

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0323-04

形状记忆与超弹性镍钛合金的发展和应用^①

赵连城, 郑玉峰

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 回顾了镍钛合金自 1963 年发现形状记忆效应至今 40 年的发展历程、应用领域和产业状况。镍钛合金具有优良的力学性能、腐蚀抗力、形状记忆效应、超弹性、阻尼特性和生物相容性等特点, 其应用范围涉及航空、航天、机械、电子、化工、能源、建筑等工程领域、民用和医学领域。纵观全球记忆合金产业, 国外主要高利润经济增长点正逐步从工业产品和民用产品转变到超弹性介入医学产品, 从原材料→半成品→成品已经形成良好的产业链, 正进入蓬勃发展时期。国内记忆合金产业刚刚兴起, 理论研究和应用基础研究的基础不错, 应加强企业之间的合作, 避免恶性竞争, 共同推进镍钛合金高技术产业的健康发展。

关键词: 镍钛合金; 形状记忆效应; 超弹性; 工程应用; 医学应用

Development and applications of nickel-titanium alloys with shape memory effect and superelasticity

ZHAO Liang-cheng, ZHENG Yu-feng

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The development, application and related industry state of the nickel-titanium alloys in the past 40 years were reviewed. The nickel-titanium alloys have been extensively used in the fields of aerospace, machinery, electronics, chemistry, energy sources, architecture and daily life due to their excellent mechanical property, corrosion resistance, shape memory effect, superelasticity, damping property and biocompatibility. Overviewing the global NiTi industry, the overseas market gets the major profits from the superelastic interventional products instead of the engineering and commodity products, and a good industry structure has been established for the primary materials, semi-products, final products manufacturing. The international market for NiTi products are promising. For the domestic shape memory alloys industry, the fundamental research works have been done very well, and a healthy development can be realized through making a close cooperation relations between enterprises and avoiding the malignant competition.

Key words: NiTi alloys; shape memory effect; superelasticity; engineering application; medical application

1963 年, 美国海军军械研究室 Buehler 等^[1]偶然发现, 当时作为阻尼材料研究的等摩尔比 NiTi 合金在室温形变阶段(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)。镍钛合金从发现形状记忆效应至今已有 40 年, 在此, 本文作者回顾了形状记忆与超弹性镍钛合金的发展历史, 评述了镍钛合金的理论研究和应用研究的进展和产业现状。

1 发展历史阶段

镍钛合金的发展历史可分为 3 个阶段:

1) 1963 年~1986 年, 开展了初步的基础研究, 包括相变行为、晶体结构、显微组织、力学性能和冶炼加工制备技术等^[2, 3]。20 世纪 70 年代初, 美国 Raychem 公司成功研制了 NiTiFe 航空用液压管路接头和紧固件, 并应用于 F14 战斗机中, 成为镍钛合金第一个成功的工业应用实例。1975 年 5 月在加拿大多伦多大学召开了国际上第一次形状记忆

① 作者简介: 赵连城(1938-), 男, 教授, 中国工程院院士。

通讯作者: 赵连城, 教授; 电话: 0451-86413911; E-mail: lczhao@hit.edu.cn

效应及其应用研讨会, 这时产业开发尚处在早期阶段, 会上仅有美国 Raychem 公司报告的 NiTi 合金管接头和电接触器属于技术产品。1971 年, Andreasen 等^[4]首次评价了含 Co 的 NiTiNOL 合金丝的弹性性能, 认为 NiTiNOL 丝完全能够用于牙齿整平治疗。1976 年, Castleman 等^[5]首次报道了镍钛合金的生物相容性评价。1977 年, 美国 3M Unitek 公司销售镍钛合金牙齿矫形丝, 成为第一个镍钛合金医学产品。我国记忆合金研究始于 20 世纪 70 年代末期, “七五”计划即列入国家攻关计划, 80 年代中期全国研究人员达到 200 人左右, 当时在世界上是人数最多的。我国在 1980 年左右先后开发出十多种镍钛合金骨科器材, 并积累了大量临床资料。由于中国学者在镍钛合金研究方面的较强国际影响力, 1986 年在桂林召开了国际形状记忆合金研讨会。

2) 1987 年~ 1994 年, 深入细致地研究了基础理论, 包括马氏体的三变体自协作形状恢复机制、线性超弹性和非线性超弹性的影响因素等^[6, 7], 这个阶段是镍钛合金工程的鼎盛时期。1990 年, Butterworth/Heinemann 公司出版的《Engineering Aspects of Shape Memory Alloys》一书全面地反映了当时镍钛合金涉及到的工业领域的盛况。在医学领域, 1990 年, 美国 FDA 批准 Mitek 公司的 NiTi 骨铆钉进入市场推广应用。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。1994 年在美国加州成立了国际形状记忆与超弹性技术委员会, 此后每 3 年在美国加州召开一次国际会议, 以工程和生物医学应用为主要议题。在此期间, 中国学者分别在上海 (1990 年) 和北京 (1994 年) 主办了 SMA 医学应用国际会议和 SMM-94 国际会议。

3) 1995 年至今, 一些新的镍钛合金加工技术和基础理论问题不断出现, 如镍钛合金的表面改性技术、激光加工技术和脉动疲劳寿命测试等^[8, 9]。1997~ 1999 年, 芬兰医生 Ryhnen^[10]系统评价了肌肉组织、神经组织和骨组织对 NiTi 合金的反应, 消除了人们对镍钛合金中镍毒性的顾虑, 并接受了镍钛合金具有良好的生物相容性的观点。近 10 年来, 镍钛合金医学产品的设计、生产与销售成为主流, 镍钛合金器械主要在放射学、内镜检查学和微创外科中大展身手。此外, 尽管超弹性比形状记忆效应晚十几年才得到认识, 但在目前记忆合金的医学及工程应用中, 90% 左右是利用其超弹性性能实

现功能的。在此期间, 中国学者分别在杭州 (1997 年) 和昆明 (2001 年) 承办了 C-JSMA97 和 SMM-SMST2001 国际会议。

2 应用现状

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、力学性能、腐蚀抗力、形状记忆效应、超弹性和阻尼等特性, 应用范围涉及航空、航天、机械、电子、化工、能源、建筑等工程、民用和医学领域。航空航天应用的产品包括管接头、超弹性防松构件、超弹性均载连接件以及智能结构控制件等; 在能源、交通、电子等领域的应用产品有内燃机车蒸汽自动调节器、温控开启机构、大功率电缆连接插头、屏蔽电缆连接用紧固圈及电子微动开关等; 在石油化工领域主要应用于油井封隔器、油井套管记忆合金整形器、电控记忆合金驱动截流器等; 民用产品主要包括超弹性眼镜架、移动电话天线、女性胸衣托架、高弹高韧性钓鱼丝线、耳机头套等; 在牙科、骨科、介入治疗、心内科、耳鼻喉科、妇科等医学领域中的应用包括牙齿矫形丝、根管锉、脊柱矫形棒、接骨板、髓内针、髌骨爪、导丝、导针、心脏补片、血管支架、血栓滤器、食道支架、呼吸道支架、胆道支架、尿道支架、直肠支架、十二指肠支架、外耳道支架、节育环等。

3 产业现状

当前全球记忆合金产业日趋兴旺, 呈网络化发展, 前景良好。表 1 列出了目前涉足镍钛合金产业的主要外国公司情况。根据不完全统计与测算, 2001 年世界 NiTi 记忆合金年产量达到 420 t, 美国约占 2/3, 欧洲和日本约占 1/3, 并正以年增长率 25%~30% 的速度递增。在国际市场上, 1 kg NiTi 合金加工材料的平均价格约为 1 000 美元。因此, 1 t 记忆合金的加工材料的价格平均在 100 万美元, 制成产品后增值约 10 倍, 即 1 t 记忆合金产品的价值高达 1 000 万美元, 年产 420 t, 总产值达 42 亿美元。据报道, 目前工程应用的形状记忆与超弹性 NiTi 合金约占总产量的 80%, 而其产值只占总产值的 20%, 医学应用的形状记忆与超弹性 NiTi 合金只占总产量的 20%, 但其产值却占总产值的 80%。可见, NiTi 合金医疗产品的附加值极高, 在

国际市场上竞争十分激烈。目前美国发展最快, 其次是日本和欧洲。

表 1 国外记忆合金公司的基本情况

公司名称	主要产品	网址
美国 Wahr Chang 公司	NiTi 合金锭材	www.wahchan.com
美国 Special Metals 公司	NiTi 合金锭材	www.specialmetals.com
美国 NDC 公司	NiTi 合金丝材、 板材、管材	www.nitinol.com
	NiTi 合金血管支架 和非血管支架	
美国 Memry 公司	NiTi 合金丝材、 板材、管材	www.memry.com
	NiTi 合金半成品 加工	
美国 SMA 公司	NiTi 合金丝材、 板材、管材	www.sma-inc.com
美国 AGA 公司	NiTi 合金各类心 房心室栓堵器	www.agamedical.com
美国 Guidant 公司	NiTi 合金血管支架 和非血管支架	www.guidant.com
美国 Boston Scientific 公司	NiTi 合金血管支架 和非血管支架下腔 静脉滤器	www.bsci.com
美国 FlexMedics 公司	NiTi 合金牙齿矫形 丝、导丝	www.flexmedics.com
美国 NiTi alloy 公司	NiTi 合金薄膜微驱 动器	www.sma-mems.com
美国 NiTi Aerospace 公司	NiTi 合金太空驱动 器和释放机构	www.NiTiaero-space.com
美国 Dynalloy 公司	NiTi 合金玩具类驱 动器	www.dynalloy.com
美国 Endotex 公司	NiTi 合金板状血管 支架	www.endotex.com
德国 Memory-Metalle 公司	NiTi 合金丝材、 板材、管材	www.memory-metalle.com
德国 Euroflex 公司	NiTi 合金产品的激 光加工和表面修饰	www.nitinol.de
法国 Nitifrance 公司	NiTi 合金骨科制品	www.nitifrance.com
俄罗斯 MATEKS 公司	NiTi 合金丝材、 板材	www.mateks.ru
韩国 METATECH 公司	NiTi 合金文胸托架 用丝、眼镜架用丝、 手机天线用丝	www.metatech.co.kr
英国 Memory Metals 公司	NiTi 基记忆合金驱 动器	www.memory-metals.co.uk
比利时 AMT 公司	NiTi 基记忆合金半 产品和产品	www.amtbe.com
日本 Furukawa 公司	NiTi 合金丝材、 板材、文胸托架、 眼镜架、手机天线、 温控元件	www.fitec.co.jp

国外整个镍钛合金产业结构合理、分工明确且日益规范。产品生产流程环节链连合理, 每个公司只占据整个链的一节, 赚取相应的利润, 并专注于在该环节上的研发, 保持自己在该环节上的技术先进性, 从而保证市场竞争力。按业务范围可以将国

外镍钛合金公司分为 4 类:

1) 原料冶炼制备公司, 如美国 Wahr Chang 公司, 专门提供 NiTi 合金锭材和棒材, 每个铸锭质量在 3 300 kg 左右, 在铸锭不同高度取样测试, 按相变温度分段切割铸锭, 保证了该段铸锭成分的一致性, 且每段的质量可观。

2) 材料半成品制备公司, 如美国 SMA 公司, 专门生产和销售 NiTi 合金丝材、板材和管材, 其原材料从原料冶炼制备公司购买。

3) 半产品加工公司, 如德国 Euroflex 公司, 专门提供 NiTi 合金管材的激光加工服务, 其管材并非自己生产。

4) 最终产品加工公司, 如美国 Guidant 公司, 利用从材料半成品制备公司购买的 NiTi 合金管材, 委托半成品加工公司进行激光切割加工, 再利用自有技术进行电化学抛光和热处理, 最终销售自己品牌的 NiTi 合金支架产品。

我国镍钛合金产业与世界相比差距较大, 记忆合金产业发展比较缓慢, 产业基础不强, 配套性比较差, 但可喜的是近年来也有所发展, 总体看尚处在起步阶段, 产业规模不大。初步统计, 2000 年中国 NiTi 合金的使用量在 2 t 左右, 2001 年中国记忆合金年产量大约在 10 t 左右。表 2 列出了国内记忆合金公司的基本情况, 其中许多公司刚刚成立不久。与国外情况对比, 国内记忆合金产业刚刚兴起, 许多工作需要进一步深入, 具体表现如下:

1) 原材料冶炼能力需进一步提高。目前国内的熔炼设备获得的最大铸锭质量小于 50 kg, 即使通过多次重熔也很难消除不同部位之间的成分不均匀性。而且相同质量和配比的原料获得的不同铸锭, 成分一致性也很难保证。这给后续产品, 如丝材或板材的定型处理带来了麻烦, 需要不停调整工艺才能获得最佳记忆或超弹性性能。

2) 材料的冷热加工能力需进一步提高。目前国内尚不能生产 NiTi 合金管材和矩形丝材, 生产的薄板厚度在 0.1mm 左右, 丝材直径最细到 0.07 mm。

3) 产品较初级, 产品的技术含量和附加值不很高。1999 年和 2000 年 NiTi 合金丝材主要为天线用丝, 2001 年和 2002 年 NiTi 合金丝材主要用于眼镜架产品。目前的医学产品仅局限于体液、肌肉或骨组织内的埋植, 进入血液环境下的介入产品较少。许多产品, 如食道支架, 仍停留在丝材手工编织的阶段, 而国外的同类产品早已采用激光切割管材方法制备。

表2 国内记忆合金公司的基本情况

公司名称	主要产品	网址
江阴法尔胜佩尔新材料科技有限公司	NiTi 合金棒材、丝材、板材 NiTi 合金腔道内支架、颅骨盖板和固定钉、血管及心腔内异常通道堵闭器、眼镜架用丝、天线用丝等	www.peiertech.com
北京圣玛特科技有限公司	NiTi 合金牙齿矫形丝、矫形拉簧、矫形推簧、根管锉、扩大针	www.bjsmart.com
西安赛特金属材料开发有限公司	NiTi 合金棒材、丝材、板材眼镜架用丝、天线用丝	www.cnin.com
兰州西脉记忆合金股份有限公司	NiTi 合金环抱式接骨板、髌骨爪、髓内针、骨卡环、骑缝钉	www.seemine.com.cn
深圳市速航科技发展有限公司	NiTi 合金丝材、弹簧	www.supline.com
上海思爱高科技开发有限公司	NiTi 合金锯齿臂环抱器、肩锁关节与锁骨外段内固定器、骑缝钉、聚髌器	www.siaitech.com
北京有研亿金新材料股份有限公司	NiTi 合金丝材、医用内支架、口腔正畸器材、脊柱矫形棒、手术缝合线、节育环、眼镜架用丝、天线用丝	www.grikin.com
深圳以太人科技有限公司	NiTi 合金眼镜架用丝、天线用丝、口腔正畸丝	www.szntn.com
北京记一科贸有限公司	NiTi 合金丝材、板材、弹簧等	www.sma.net.cn
常州佳诚医用支架研究所	NiTi 合金食道支架、胆道支架、气管支架、尿道支架	www.garsonflextent.com
北京龙舟飞渡有限公司	NiTi 合金食道支架、胆道支架、气管支架、尿道支架	www.maide.com
上海巽达记忆金属科技有限公司	NiTi 合金丝材、板材、弹簧等	www.xdsma.com

4 结语

缺少市场经济推动力是中国记忆合金产业发展落在世界后面的一个重要原因。现在我国已进入到社会主义市场经济时期，然而由于市场经济不成熟、不规范，容易出现无序竞争，使我国的记忆合金产业难以健康发展，总是长时期在低水平徘徊。近两年有好转的趋势，但要达到健康发展还有很多问题需要解决。突出的问题是难以形成合力，容易

急功近利，忽视基础工作，往往不重视规范化，企业发展缺少后劲。我国的记忆合金产业发展也有市场广大的有利条件，如果能充分利用，又能知己知彼，取长补短，扬长避短，求实创新，我国应该能够实现记忆合金高技术产业的飞跃。

参考文献

- [1] Buehler W J, Gilfrich J V, Wiley R C. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi[J]. Journal of Applied Physics, 1963, 34: 1475 - 1477.
- [2] Otsuka K, Sawamura T, Shimizu K. Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite[J]. Phys Stat Sol(a), 1971, 5: 457 - 470.
- [3] Knowles K M, Smith D A. The crystallography of the martensitic transformation in equiatomic nickel-titanium[J]. Acta Metall, 1981, 29: 101 - 110.
- [4] Andreasen G F, Hillman T B. An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics[J]. JADA, 1971, 82: 1373 - 1375.
- [5] Castleman L S, Motzkin S M, Alicandri F P. Biocompatibility of NiTiNOL alloy as an implant material[J]. J Biomed Mater Res, 1976, 10: 695 - 731.
- [6] Miyazaki S, Otsuka K, Wayman C M. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in TiNi alloy(I) —Self accommodation[J]. Acta Metall, 1989, 37: 1873.
- [7] Miyazaki S, Wayman C M. The R-phase transition and associated shape memory mechanism in TiNi single crystals[J]. Acta Metall, 1988, 36: 181 - 192.
- [8] Shabalovskaya S A, Anderegg J, Laab F, et al. Surface conditions of nitinol wires, tubing and as-casted alloys. The effect of chemical etching, aging in boiling water, and heat treatment[J]. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater, 2003, 65B: 193 - 203.
- [9] Harrison W J, Lin Z C. The study of nitinol bending fatigue[A]. Proceeding of the Shape Memory and Superelastic Technology[C]. California, 2000. 391 - 396.
- [10] Ryhnen J, Kallioinen M, Tuukkanen J. In vivo biocompatibility evaluation of nickel titanium shape memory metal alloy: muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness[J]. J Biomed Mater Res, 1998, 41: 481 - 488.

(编辑 李向群)