加,并且这些颗粒在66%高度减少之后开始合并。参见图7C,与二元NiTi的相比,烧结的和在760℃下热轧的样品产生卓越的结果。在烧结之后观察到的晕环效应在热轧之后仍然存在。将该样品在厚度(样品高度)上从3mm热轧至1.3mm,这等同于56%的高度减少或长度上从25mm至50mm的100%的长度增加。该部分似乎是自始至终完美的,无缺陷。然后将该材料冷轧至0.35mm厚度,将该减少值/道次保持在8%内。在道次之间将该部分在760℃下进行层间退火5分钟。再次,该样品自始至终处于完美状态,无缺陷。

[0142] 将该冷轧的样品切片以进行DSC和拉伸测试。DSC分析显示当该 A_f 温度处于100℃时,该材料在室温下处于它的马氏体态。该 A_f 温度是高的,这可能是由于从该基体的巨大的Ni耗尽发生在烧结和加工过程中,其中Er形成为ErNi。当该转变温度对于室温(或体温)下的超弹性太高时,进行一个拉伸测试以建立对失效的应变。将该样品负载至3%的应变并且卸载,然后负载至6%的应变并且卸载,并且最后负载至失效,如图7D中所示。如所预期的,没有获得可恢复的应变,但该测试数据揭示了负载和卸载阶跃,并且该样品在失效之前达到11%的应变。0.35mm的冷轧样品的显微结构分析显示了在冷轧之后的显微结构中的良好的

精化,并且光学显微照片显示该样品是基本上不含氧化物的。

[0143] 实例I: Ni-Ti-Er-Ag的在800°C/760°C以及减小的斜坡速率下的SPS

[0144] 将预合金的Ni-Ti粉末B与ErAg粉末(参见图1G)在800°C和760°C下进行烧结,遵循25°C/分钟的斜坡速率。该ErAg化合物在高达800°C的烧结过程中是稳定的;处于或高于800°C下,该ErAg颗粒化学计量似乎变得轻微富含Ag。当使用760°C的烧结温度时,这并不发生。显示了在760°C下烧结的样品的显微结构的SEM图像在图8A和8B中示出。

[0145] 与预合金的Ni-Ti粉末A混合的并且在760°C和85MPa下烧结的从ErAg制备的烧结的Ni-Ti-Er-Ag样品的DSC测试证明是有利的,显示了24°C的Af,如图8C中所示。这些烧结的样品在760°C和800°C两者下热轧的过程中开始断裂。尽管高于50%的减少在760°C的烧结和轧制温度下是有可能的,无任何开裂时,进一步的减少导致从表面的裂纹扩展。富含Ti区域在760°C下也似乎开始在该合金中形成。这些初步结果证明了一种ErAg化合物可以与Ni-Ti预合金的粉末一起进行烧结以成功地形成一种Ni-Ti-Er-Ag合金。这些结果还突出了可能需要低于760°C的热轧温度以避免在加工过程中使这些ErAg和NiTi组分不稳定。

[0146] 尽管已经参考本发明的某些实施例相当详细地描述了本发明,但在不脱离本发明的情况下其他实施例是可能的。因此,所附权利要求的精神和范围不应该限制于在此包含的优选实施例的描述。字面地或等价地在权利要求的含义的范围内的所有实施例旨在被包括在其中。此外,以上所述的优点不一定是本发明的唯一优点,并且不一定预期所有所述的优点将用本发明的每个实施例实现。

[0147] 应理解的是可以将在此所述的不同实施例的不同特征组合在一起。本申请要求优先权的于2011年10月21日提交的英国专利申请号1118208.6以及随这一申请的摘要中的披露内容通过引用结合在此。

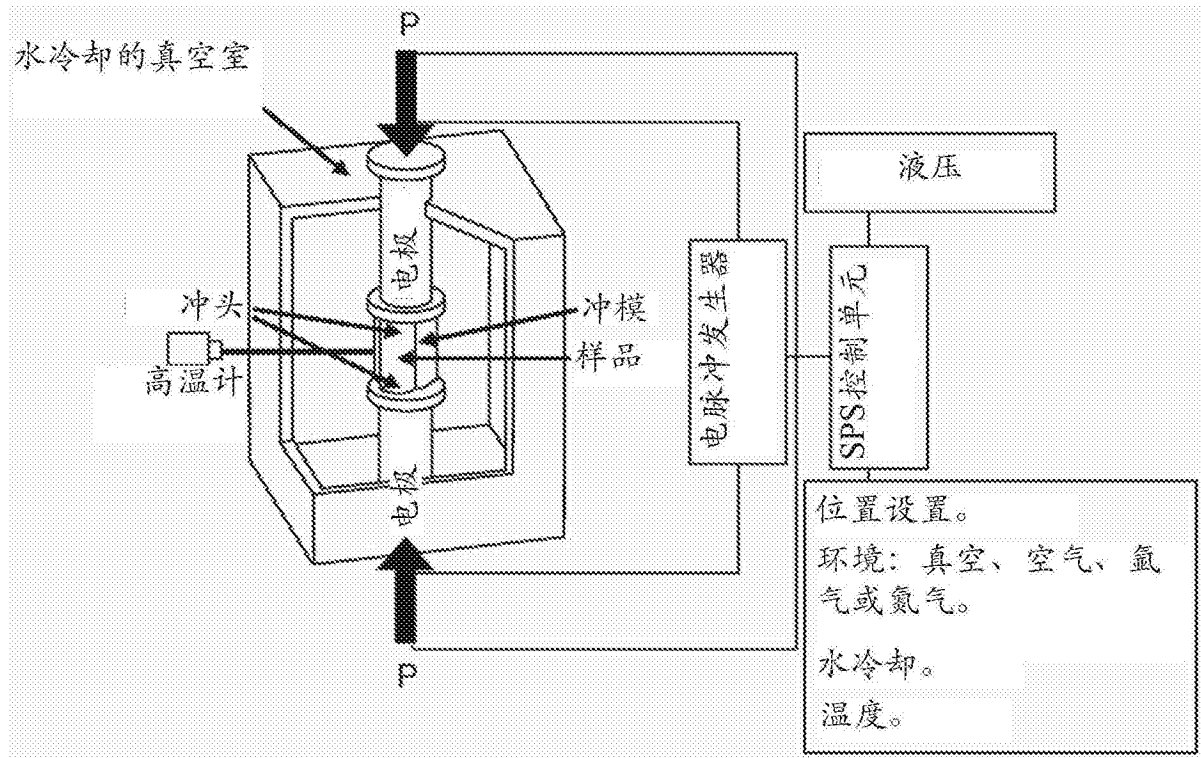


图1A

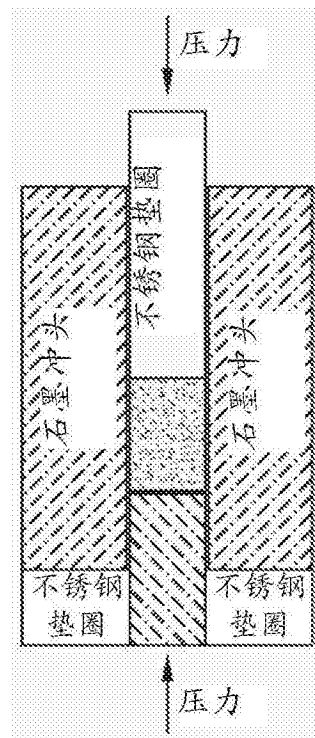


图1B

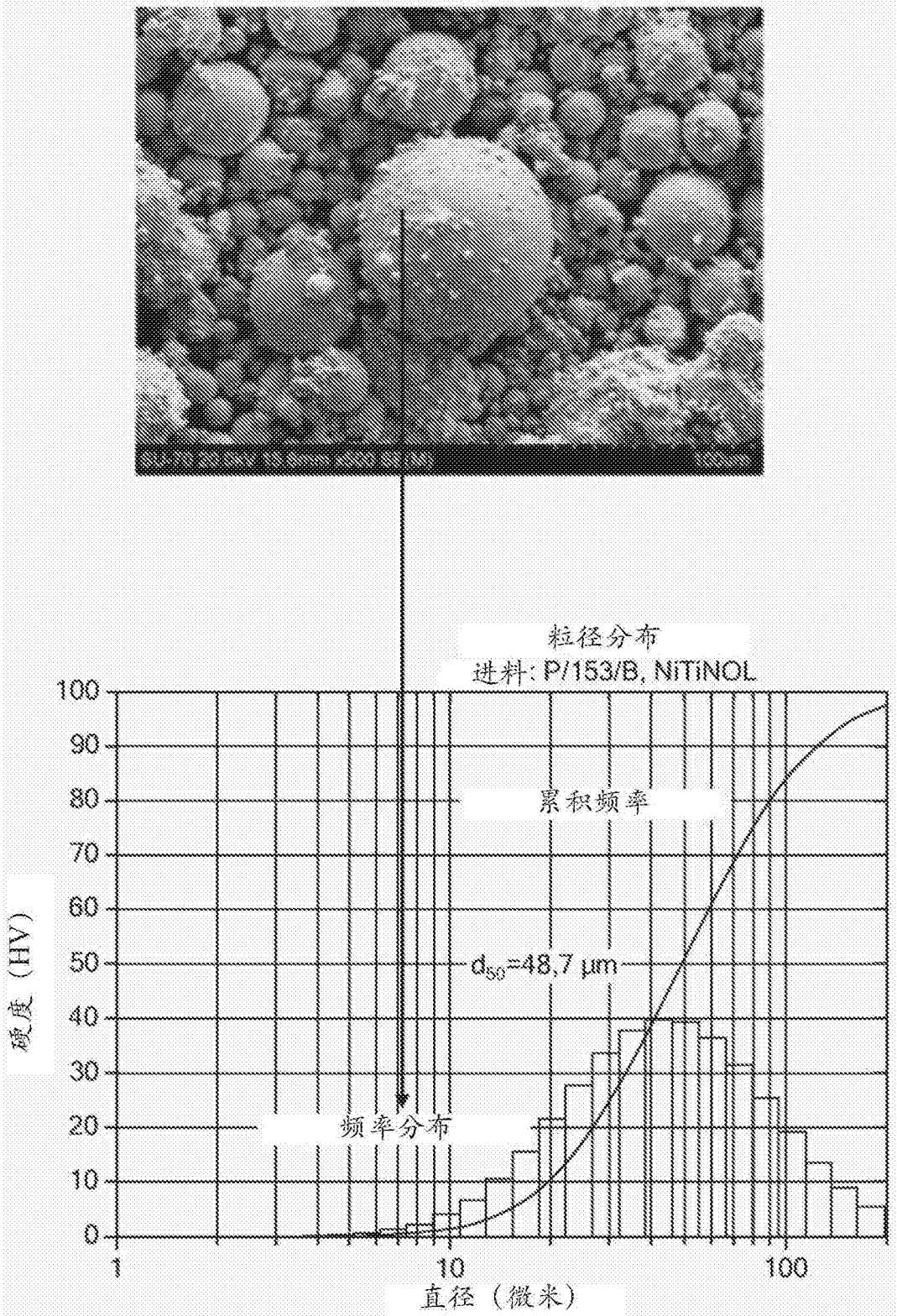


图1C

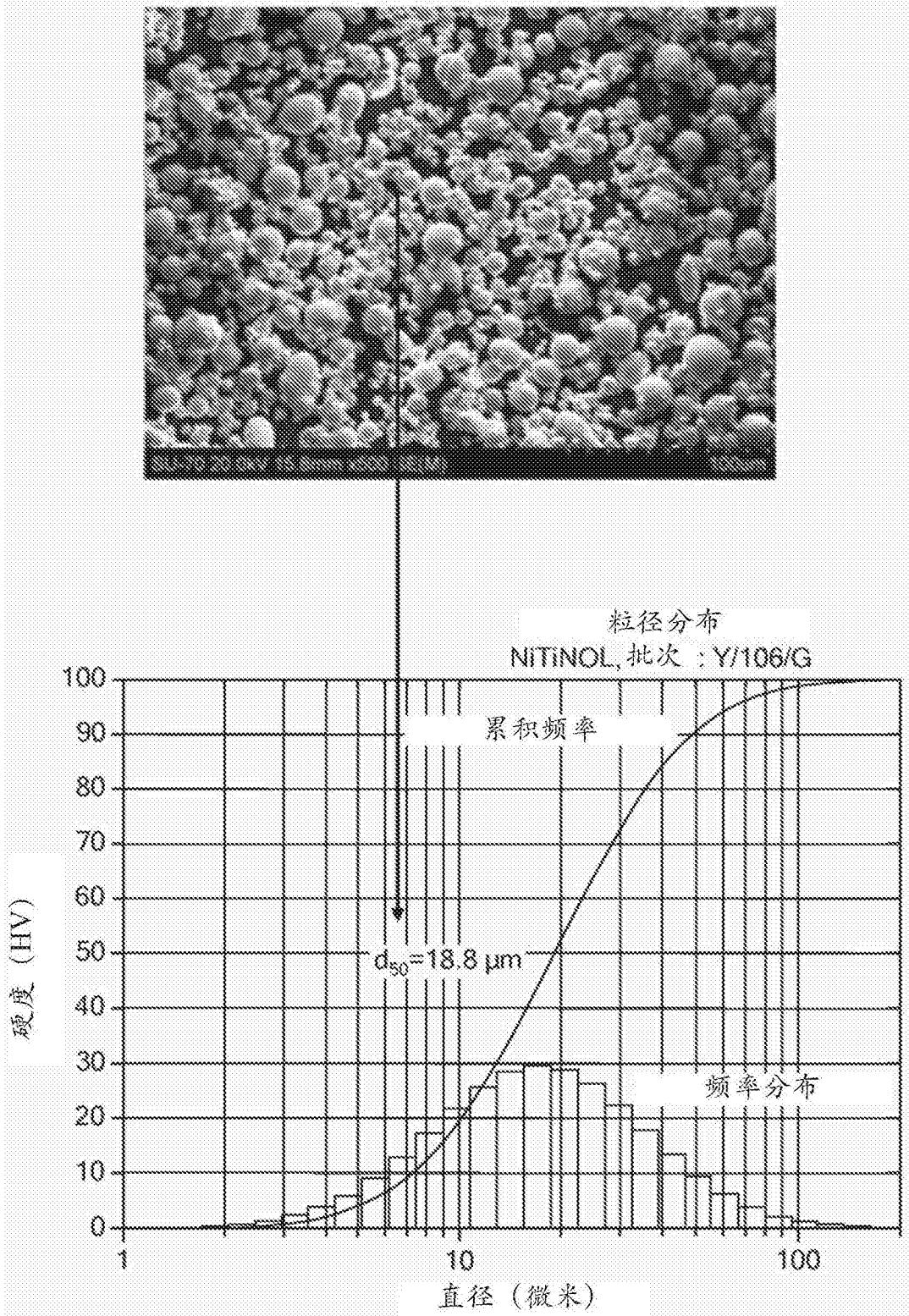


图1D

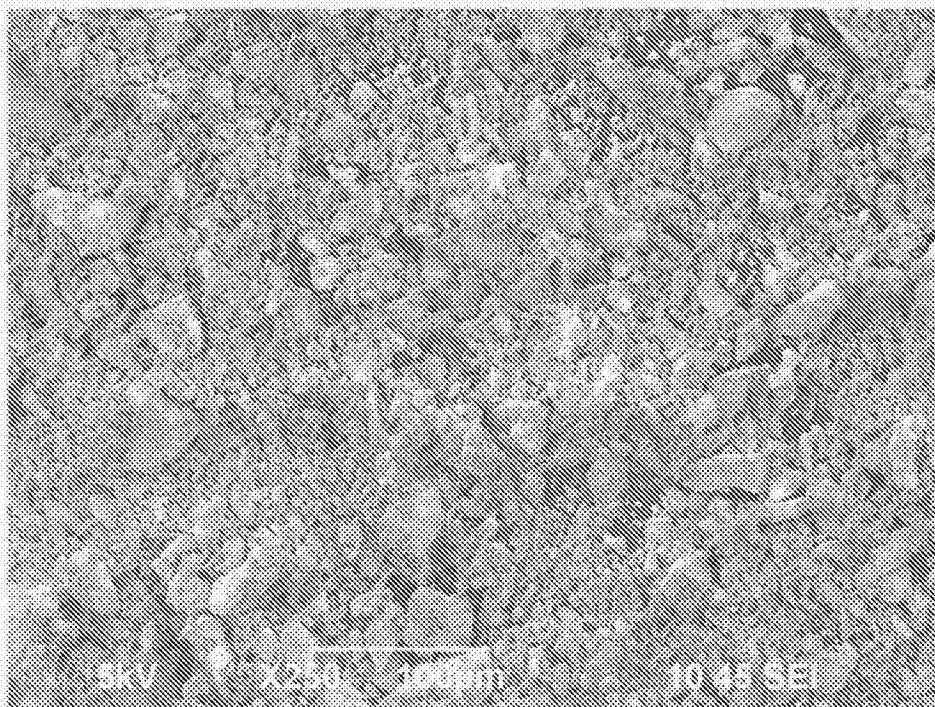


图1E

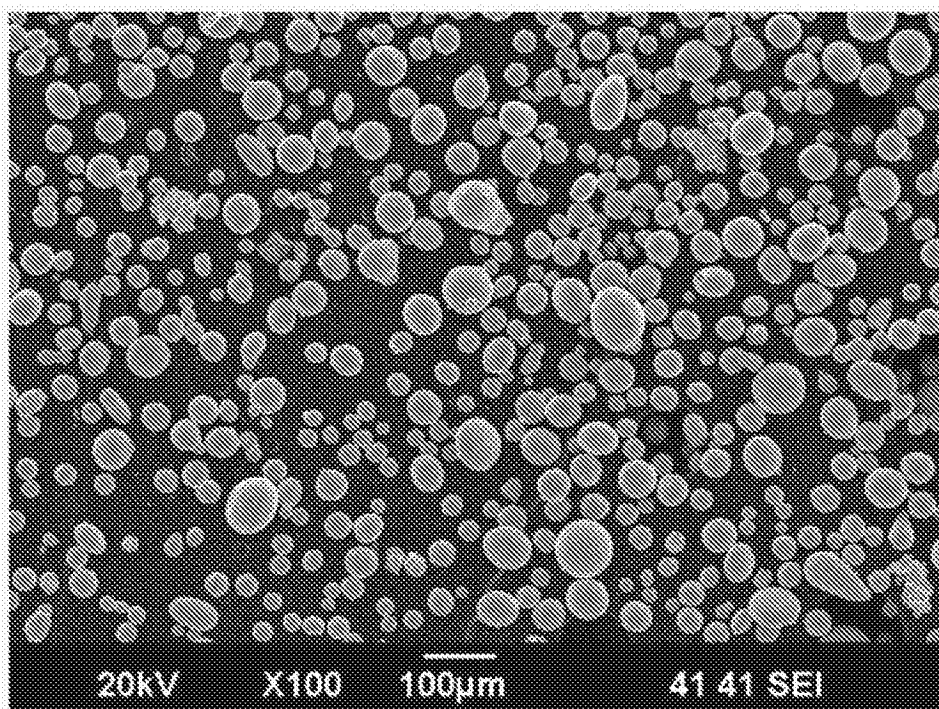


图1F

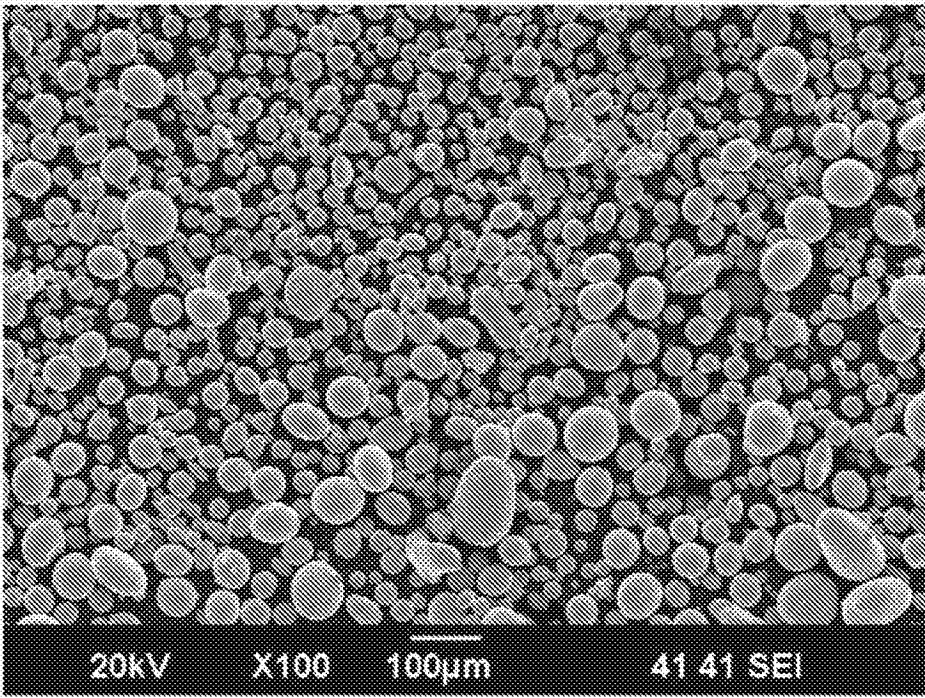


图1G

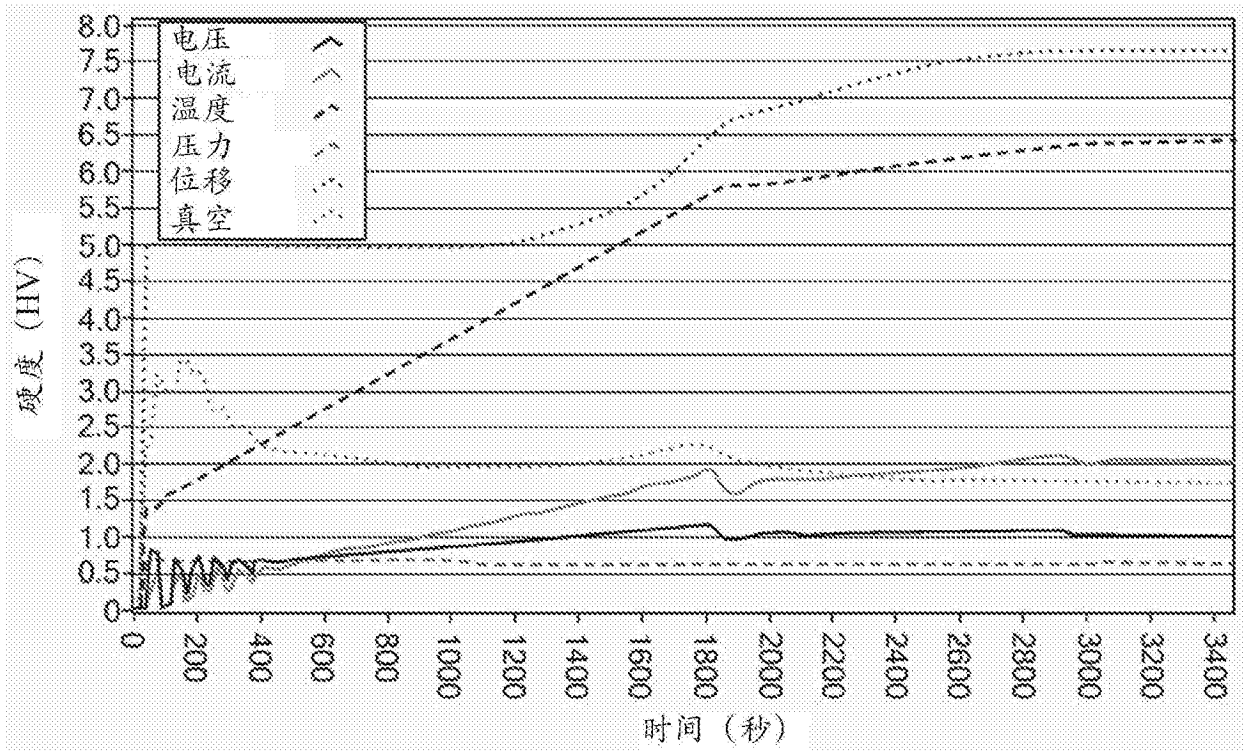


图2

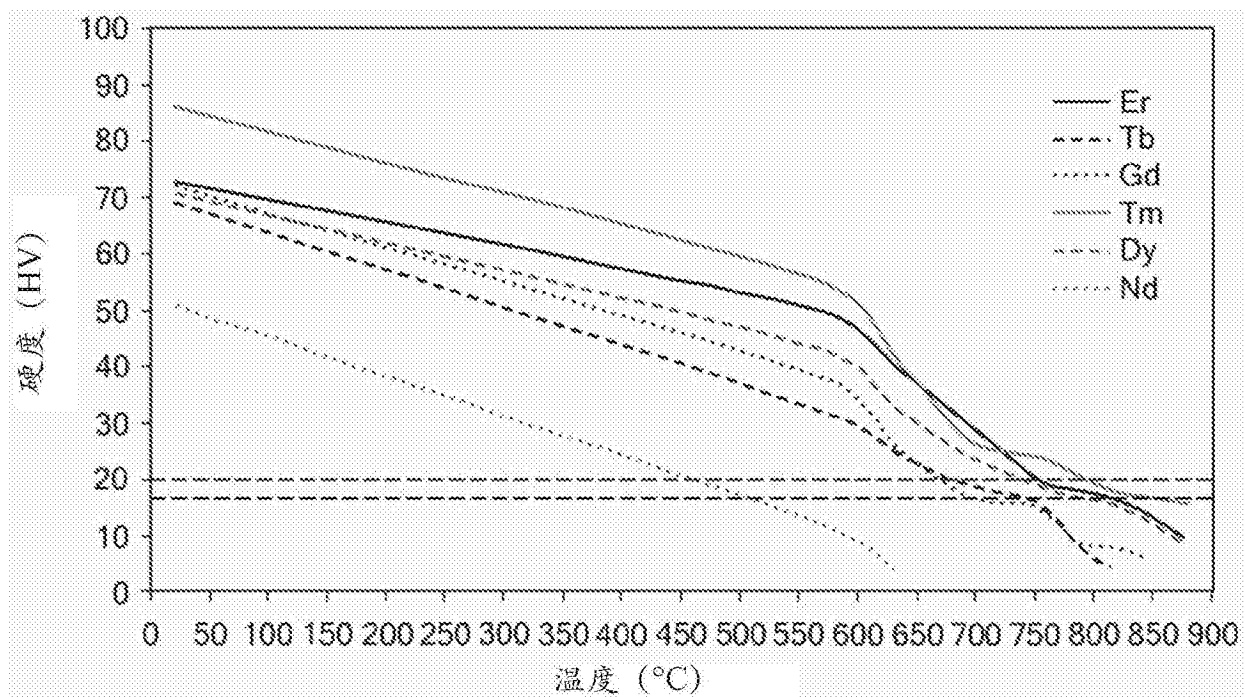


图3

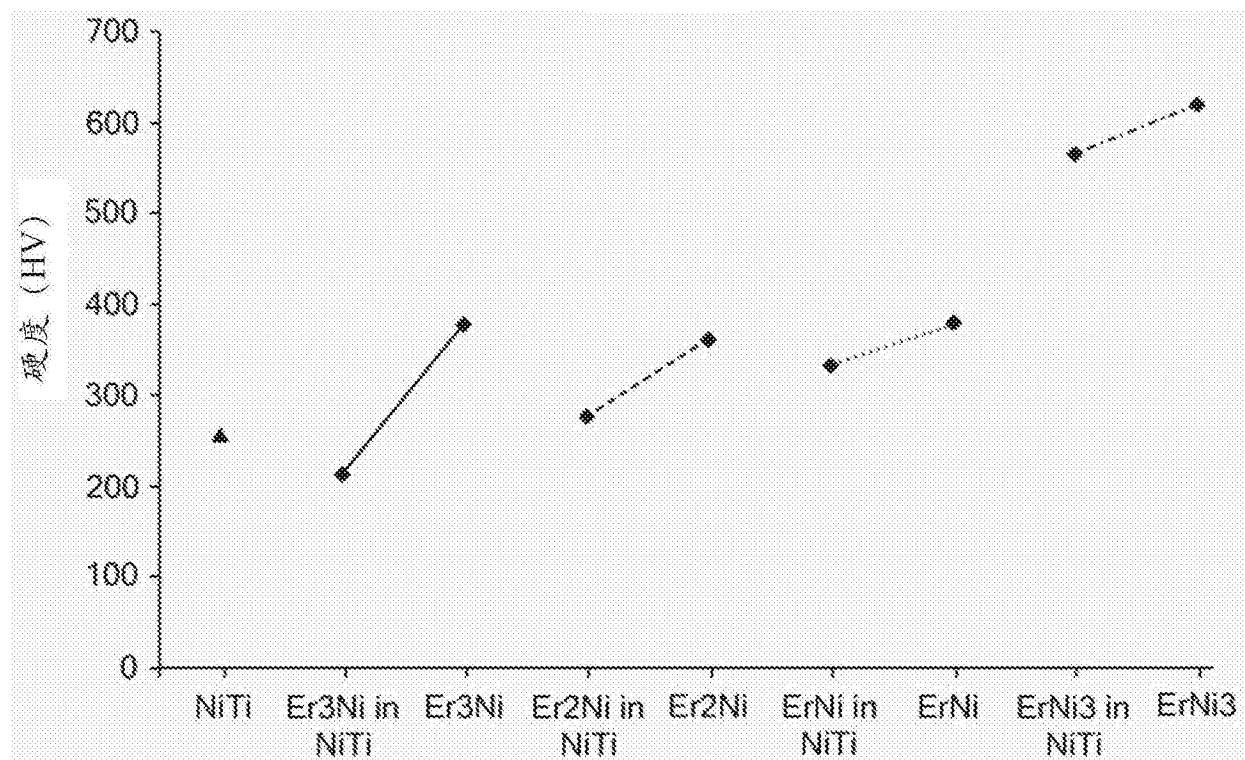


图4

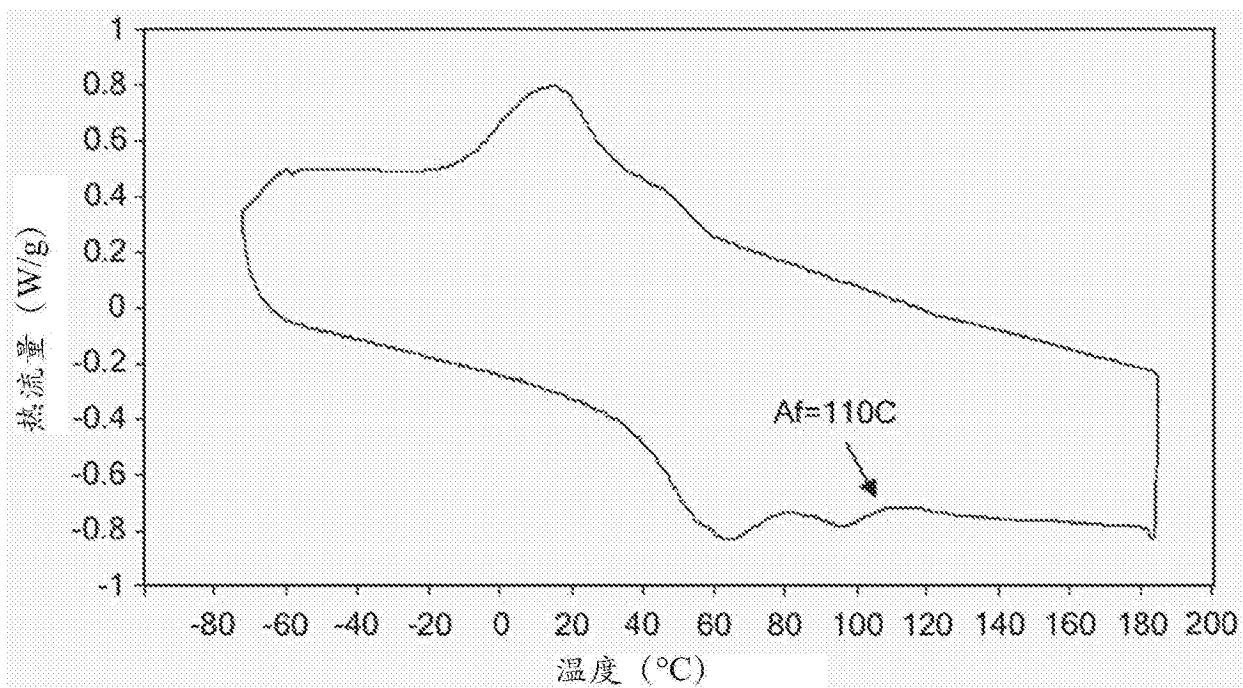


图5A

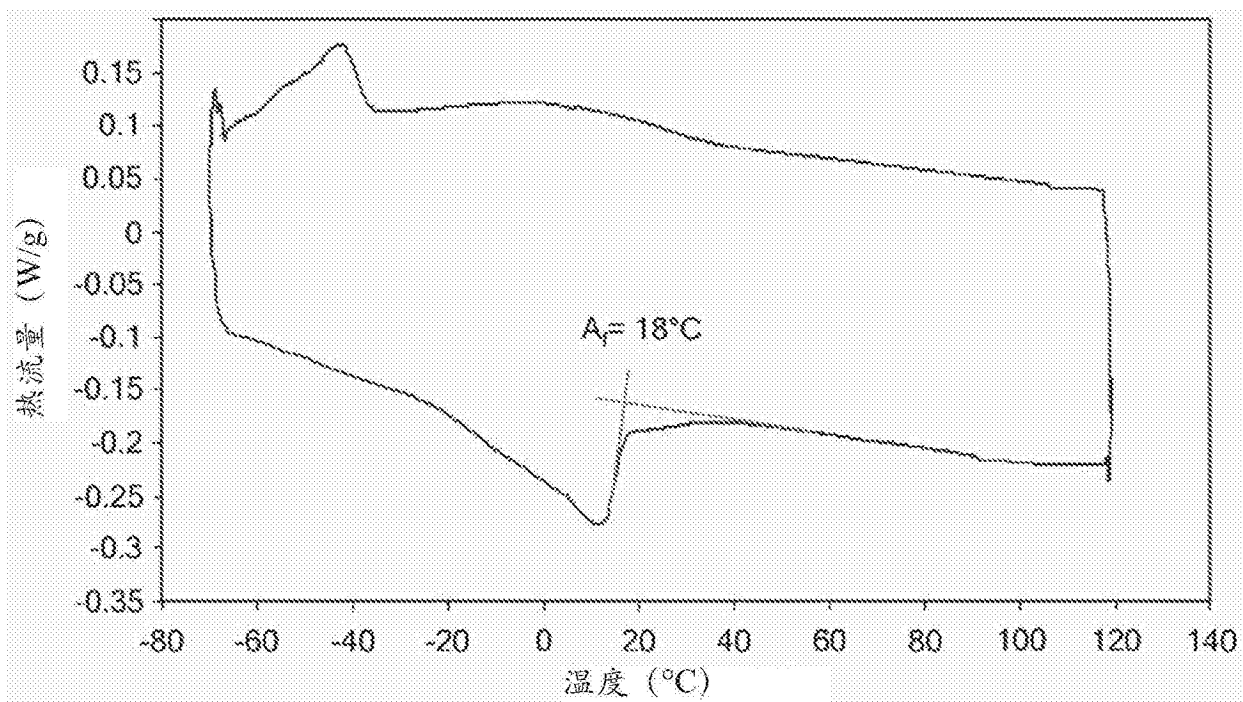


图5B

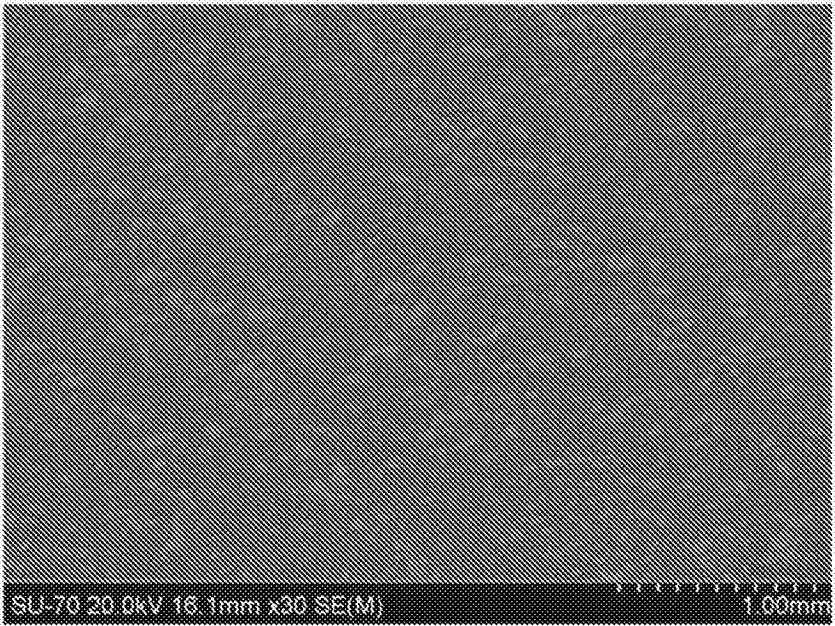
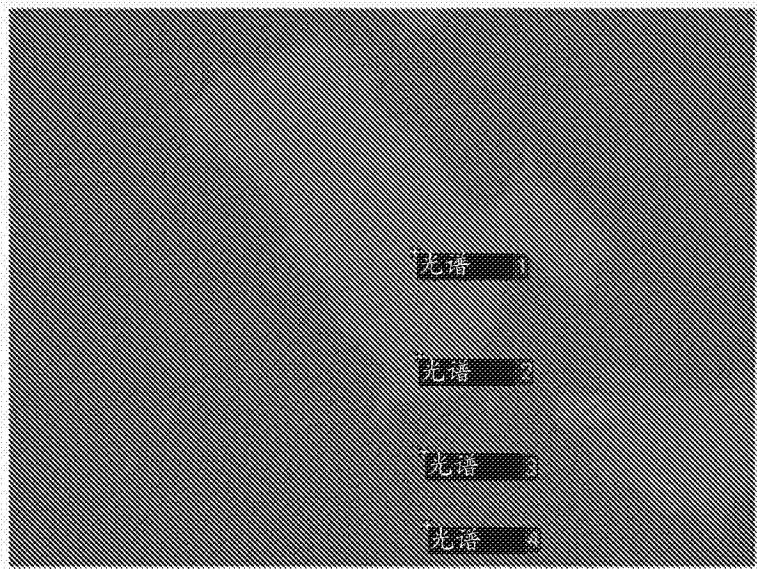


图5C



电子图像 1

	Ti	Ni	Er
光谱 1	4.30	2.80	92.90
光谱 2	7.15	5.13	87.72
光谱 3	50.86	48.78	0.35
光谱 4	50.02	49.70	0.28

图5D

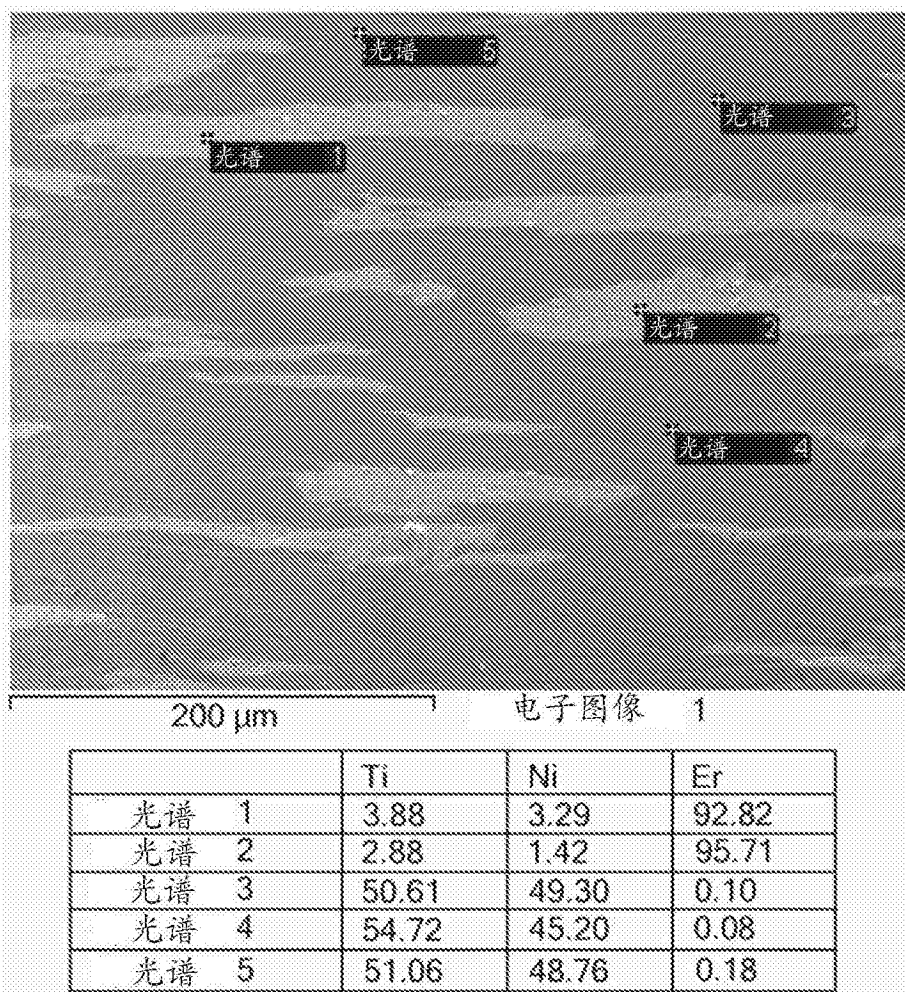


图5E

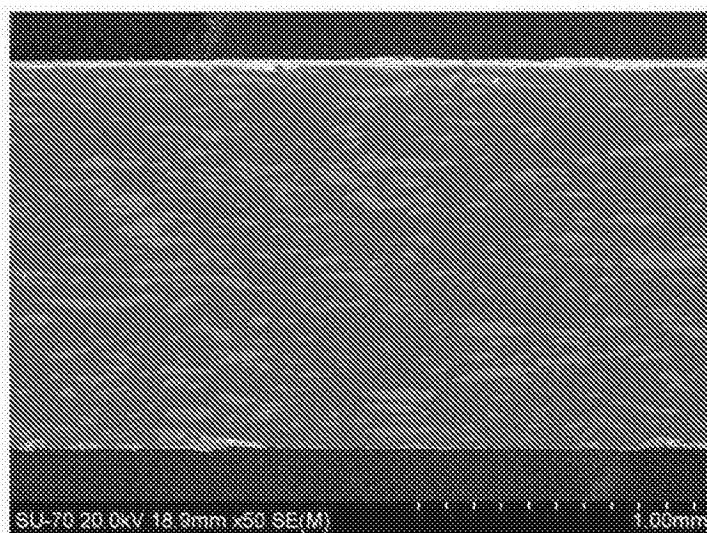


图6A

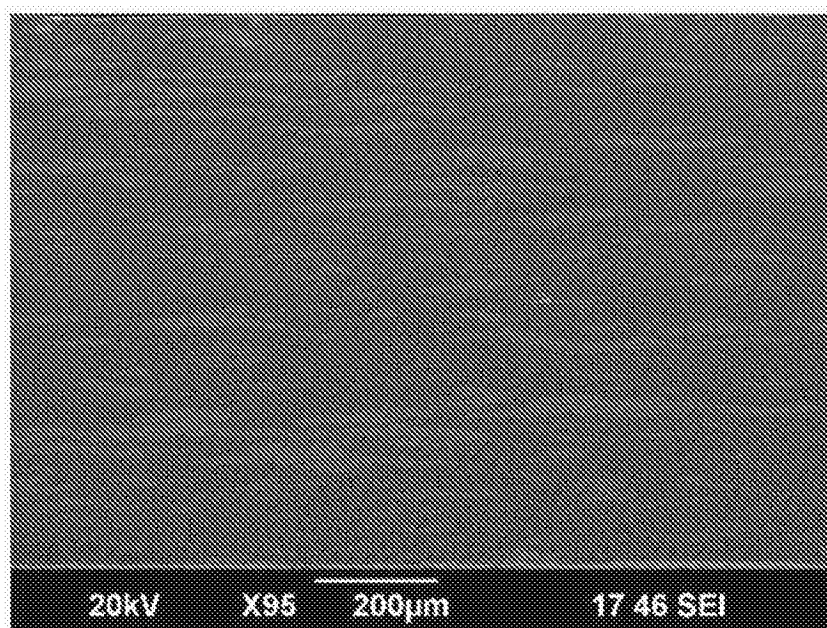


图6B

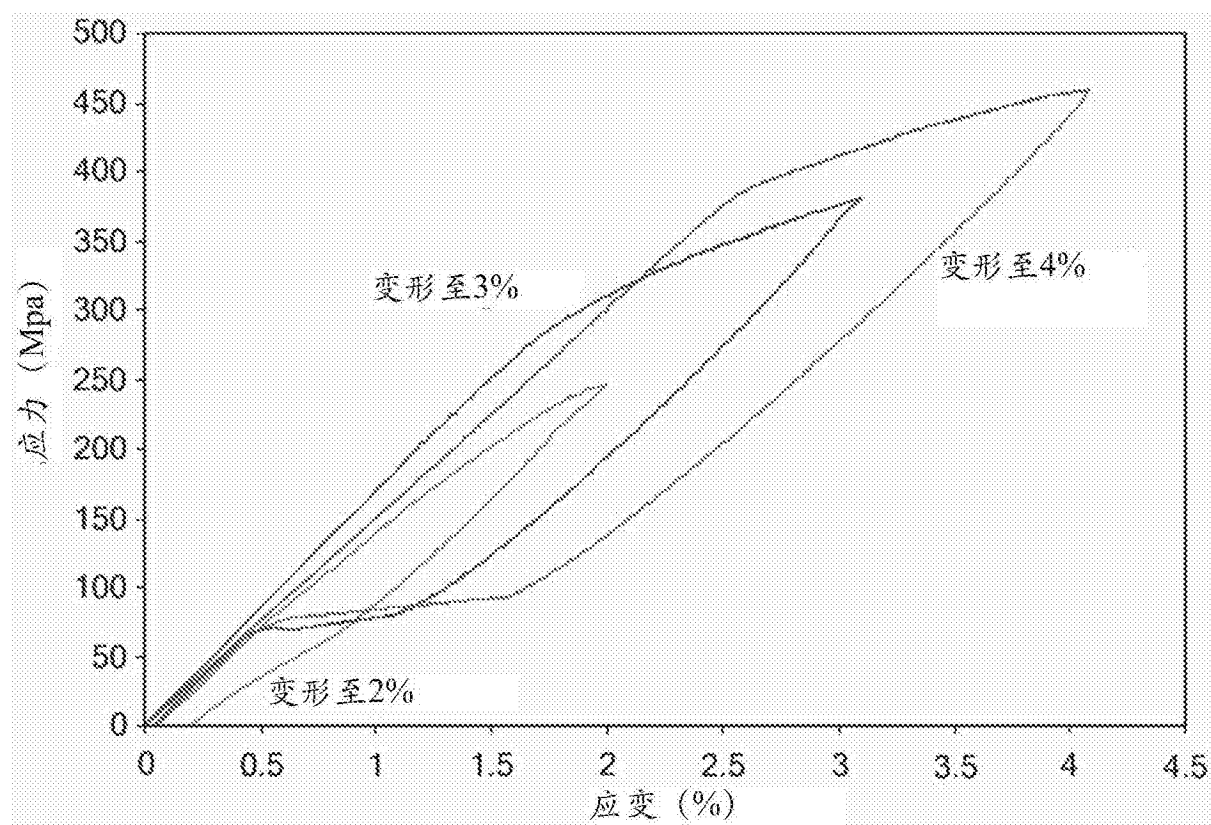


图6C

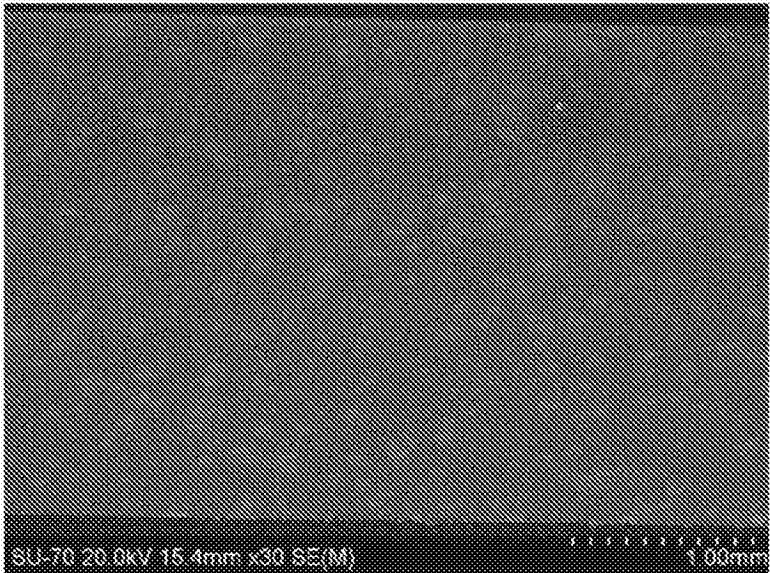


图7A

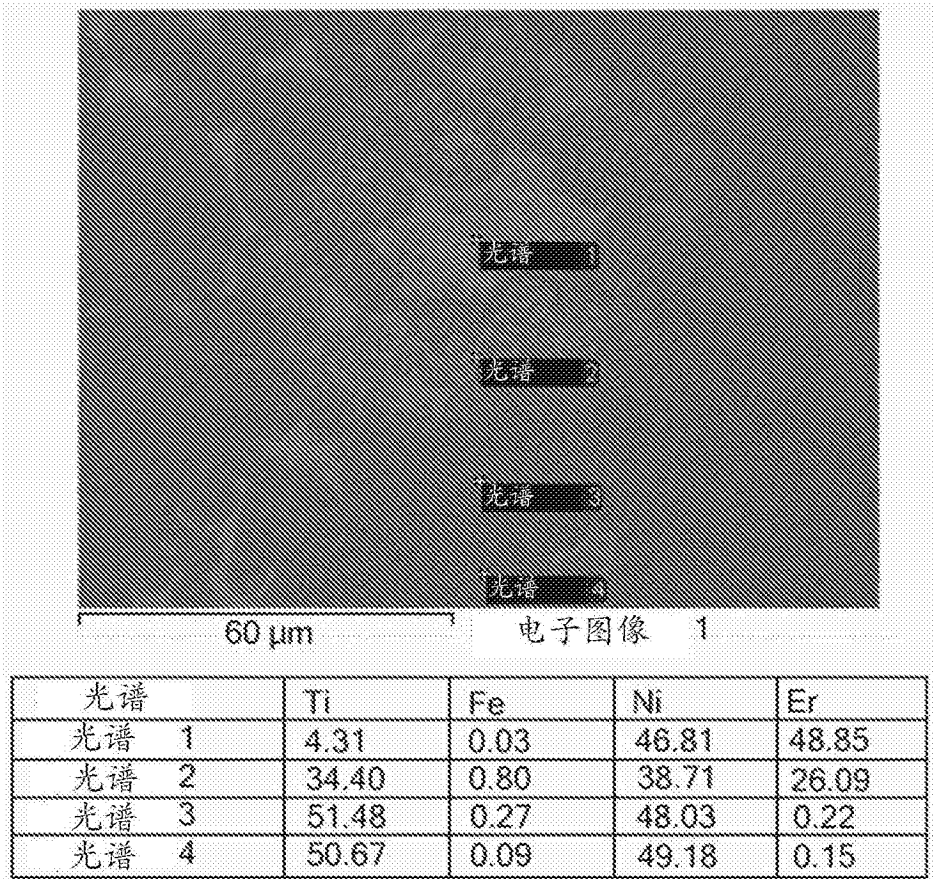


图7B

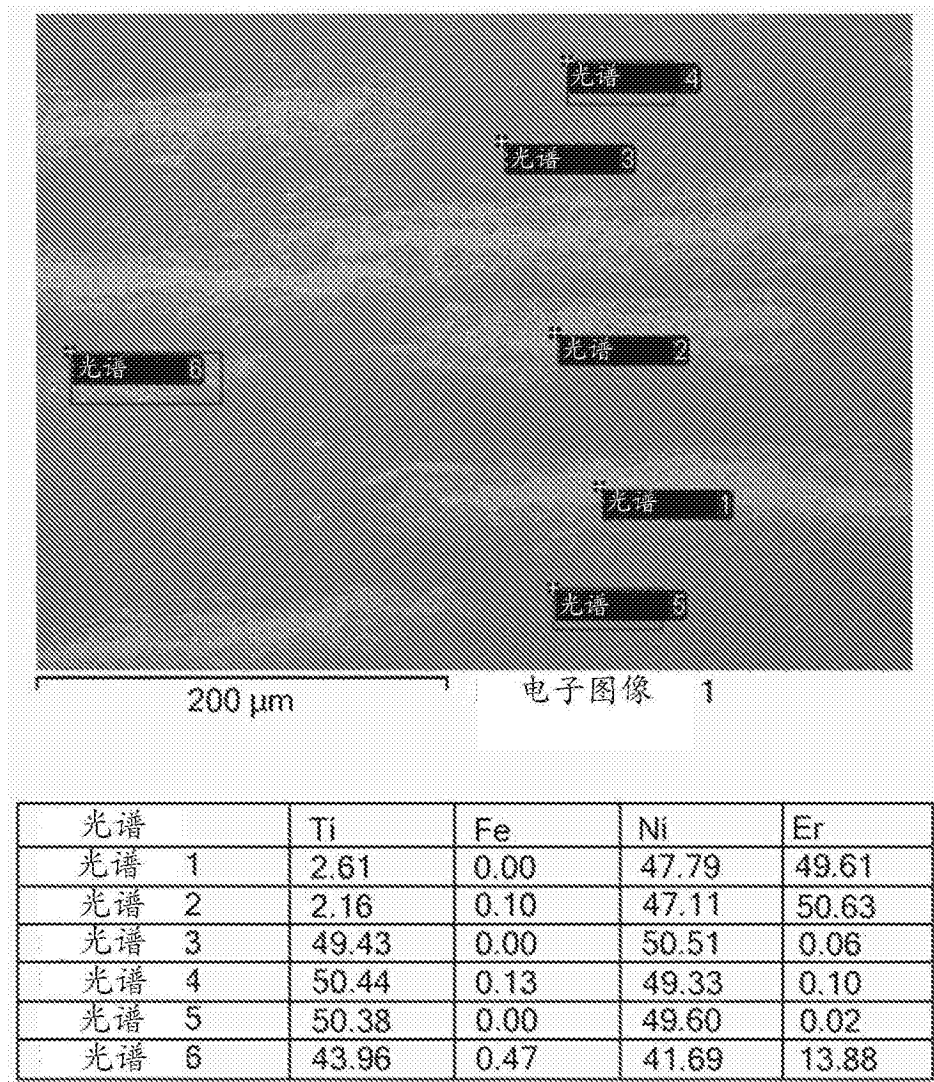


图7C

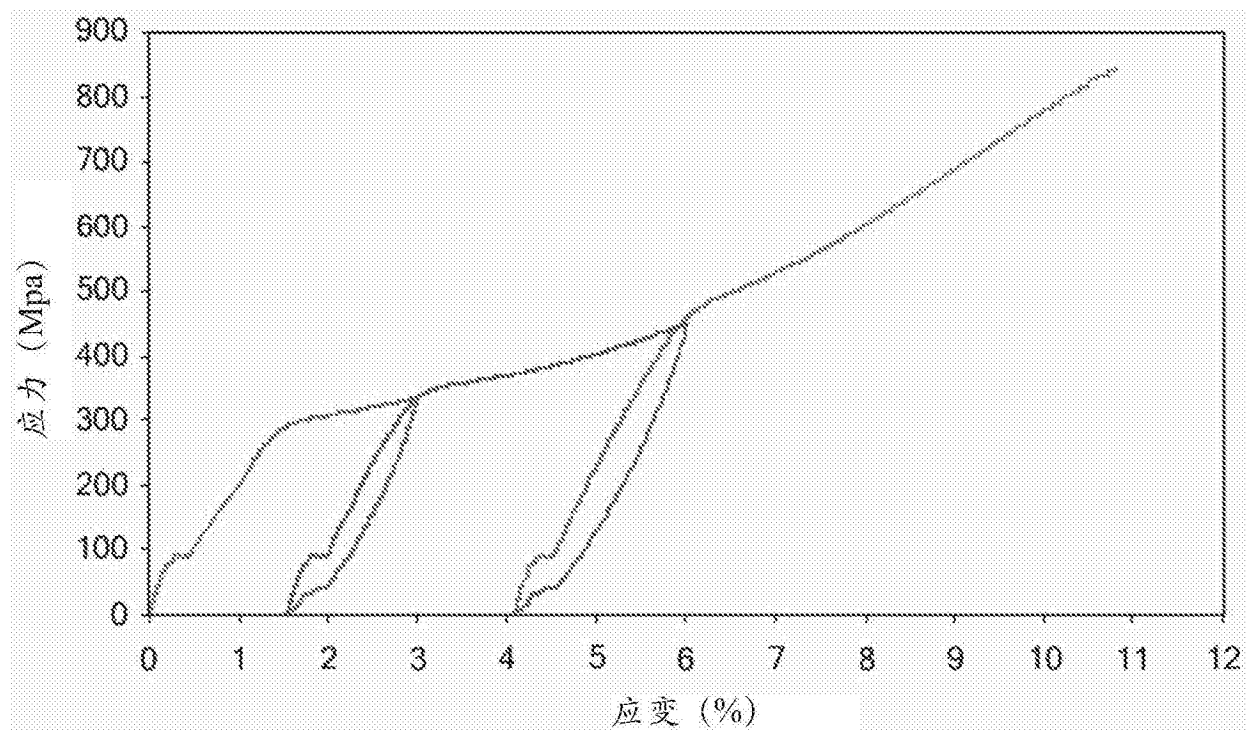


图7D

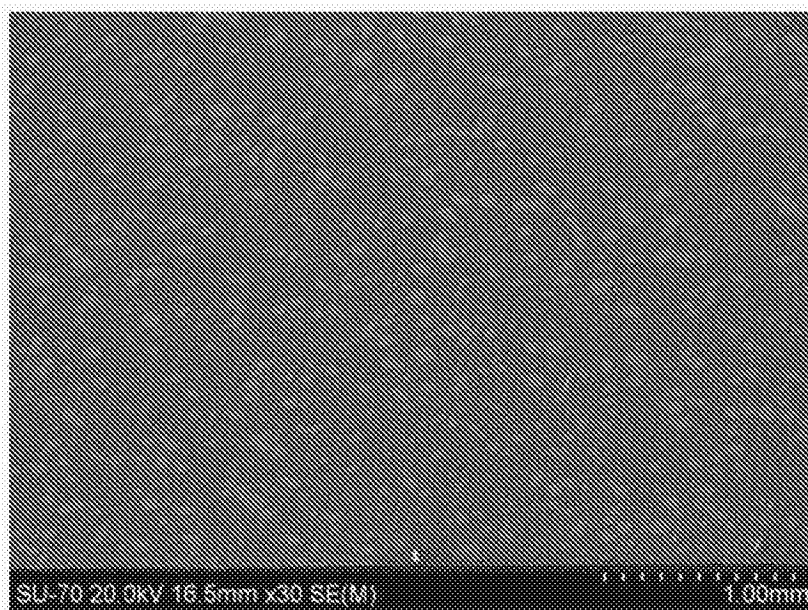


图8A

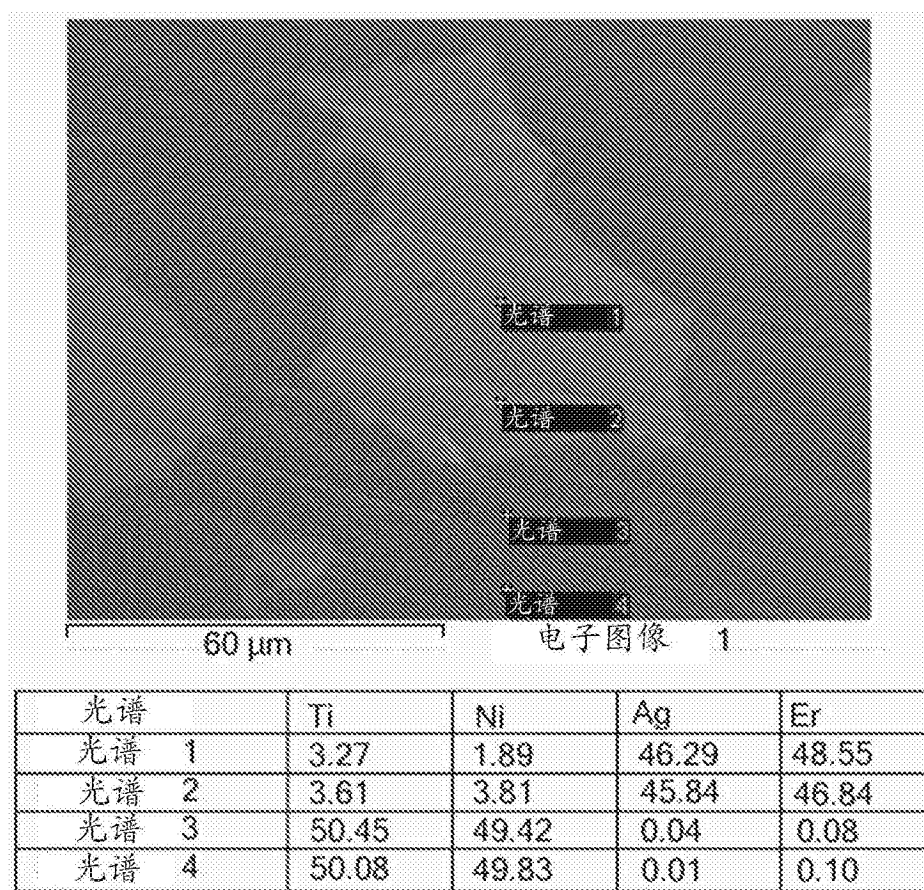


图8B

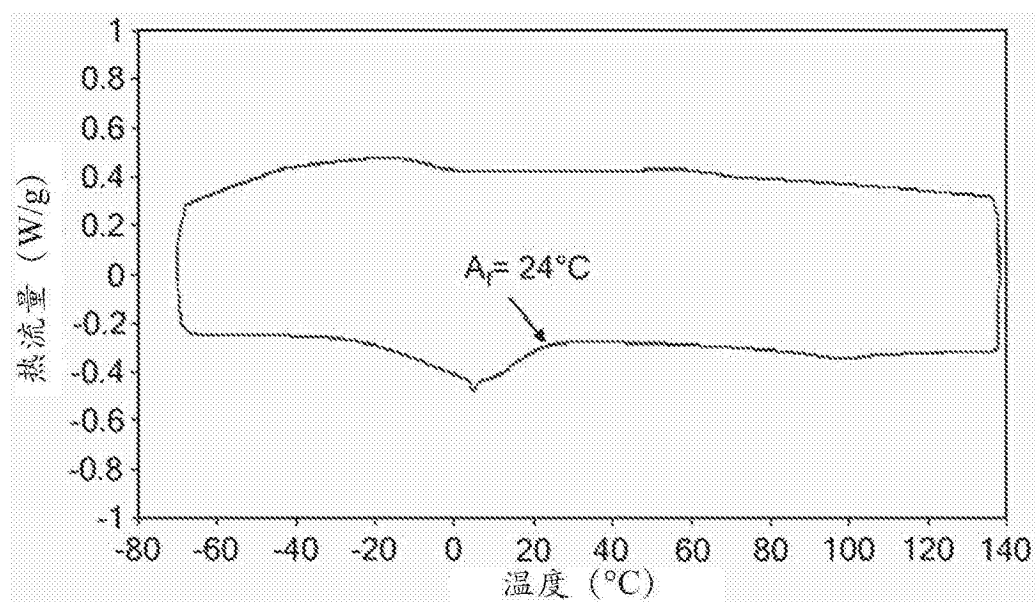


图8C