

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 19/00 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480016533.3

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100432257C

[22] 申请日 2004.4.19

[21] 申请号 200480016533.3

[30] 优先权

[32] 2003.4.18 [33] US [31] 60/464,083

[86] 国际申请 PCT/CN2004/000371 2004.4.19

[87] 国际公布 WO2004/092431 英 2004.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.13

[73] 专利权人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

共同专利权人 香港城市大学

[72] 发明人 M·C·K·张 W·K·K·杨

C·Y·钟 W·W·吕

[56] 参考文献

CN 1119093A 1996.3.27

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

形状记忆材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明主要涉及形状记忆和/或超弹性材料,如镍钛合金。另外或作为选择,本发明涉及初始转变温度 A_f 高于体温的超弹性或假弹性材料。当温度低于材料的初始转变温度 A_f 时,形状记忆材料具有超弹性或假弹性。例如形状记忆材料产生超弹性或假弹性的可工作温度为低于初始转变温度 A_f 约 0°C 至 15°C 。形状记忆材料在室温下是可延展的,在体温下变成超弹性的或假弹性的。此外,本发明涉及制备形状记忆材料或超弹性材料的方法。处理方案可包括但不限于热力学处理、形变热处理、辐射处理和三元合金化。

1. 一种形状记忆材料, 所述形状记忆材料包含镍钛合金, 其中镍与钛的比率约为 50%比 50%; 所述形状记忆材料的初始转变温度 A_f 高于体温。

2. 权利要求 1 的形状记忆材料, 其中所述形状记忆材料的初始转变温度 A_f 高于人体体温。

3. 权利要求 1 的形状记忆材料, 其中所述初始转变温度 A_f 高于体温 0°C - 15°C 。

4. 权利要求 1 的形状记忆材料, 其中所述初始转变温度 A_f 为 36°C 到 72°C 。

5. 权利要求 1 的形状记忆材料, 其中所述初始转变温度 A_f 高于体温 10°C - 15°C 。

6. 权利要求 1 的形状记忆材料, 所述形状记忆材料在室温下可延展。

7. 权利要求 1 的形状记忆材料, 所述形状记忆材料在体温下为超弹性或假弹性的。

8. 一种制品, 所述制品由权利要求 1-7 之一的形状记忆材料形成。

9. 权利要求 8 的制品, 所述制品为选自板、棒、线、螺钉及其任意组合的植入物。

10. 权利要求 8 的制品, 所述制品为杆状、圆柱状、正方形或六边形形状的构件。

11. 一种制备权利要求 1-7 之一的形状记忆材料的方法, 所述方法包括:

提供固溶体形式的原材料; 和

处理所述原材料;

其中所述处理包括:

1) 在 700°C - 900°C 下将原材料进行处理 0.5 小时至 2 小时;

将经热处理的原材料冷却;

2) 在 200℃-520℃ 下将经处理的原材料进行时效处理 0.25 至 2 小时以提供形状记忆材料;

将所述形状记忆材料冷却;

3) 任选地, 将所述材料进行第二次时效处理, 时效处理时间为 0.5-2 小时, 温度为 200-500℃, 然后进行冷却;

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述冷却使用空气、水或炉内进行冷却。。

13. 权利要求 11 的方法, 其中为进行步骤 1) 将所述原材料在 800℃-900℃ 下加热。

14. 权利要求 11 的方法, 其中所述步骤 2) 的老化处理在 250℃-500℃ 下进行。

15. 权利要求 11 的方法, 其中所述老化处理进行 0.5 小时-2 小时。

16. 权利要求 11 的方法, 其中所述第二次老化处理在 250℃-500℃ 下进行。

17. 权利要求 11 的方法, 其中所述第二次老化处理进行 0.5 小时-1 小时。

18. 权利要求 11 的方法, 其中所述处理选自热处理、形变热处理、辐射处理、三元合金化及其任意组合。

19. 权利要求 11 的方法, 所述方法还包括机械处理, 所述机械处理选自压缩、拉伸、弯曲、扭转、冷加工、热加工及其任意组合。

20. 一种形状记忆材料, 所述形状记忆材料根据权利要求 19 的方法形成。

21. 一种制品, 所述制品由权利要求 20 的形状记忆材料形成。

22. 权利要求 21 的制品, 所述制品为超弹性的并提供基本恒定的力, 其中所述力由一种或多种因素决定, 这些因素选自制品的尺寸、制品的数量、形状记忆材料的组成、热处理、形变热处理、辐射处理、三元合金化或上述因素的任意组合。

23. 一种材料, 所述材料根据权利要求 11-18 之一的方法形成。

24. 一种制品, 所述制品由权利要求 23 的材料形成。

形状记忆材料及其制备方法

相关申请的交叉引用

本专利申请要求 2003 年 4 月 18 日提交的美国临时专利申请 60/464,083 的优先权。

技术领域

本发明主要涉及形状记忆材料。更具体地说，本发明涉及超弹性或假弹性材料，这种材料的初始转变温度 A_f 高于体温。此外，本发明涉及制备这种形状记忆材料的方法。

发明背景

镍钛(NiTi)合金具有形状记忆效应和超弹性。形状记忆现象约半个世纪前被首次发现，即材料在低温呈现一种形状而在被加热到更高温度时呈现另一种形状。材料在高温时呈现原形。当降至较低温度时，材料保持原形但是结构变成马氏体，这种情况下材料可容易地在较低温度下变形，形成不同形状。一旦加温，材料变回到奥氏体，此时形变恢复、形状还原(单程形状记忆)。合金也可以具有两种记忆(双程形状记忆)，呈现可逆效应，即加热导致形状变化而冷却后该变化发生逆转。在较低温度稳定的相称为马氏体(B1 \prime)；在较高温度稳定的相称为奥氏体(B2)。

形状记忆效应(SME)源于热弹性马氏体的转变。当母体基质中的奥氏体晶体被冷却至马氏体相变开始温度(M_s)以下时形成马氏体。因为自我调适结构中的马氏体孪晶的形成，这个阶段没有宏观的形状变化。在低于马氏体相变结束温度(M_f)的温度下，当马氏体获得增加的应力时，孪晶边界能移动和消失，产生宏观形变。当加热至高于奥氏体相变开始温度(A_s)时，变形的马氏体通过相反的转变(从马氏体

到奥氏体)能够恢复为母体相的原形。如果基质中马氏体相在增加的应力下,马氏体的重取向有时可发生。这种现象极大地促成了形状记忆效应。

当在高于奥氏体相变结束温度 A_f 的温度下形状记忆合金显示出好的性能,在高于 M_s 的温度下合金发生形变时,产生超弹性(SE)或是假弹性(PE)。例如,对 PE 来说,最好的可工作温度范围是高于 A_f 温度 10°C 至 15°C 之间。这个效应是由于在高于 M_s 的温度下形成了应力诱导的马氏体(SIM)而引起的。由于马氏体随着应力的施加而产生,当应力移除时,马氏体立即恢复成未变形的奥氏体。这个过程产生了这些合金的“类橡胶”行为。该材料在拉伸或压缩试验中的应力应变曲线上表现出两个平稳段,一个在上部(加荷),另一个在下部(卸荷),其为超弹性区域。

发明概述

本发明提供了形状记忆材料,这种材料的超弹性的可工作温度范围为低于所述材料的初始转变温度 A_f 约 0°C 至 15°C 之间。例如所述形状记忆材料可以是经热处理的镍钛合金。所述形状记忆材料的物理性质使得所述材料在室温下具有延展性,但是在体温下变成超弹性的或是假弹性的。所述形状记忆材料可用在各种应用上,包括但不限于整形外科植入物。

本发明还提供了制备形状记忆材料的方法。所述方法包括在约 700°C - 900°C 下将原材料处理约 0.5 小时至 2 小时。经热处理的原材料可用各种方式冷却,例如用空气、水或炉内冷却。可在约 200°C -约 520°C 下将经处理的原材料时效处理 0.25 至 2 小时以提供形状记忆材料。所述形状记忆材料可通过各种方式冷却,例如用空气、水或炉内冷却。

任选所述方法包括材料的第二次时效处理方法,时效处理时间为约 0.5-2 小时,时效处理温度为约 200°C -约 500°C , 然后进行冷却,

如用空气、水或炉内冷却。

附图简述

结合附图，将更好地理解本发明详述，该附图用于举例说明。本发明不限于这些图中显示的示例性的实施方案。

图 1 表示用于调节固溶体的初始转变温度 A_f 高于体温的各种热处理方案。

图 2 表示固溶体的第二次时效处理的各种方案。

图 3 表示固溶体的第二次时效处理的各种可选方案。

图 4 表示第 5 号试样的机械测试结果，第 5 号试样在人的体温(如 96-99°F)下具有超弹性。

发明详述

为了加强对本发明原理的理解，将结合附图举例说明各种示例性的实施方案并进行非常详细的讨论。尤其将对各种热处理方案进行讨论，这将促进利用或最大限度地使用形状记忆材料的超弹性或假弹性，如人体体温下的镍钛合金。

本发明提供具有形状记忆效应的新材料。在加热或冷却的条件下，通过相变所述形状记忆效确保材料能够恢复到预定形状。例如所述材料能在体温下(如人体体温)具有形状记忆效应。另外或者作为代替，本发明提供了具有超弹性或假弹性的新材料。材料的超弹性或假弹性意味着：当材料在超过它的弹性限度但仍在塑性限度之内发生机械或物理变形时，材料能获得恒定的力或近似恒定的力。此力可在变形过程中保持恒定或基本恒定。例如所述材料可在体温下(如人体体温)具有超弹性或假弹性。

在一个示例性的实施方案中，形状记忆材料的初始转变温度 A_f 高于体温(如人体体温)。例如人体体温的正常范围为约 36.1°C-约 37.8°C。在一个示例性的实施方案中，所述材料的初始转变温度 A_f 为约 36°C-

约 72°C。在一个示例性的实施方案中，在没有任何应力施加在材料上的情况下，所述材料的初始转变温度 A_f 高于体温约 0°C-约 15°C。例如所述材料的初始转变温度 A_f 为约 36°C-约 53°C。在另一个示例性的实施方案中，所述材料的初始转变温度 A_f 高于体温约 10°C 至约 15°C。例如所述材料的初始转变温度 A_f 为约 46°C 至约 53°C。

在另一个实施方案中，本发明提供具有超弹性或假弹性的材料。在一个示例性的实施方案中，所述材料在体温下具有超弹性或假弹性。在另一个示例性的实施方案中，所述材料在室温下为延展性的，但是在人体温度下变为超弹性或假弹性相。

所述材料可具有各种形式和/或组成。例如所述材料可为合金形式。在一个示例性的实施方案中，所述材料包含镍钛合金。在另一个示例性的实施方案中，所述材料包含等原子的镍钛合金，如镍和钛的比率约为 50% 比 50%。应当理解其他形式和/或组成的材料也在本发明的范围内。

依照本发明的另一方面，各种制品由形状记忆和/或超弹性材料形成。例如所述制品为各种形状的构件，如杆状、圆柱状、正方形、六边形或其他形状或以上形状的组合。另外或者作为代替，形状记忆和/或超弹性材料有各种应用，包括但不限于各种医学的用途如整形外科植入物。例如形状记忆材料和/或镍钛合金制成各种板、棒、线、螺钉或以上的组合作为植入物应用到患者的骨头或其他组织或器官。应当理解的是所述形状记忆和/或超弹性材料的其他应用也在本发明范围之内。

在一个实施方案中，由形状记忆和/或超弹性材料形成的制品或构件具有形状记忆性质和/或超弹性。例如所述制品或构件有超弹性且能提供基本恒定或近似恒定的力。在一个示例性的实施方案中，所述制品为医学植入物的形式并为骨头的固定提供恒定的力。在一个示例性的实施方案中，通过各种方式决定或控制这种恒定的力以加强或减弱所述材料产生的力。例如恒定的力通过所用制品的尺寸

或数量、材料的组成、热处理、形变热处理、三元合金化、辐射处理及上述各因素的组合来决定。应当理解的是决定或控制恒定的力的其他处理方法也在本发明范围之内。

本发明的又一个方面提供了制备形状记忆和/或超弹性材料的方法。例如使用一次或多次热处理、形变热处理、辐射、三元合金化等方法。在一个示例性的实施方案中，热处理用来形成形状记忆和/或超弹性材料。应当理解的是各种其他处理方法和/或处理方法的组合也在本发明范围之内。任选采用一种或多种其他机械处理来制备形状记忆和/或超弹性材料，其他机械处理方法如压缩、拉伸、弯曲、扭转、冷加工、热加工等。

在一个实施方案中，所述方法包括固溶体处理和原材料的时效处理。在一个示例性的实施方案中，所述原材料为任何合金，如镍钛合金。在固溶体处理中，将原材料加热至接近原材料的结晶温度。升高温度引起原子扩散、重结晶和/或沉淀。经处理的材料经过各种常规方法冷却和/或时效处理以形成初始转变温度 A_f 高于体温的形状记忆材料。

在一个示例性的实施方案中，原材料的固溶体处理在约 700°C-约 900°C 下进行。在一个示例性的实施方案中，在约 800°C-约 900°C 下处理原材料。在另一个示例性的实施方案中，在约 800°C 下处理原材料。另外或者作为代替，固溶体处理持续约 0.5 小时至 2 小时。应当理解的是固溶体处理的各种其他实施方案也在本发明范围之内。

在另一个示例性的实施方案中，处理过的原材料通过各种常规方法冷却，如通过空气、水或炉内冷却。例如处理过的原材料用水淬火。应当理解的是冷却处理的各种其他实施方案也在本发明范围之内。

在另一个示例性的实施方案里，处理过的原材料的时效处理在约 200°C-约 520°C 下进行以获得形状记忆或超弹性材料。在一个示例性的实施方案中，时效处理在约 250°C-约 500°C 下进行。另外或作为

选择, 时效处理进行约 0.25 小时-2 小时。在一个示例性的实施方案中, 时效处理进行约 0.5 小时-2 小时。应当理解的是时效处理的各种其他实施方案也在本发明范围之内。

任选用第二次时效处理来增强形状记忆材料的超弹性或假弹性。在一个示例性的实施方案中, 第二次时效处理在约 200°C-约 500°C 下进行。在另一个示例性的实施方案中, 第二次时效处理在约 250°C-约 500°C 下进行。另外或作为选择, 第二次时效处理进行约 0.5 小时-2 小时。在一个示例性的实施方案中, 第二次时效处理进行约 0.5 小时-1 小时。应当理解的是第二次时效处理的各种其他实施方案也在本发明范围之内。

本发明还提供依据上述方法形成的材料。在一个示例性的实施方案中, 所述材料的初始转变温度 A_f 高于体温。例如所述材料的初始奥氏体相结束温度高于体温约 0°C 至 15°C。在一个示例性的实施方案中, 所述材料包含镍钛合金。例如 NiTi 合金的镍与钛的比率约为 50%比 50%。

图 1 说明了各种示例性的热处理方案, 列出了固溶体温度、时效温度、处理时间和冷却方法。此外, 还列出了各试样的奥氏体相开始温度、峰处温度和结束温度。在一个示例性的实施方案中, 在约 800°C 下将第 5 号试样处理约 1 小时。这样处理的固溶体在炉内冷却。在约 450°C 下将处理后的固溶体时效处理约半小时, 随后用水淬火。这样形成的材料的初始奥氏体相开始温度约为 26°C, 初始奥氏体相峰处温度约为 33.5°C, 初始奥氏体相结束温度约为 47°C。

在另一个示例性的实施方案中, 在约 800°C 下将第 7 号试样处理约 1 小时并在炉内冷却。在约 450°C 下将处理过的固溶体时效处理约 0.75 小时, 随后用水淬火。得到的材料的初始奥氏体相开始温度约为 16°C, 初始奥氏体相峰处温度约为 22.5°C, 初始奥氏体相结束温度约为 44°C。

在另一个示例性的实施方案中, 在约 800°C 下将第 14 号试样处

理约 1 小时并在炉内冷却。在约 500℃ 下将处理过的固溶体时效处理约 0.5 小时，随后在炉内冷却。这样形成的材料的初始奥氏体相开始温度约为 12℃，初始奥氏体相峰处温度约为 32℃，初始奥氏体相结束温度约为 43℃。

图 2 和图 3 表示各种可选的热处理方案。例如第 20 号至第 40 号的各试样首先经历如图 1 中所列的一种热处理方案。在图 2 所示各种示例性的实施方案中，第 20 号至第 30 号的各试样首先经历如上所述的第 7 号样品的热处理方案。第 20 号至第 30 号的各种试样然后经历各种类型的第二次时效处理，如在图 2 中说明的那些处理。例如第 21 号试样经历温度约为 300℃、长约半小时的第二次时效处理，然后用水淬火。得到的材料的初始奥氏体相开始温度约为 25℃，初始奥氏体相峰处温度约为 33.5℃，初始奥氏体相结束温度约为 50℃。

在图 3 中所列的另一些示例性的实施方案中，第 31 号至第 42 号的试样首先经历上述第 14 号样品的热处理方案。第 31 号至第 42 号的试样然后经历各种类型的第二次时效处理，如在图 3 中说明的那些处理。例如第 38 号试样经历温度约为 300℃、长约 1 小时的第二次时效处理，然后用水淬火。得到的材料的初始奥氏体相开始温度约为 26℃，初始奥氏体相峰处温度约为 36.5℃，初始奥氏体相结束温度约为 44℃。

图 4 列出第 5 号试样的机械测试结果。该试样的初始转变温度 A_f 高于人体体温 10℃，同时在人体体温下观察到超弹性或假弹性。

虽然已举例说明了各种热处理方案，以此来制备形状记忆材料和/或超弹性材料和/或将形状记忆材料和/或超弹性材料初始转变温度 A_f 调节至高于体温，应当理解的是调节初始转变温度 A_f 的各种其他方案也在本发明范围之内。

应当理解的是本文描述的各种特征(feature)可单独使用或以其任意的组合结合使用。因此，本发明不仅限于本文具体描述的实施方案

案。虽然以上描述和附图代表了本发明优选的实施方案，应当理解的是在不偏离本发明精神的情况下，可进行各种增加、修改和代替。特别是，本领域技术人员清楚在不偏离本发明的精神或本质特征的情况下，本发明可包括其他特定的形式、结构、排列(arrangement)、比例以及与其他元素、材料和成分。本领域技术人员应当理解在不偏离本发明的原理的情况下，在本发明的实践中可具体根据特定的环境和操作需要对结构、排列、比例、材料和成分及其他作出多种修改。因此认为现有的公开的实施方案在所有方面为说明性的，而不是限制性的。

试样序号	固溶体温度 (°C)	固溶体处理 时间(小时)	冷却 方法	时效处理温度 (°C)	时效处理时间 (小时)	冷却方法	奥氏体相开 始温度(°C)	奥氏体相峰 处温度(°C)	奥氏体相结 束温度(°C)
1	800	1	炉内冷却	450	0.5	水淬灭	26	33.5	47
2	800	1	炉内冷却	400	0.5	水淬灭	26	29	52
3	800	1	炉内冷却	400	0.5	炉内冷却	37.5	41	58
4	800	1	水淬灭	450	0.5	水淬灭	26.5	33	58
5	800	1	炉内冷却	450	0.5	水淬灭	26	33.5	47
6	800	1	炉内冷却	450	0.5	炉内冷却	30.5	36.5	48
7	800	1	炉内冷却	450	0.75	水淬灭	16	22.5	44
8	800	1	炉内冷却	450	0.75	炉内冷却	35	39	56
9	800	1	炉内冷却	460	0.5	炉内冷却	35.5	39	47
10	800	1	炉内冷却	460	0.75	炉内冷却	34	36.5	60
11	800	1	炉内冷却	480	0.5	炉内冷却	29	33	55
12	800	1	炉内冷却	480	0.75	炉内冷却	29	35	54
13	800	1	炉内冷却	500	0.5	水淬灭	30	36	50
14	800	1	炉内冷却	500	0.5	炉内冷却	12	32	43
15	800	1	炉内冷却	500	0.25	炉内冷却	27	34	45
16	800	1	炉内冷却	500	0.33	炉内冷却	29	34	45
17	800	1	炉内冷却	520	0.5	炉内冷却	10	28	42
18	850	1	水淬灭	450	0.5	水淬灭	31.5	34.5	72
19	900	1	炉内冷却	450	0.5	炉内冷却	27	34	57

图 1

试样序号	第二次处理温度(°C)	第二次处理时间(小时)	冷却方法	奥氏体相开始温度(°C)	奥氏体相峰处温度(°C)	奥氏体相结束温度(°C)	备注
20	250	30	水淬灭	15	22.5	40	第 20-30 号试样在 800°C 下进行固体溶液处理 1 小时并在炉内冷却, 随后在 450°C 下时效处理 0.75 小时, 再用水淬灭。
21	300	30	水淬灭	25	33.5	50	
22	300	40	水淬灭	27	36	56	
23	300	60	水淬灭	29	35.5	58	
24	350	30	水淬灭	29.5	35	53	
25	350	40	水淬灭	32	38.5	60	
26	350	60	水淬灭	38.5	45	65	
27	400	30	水淬灭	35	42	43	
28	400	40	水淬灭	42.5	48.5	64	
29	400	60	水淬灭	38.5	45	61	
30	250	30	水淬灭	15	22.5	40	

图 2

试样序号	第二次时效处理温度(°C)	第二次时效处理时间(小时)	冷却方法	奥氏体相开始温度(°C)	奥氏体相峰处温度(°C)	奥氏体相结束温度(°C)	备注
31	200	30	炉内冷却	22	33	43	第31-42号试样在800°C下进行固体溶液处理1小时并在炉内冷却,随后在500°C下时效处理0.5小时,再炉内冷却。
32	200	30	水淬灭	21	30	40	
33	200	60	炉内冷却	13	27.5	40	
34	200	60	水淬灭	27	35	47	
35	300	30	炉内冷却	7	28	50	
36	300	30	水淬灭	18	29	41	
37	300	60	炉内冷却	15	31.5	44	
38	300	60	水淬灭	26	36.5	44	
39	400	30	炉内冷却	31	44	60	
40	400	30	水淬灭	26	38	52	
41	400	60	炉内冷却	35	49	64	
42	400	60	水淬灭	27	42.5	56	

图 3

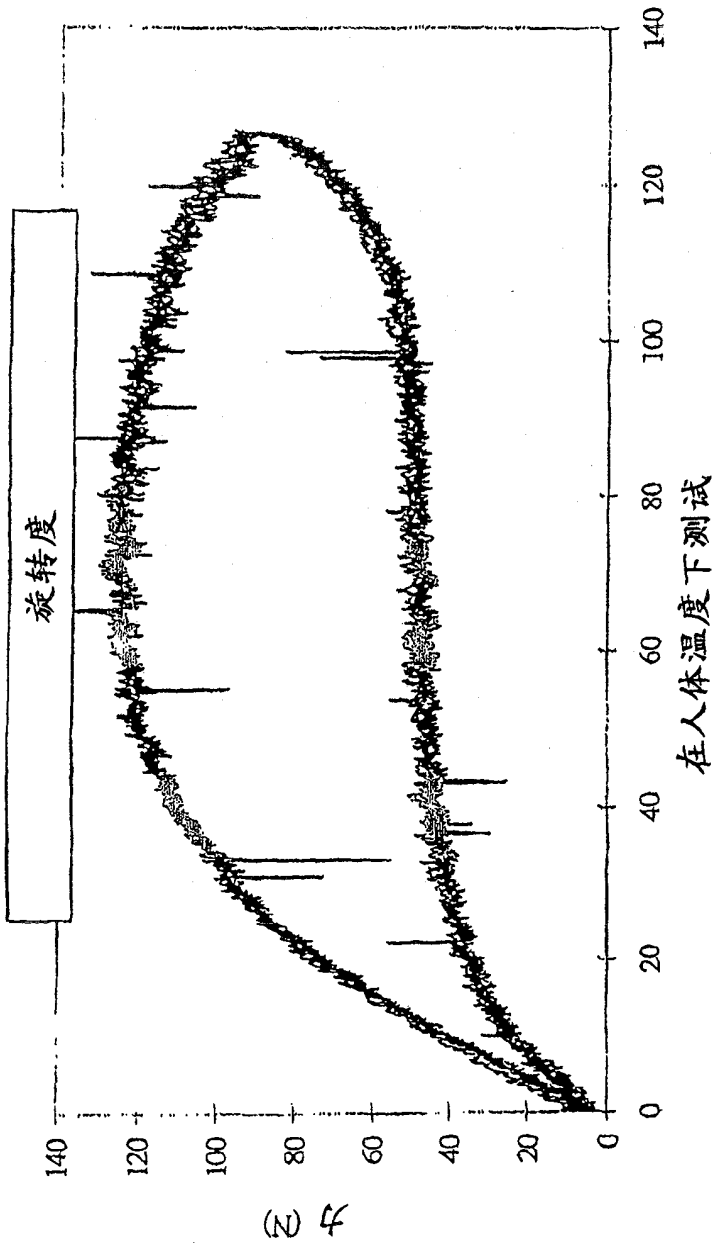


图 4