

SPS 制备 NiTi 表面多孔梯度合金的组织演变与力学性能研究

栗智¹, 张磊¹, 孟增东², 何正员¹, 张玉勤^{1,3}, 蒋业华¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 云南省第一人民医院, 云南 昆明 650032)

(3. 云南省钛材应用产品工程技术研究中心, 云南 楚雄 651209)

摘要: 利用放电等离子烧结技术制备了基体为 NiTi、表面为多孔 NiTi 的生物医用梯度合金, 研究了烧结温度对梯度合金的微观结构、显微组织演变、表面孔隙特征及力学性能的影响。结果表明: 随着烧结温度升高, 合金由 Ti、Ni、Ti₂Ni、Ni₃Ti 混合相逐渐演变为以 NiTi 相为主及少量残留 Ti₂Ni、Ni₃Ti 相组成的组织, 基体与多孔层界面处裂纹及缺陷逐渐减少并形成稳定的冶金结合, 内外层晶粒不断细化, 但过高的烧结温度会导致多孔层孔隙融合连通, 使得梯度结构遭到破坏, 同时表面多孔层孔隙率与平均孔径呈缓慢减小趋势; 合金压缩弹性模量随烧结温度升高变化不明显, 而抗压强度呈显著增大趋势。与块体 NiTi 合金及多孔 NiTi 合金相比, 所制备梯度合金不仅具有良好的界面结合和表层孔隙特征、较高的抗压强度及较低的弹性模量, 还具有优异的超弹性性能。

关键词: 镍钛梯度合金; 烧结温度; 显微组织演变; 表面孔隙特征; 力学性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0371-07

NiTi 合金不仅具有高比强度、低弹性模量、良好耐磨耐蚀性、低生物退变性、高抗疲劳性等优点, 而且还具有优异形状记忆效应和超弹性性能, 在脊椎矫形、颅骨修补、牙齿正畸、断骨结合及心血管支架等方面得到了广泛应用^[1-4]。但是该合金属于生物惰性材料, 表面无生物活性, 植入后难以与骨组织形成长期稳定的骨性结合, 因而临床应用前表面需要进行改性处理。通过在 NiTi 合金中引入孔隙结构形成多孔合金, 不仅显著降低了合金弹性模量, 而且可以与生物硬组织形成良好匹配, 避免了植入体与人体结合处发生松动、断裂的现象, 同时多孔结构还有利于生物组织向材料内部生长和体液与营养物质的传输, 使替代材料的植入变得更加容易^[5-12]。但是当孔隙率高于某一水平后, 多孔合金的强度下降明显, 不能满足临床的要求^[13-15]。

目前制备生物医用多孔材料的主要方法有: 烧结金属粉末法、烧结金属纤维法、凝胶法、聚合物模板法等。其中, 烧结金属纤维法成本较高, 凝胶法和聚合物模板法容易引入杂质, 而且传统的粉末冶金需长时间的高温烧结, 这会增加反应程度, 出现晶粒长大、孔隙率降低等现象。与传统的粉末冶金技术相比, 放电等离子体烧

结技术 (SPS) 能够快速短时烧结这一优点有效避免了由于烧结时间过长, 导致晶粒长大、孔隙收缩、孔隙率降低的现象, 最终获得孔隙分布均匀、孔结构有利于成骨细胞在其表面粘附生长、力学性能与自然骨相匹配的材料。因此, 本实验在前期利用 SPS 技术制备孔隙均匀、不含其他杂质相的多孔 NiTi 合金^[16]基础上, 设计并制备新型 NiTi 表面多孔梯度合金, 其中基体为 NiTi 合金、表面为多孔 NiTi 合金层。通过基体保证合金具有较高抗压强度的同时, 利用表面多孔层提高合金生物活性和降低弹性模量, 实现合金性能的多功能化^[17]。在此基础上, 研究 SPS 烧结温度对 NiTi 表面多孔梯度和微观结构、显微组织演变、表面孔隙特征以及力学性能的影响及机理。

1 实 验

实验原材料: Ni 粉 (纯度 99.7%、平均粒径 70 μm) 和 Ti 粉 (纯度 99.5%, 平均粒径 25 μm), 均由北京中诺新材科技有限公司提供; 造孔剂 NH₄HCO₃ (纯度 AR), 由上海晶纯实业有限公司提供。NiTi 表面多孔梯度合金制备过程如图 1 所示: 首先将 Ni 粉与 Ti 粉

收稿日期: 2017-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (31660262); 云南省教育厅科学研究基金 (2016ZZX049)

作者简介: 栗智, 女, 1992 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 936586723@qq.com

按质量比为 55.07:44.93 称取后进行混合球磨,球磨工艺参数为:转速 300 r/min,球料比为 3:1,球磨时间为 10 h;球磨后合金粉末烘干再加入 15% (质量分数) 的 NH_4HCO_3 造孔剂;然后依次将获得的 NiTi- NH_4HCO_3 混合粉末和 NiTi 混合粉末填入模具套筒的外层和内层,在力学试验机上整体压制成型(套筒内层尺寸为 $\Phi 9 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$,外层尺寸为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$),取出坯体装入石墨模具中,在放电等离子烧结设备 (SPS-515S, Japan) 上进行烧结成形。烧结工艺为:按 100 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至所需烧结温度,保温 5 min 后随炉冷却,烧结过程中持续外加 40 MPa 的轴向压力,系统真空度为 2~10 Pa。烧结温度分别为 600, 650, 700, 750, 800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ 。

烧结后试样的微观结构采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行分析;基体与多孔层界面形貌及孔隙特征(孔隙率、孔隙尺寸)利用 Nikon ECLIPSE MA200 金相分析仪以及 MCV 金相分析软件进行观察分析;基体与多孔层显微组织利用 Philips XL30 型扫描电镜进行观察;表面多孔层力学性能在 AG-X 万能材料试验机上通过加载-卸载的方法对试样进行测试,根据 GB/T 7314-2005 标准,将合金线切割成标准试样测量其抗压强度、压缩弹性模量及超弹性性能,加载速率为 1 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 NiTi 表面多孔梯度合金的微观组织演变

通过观察 NiTi 表面多孔梯度合金在 600, 650, 700, 750, 800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ 烧结温度下的宏观形貌发现:烧结温度为 600 $^\circ\text{C}$ 时,由于烧结温度过低,试样没有完全合金化,烧结不完全,基体与多孔层界面处存在明显裂纹,表面多孔层酥松且容易崩塌碎裂;而烧结温度超过 850 $^\circ\text{C}$ 时合金收缩明显,磨掉试样表皮后多孔层内部已出现大量融合连通现象;当烧结温度为 1000 $^\circ\text{C}$ 时表面多孔层完全熔化成块体。只有烧结温度在 650~800

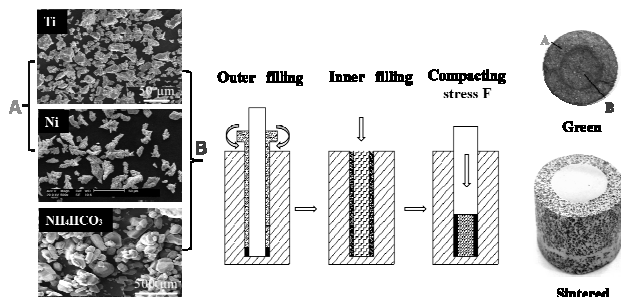


图 1 NiTi 表面多孔梯度合金的制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of sample fabrication process of surface porous NiTi gradient alloy

$^\circ\text{C}$ 范围内才形成了基体为 NiTi 合金、表面为多孔 NiTi 层的梯度结构。因此,本实验重点研究上述 4 种烧结温度对所制备 NiTi 表面多孔梯度合金微观组织演变及力学性能的影响。

图 2 为 NiTi 表面多孔梯度合金在 650, 700, 750, 800 $^\circ\text{C}$ 烧结温度下的 XRD 图谱。从图中可以看出,650 $^\circ\text{C}$ 时由于烧结温度过低,合金相成分不均匀,单质 Ti、Ni 相的衍射峰占主导, NiTi 峰不明显;随着烧结温度升高到 700 $^\circ\text{C}$ 时, Ti_2Ni 、 Ni_3Ti 杂峰和 NiTi 峰增强,单质相峰逐渐减弱;当烧结温度达到 750 $^\circ\text{C}$ 后,单质相的衍射峰基本完全消失,主要由 NiTi 相组成,还有少量残留的 Ti_2Ni 、 Ni_3Ti 金属间化合物。在 NiTi 合金中影响力学性能和形状记忆效应的主要是 NiTi 相,杂质相的存在会使形状记忆效应和超弹性性能受到影响,形状回复率下降。

利用金相显微镜进一步观察了 NiTi 表面多孔梯度合金基体与多孔层的微观组织演变及界面结合情况,如图 3 所示。从图中可以看出,650 $^\circ\text{C}$ 时基体与多孔层界面处存在连通的长条孔洞及微小裂纹,界面结合较差,在外界应力作用下内外层容易剥离(图 3a);温度升高到 700 $^\circ\text{C}$,界面处仍然存在一些细小的微裂纹(图 3b);当烧结温度达到 750 $^\circ\text{C}$ 时,合金从外层到内层的界面过渡变得较平滑,内外界面间原子结合形成互熔进而形成稳定的冶金结合,内外层晶粒也不断细化,烧结效果良好(图 3c),当合金承载外力时,通过过渡良好的界面将应力转移到力学性能优良的内层上,提高了合金承受外界应力的能力;但是烧结温度进一步提高 800 $^\circ\text{C}$ 后,虽然界面处仍然是良好的冶金结合,但界面区域不规整统一,孔洞连通在一起,形成较大孔隙且分布不均匀,达不到梯度合金的设计要求。因此,750 $^\circ\text{C}$ 下烧结的梯度合金具有良好的界面结合、均匀的组织及孔隙分布,这对合金力学性能和生物活性是非常有利的。

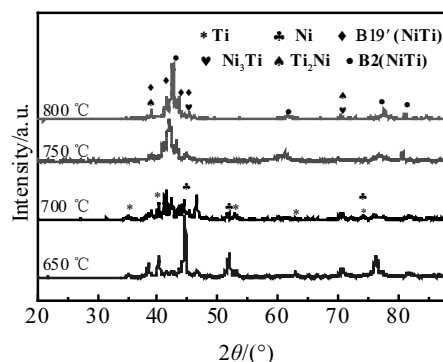


图 2 NiTi 表面多孔梯度合金在不同烧结温度下的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of surface porous NiTi gradient alloy at different sintering temperatures

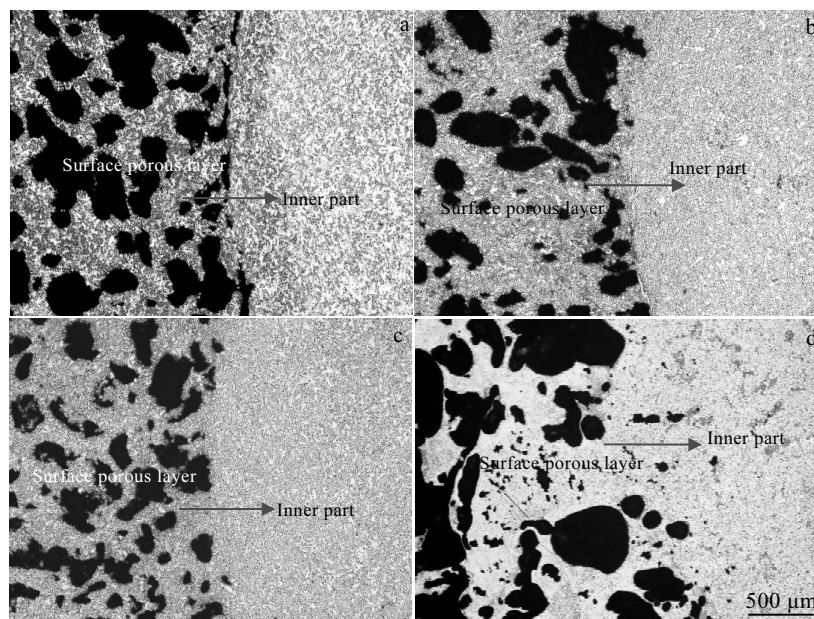


图 3 不同烧结温度下 NiTi 表面多孔梯度合金的金相显微组织照片

Fig.3 Optical micrographs of surface porous NiTi gradient alloy sintered at different temperatures:

(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, and (d) 800 °C

图 4 为不同烧结温度下 NiTi 表面多孔梯度合金基体的 SEM 形貌。在不同颜色的区域取点进行能谱分析得到: 深灰色为 Ti 相及 Ti_2Ni 相, 亮白色为 Ni 相, 浅灰色为 NiTi 相, 微白色为 Ni_3Ti 相。烧结温度较低时,

Ni 原子与 Ti 原子扩散不充分, 主要相为 Ti 和 Ni, 没有形成 NiTi 相; 随着烧结温度的提高 Ni 原子的扩散能力增强, 逐渐扩散到 Ti 颗粒内部, 局部区域出现液相, 并且液相在合金中流动与 Ni 的颗粒浸润, 加快了 Ni

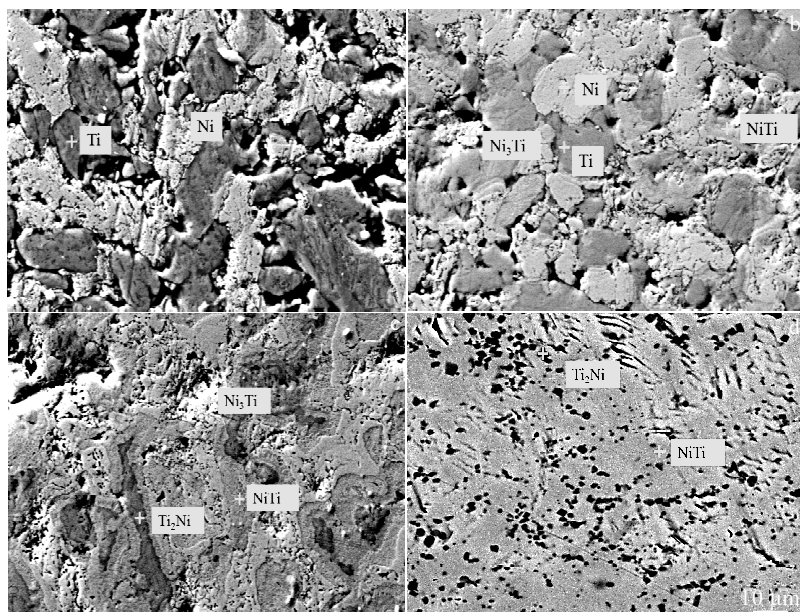


图 4 不同烧结温度下 NiTi 表面多孔梯度合金基体的 SEM-BSE 照片

Fig.4 SEM-BSE micrographs of the matrix of surface porous NiTi gradient alloy sintered at different temperatures:

(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, and (d) 800 °C

的扩散,液相中 Ni 含量增加直至有 NiTi 相的析出;750 °C 后从液相中直接析出 NiTi 相,使扩散简化快速且充分进行,另一方面 Ti 粉也向 Ni 粉颗粒进行扩散,形成 Ni 的固溶体, Ti 含量增加到一定程度,会在固溶体中析出 Ni_3Ti 相,随着 Ti 的进一步扩散,可以从 Ni_3Ti 相中析出 NiTi。

图 5 为 NiTi 表面多孔梯度合金在不同烧结温度下表面多孔层的孔骨架及孔壁特征图。从图 5a、5b、5c 中看出合金表面孔隙分布较为均匀,大部分孔为椭圆状或圆形孔隙,孔隙中有部分小孔隙被临近大孔吞并,有的形成连通的孔隙,这些开孔能为血液、氧气和营养物质的运输提供通道,同时也是生物组织和神经长入的场所,从而促进骨组织的生长和愈合。烧结温度为 650 °C,颗粒之间没有充分结合,孔壁中可以观测到 Ni、Ti 粗糙的原始形貌。700 °C 时,颗粒表面凹凸不平使得凸起的部分聚集大量电荷并在尖端放电,而颗粒周边会形成强电场,微区内大量的颗粒在电场的作用下相互吸引,颗粒之间的尖端位置首先接触,初步形成烧结颈;随着温度升高到 750 °C,烧结颈长大,形成类似的桥梁形状,结合强度增大,孔内壁内部表面也逐渐变得光滑,没有低温时较大的突起或者凹坑,颗粒之间连接良好。800 °C 后明显看出孔与孔之间连通形成较大孔隙,孔壁也完全融化,造成材料结构破坏。

2.2 NiTi 表面多孔梯度合金表面多孔层的孔隙特征

利用 MCV 金相分析软件分析测得 NiTi 表面多孔

梯度合金表面多孔层的孔隙率和平均孔径数值,如图 6 和表 1 所示。可以看出,随着烧结温度升高,表面多孔层的孔隙率呈缓慢下降趋势,由 50.4% 下降到 42.6%;同时内层孔隙率也逐渐减小,由 4.5% 下降到 2.1%,表明内层更为致密;多孔层的孔隙平均孔径由 333 μm 下降到 296 μm (750 °C),内层平均孔径由 7.2 μm 下降到 4.5 μm 。造孔剂的分解主要在烧结过程的低温,在烧结初期,这些孔的形状并不是球形,而是尖角形、圆滑菱形等。随着烧结的进行,大部分的孔将收缩球化甚至消失,由于不同尺寸孔隙内表面的空位浓度不同,因此烧结时在大孔与小孔之间形成的空位梯度将引起空位迁移,从热力学角度而言,反应总是向着系统能量降低的方向进行,孔隙的收缩或合并可减少合金的内部界面从而降低了系统的能量,因此在空位迁移和界面收缩的共同作用下多孔合金的孔隙率和孔隙尺寸均随烧结温度的提高而发生不同程度的下降。但是当温度升高到 800 °C 后,由于孔与孔之间出现了融合连通现象,导致平均孔径突然增大且分布不均匀。根据文献报道^[15,18],孔隙度在 30%~60%、孔径大小为 100~500 μm 的多孔材料适合组织的生成。本实验中由 SPS 烧结制备的 NiTi 表面多孔梯度合金表面多孔层的孔隙率和平均孔径在此范围内,能够满足成骨在其表面粘附生长的要求。

2.3 NiTi 表面多孔梯度合金的力学性能

进一步研究了烧结温度对 NiTi 表面多孔梯度合金力学性能的影响,如图 7 所示。从图中可以看出,在

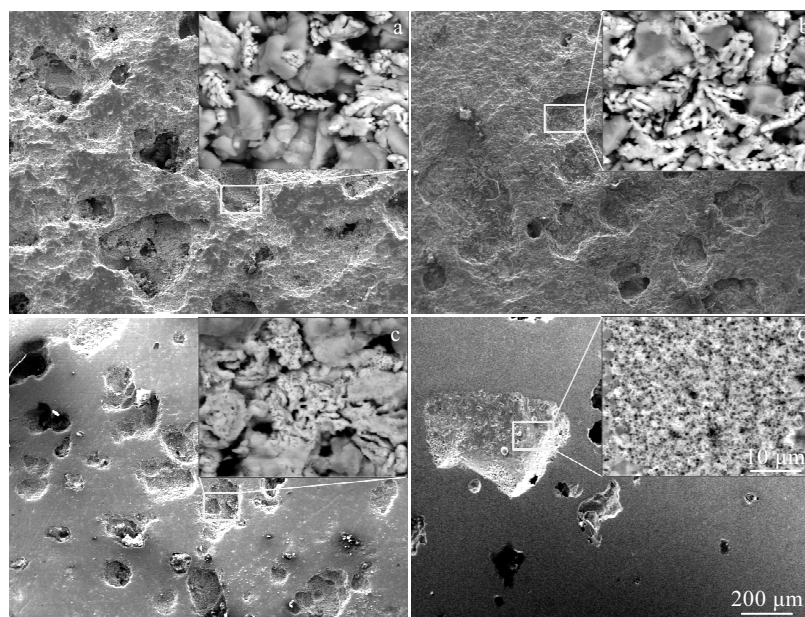


图 5 不同温度下 NiTi 表面多孔梯度合金的孔骨架及孔壁形貌

Fig.5 Porous framework and hole wall feature of surface porous NiTi gradient alloy sintered at different temperatures:

(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, and (d) 800 °C

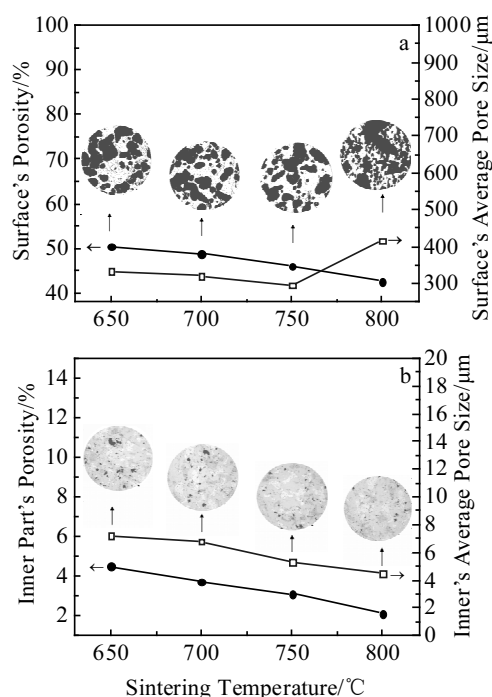


图6 不同温度对 NiTi 表面多孔梯度合金的内外层孔隙特征及平均孔径的影响

Fig.6 Average pore size and the porosity of surface porous NiTi gradient alloy sintered at different temperatures: (a) surface porous layer and (b) inner part

表1 不同烧结温度 NiTi 表面多孔梯度合金的内层、表面的孔隙率以及平均孔径

Table 1 Average pore size and the porosity of surface porous NiTi gradient alloy sintered at different temperatures

Sintering temperature/°C	650	700	750	800
Contents of $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\%$	15	15	15	15
Inner part's porosity/%	4.5	3.7	3.1	2.1
Surface's porosity/%	50.4	48.8	46.1	42.6
Inner's average pore size/ μm	7.2	6.8	5.3	4.5
Surface's average pore size/ μm	333	320	296	417

650, 700, 750, 800 °C 烧结温度下, 梯度合金对应的压缩弹性模量分别为 9.4, 9.8, 10.1, 10.5 GPa, 随烧结温度升高变化不明显, 与人骨具有非常接近的弹性模量; 而抗压强度分别为 998, 1262, 1350, 1122 MPa, 随烧结温度升高显著提高。梯度合金的力学性能与其显微组织、界面结合、表面孔隙特征变化密切相关。根据前面分析结果, 在较低烧结温度时, 合金中存在较多 Ti、Ni、 Ti_2Ni 、 Ni_3Ti 杂质相, 界面处存在较多裂纹和缺陷, 基体与多孔层结合较差, 导致合金力学性能下降; 随着烧结温度升高, 合金体系中杂质相减少, 组织演变为主要由 NiTi 相为主及少量 Ti_2Ni 、 Ni_3Ti 相组成, 界

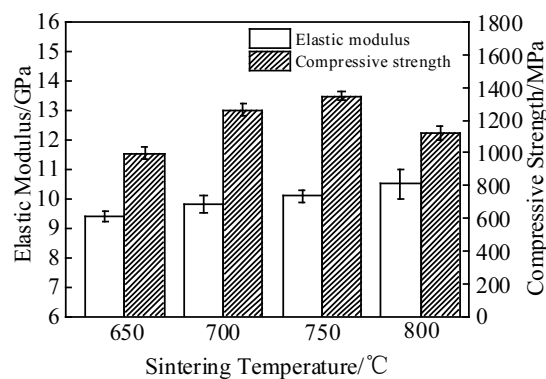


图7 烧结温度对 NiTi 表面多孔梯度合金抗压强度和压缩弹性模量的影响

Fig.7 Effect of sintering temperatures on compressive strength and elastic modulus of surface porous NiTi gradient alloy

面逐渐形成了稳定的冶金结合, 因而合金抗压强度呈明显增大趋势。对于压缩弹性模量, 由于表面多孔层的存在, 导致合金在压缩过程中应力得到大量释放, 弹性模量较块体合金显著下降而与多孔合金接近; 烧结温度对合金表面多孔层孔隙率和平均孔径影响不大, 因而弹性模量变化不明显。

多种生物材料(如头发、骨骼、骨胶质等)都有大于 2% 的可恢复应变^[19], 因此选取 750 °C 时的 NiTi 表面多孔梯度合金进行了循环加载-卸载的压缩测试, 来探讨其超弹性性能。图 8 为该合金在预变形量为 4% 的条件下, 不同循环次数下的加载-卸载的应力-应变曲线。从图中可以看出, 第一次的加载-卸载循环回复率 (η) 为 92.5%, 经过了 4 次的循环加载-卸载训练后, 回复率与应力值都明显增加, 并材料表现出了完全的超弹性并趋于稳定, 达到 18 次的 100% 回复率。压缩过程中产生的大量位错导致局部应力场的产生,

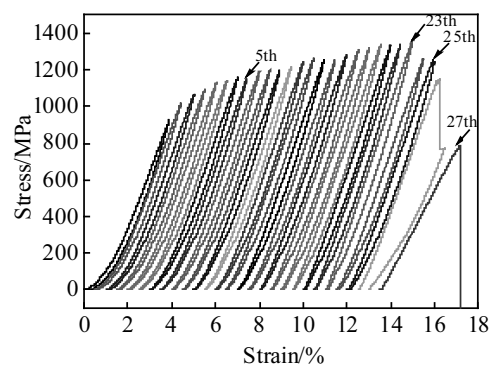


图8 循环加载-卸载次数对 NiTi 表面多孔梯度合金超弹性的影响

Fig.8 Stress-strain curves of loading-unloading compressive tests of porous surface NiTi gradient alloy

这种应力场协助马氏体相变,随着循环次数增加,先前循环次加载变形过程中引入的位错导致的加工硬化阻碍了位错进一步增加,因此超弹性得到了进一步改善。23 次循环之后,外层孔隙开始逐渐崩塌超弹性恢复应变减小,回复率下降,在 25 次循环后较为明显,出现锯齿状平台,最终在 27 次时发生断裂。

综上所述,本实验制备的 NiTi 表面多孔梯度合金与文献[6]报道的块体 NiTi 合金以及前期研究工作中制备的多孔 NiTi^[16] 相比,由于孔隙的引入使得梯度合金弹性模量较块体 NiTi (48 GPa) 相比显著降低,与多孔 NiTi (10.2 GPa) 相差不大;而抗压强度与块体 NiTi 合金 (980 MPa)、多孔 NiTi (280 MPa) 相比均有较大幅度提高,且能够经历 27 次的加载-卸载循环试验,其力学性能与超弹性性能更为优异。因此,SPS 制备的 NiTi 表面多孔梯度合金具有良好的界面结合和表层孔隙特征,能够有效改善和提高 NiTi 合金的生物活性,同时又具有较高的抗压强度、较低的弹性模量以及优异的超弹性性能,在人造硬组织替代材料方面具有潜在的应用前景。

3 结 论

1) 利用 SPS 技术制备了基体为 NiTi、表面为多孔 NiTi 的生物医用梯度合金。随着烧结温度升高,合金由 Ti、Ni、Ti₂Ni、NiTi₃ 混合相逐渐演变为以 NiTi 相为主及少量残留 Ti₂Ni、NiTi₃ 相组成的组织,基体与多孔层界面处裂纹及缺陷逐渐减少并形成稳定冶金结合,内外层晶粒不断细化,但过高的烧结温度会导致多孔层孔隙融合连通,使得梯度结构遭到破坏,同时表面多孔层孔隙率与平均孔径呈缓慢减小趋势。

2) 所制备 NiTi 表面多孔梯度合金压缩弹性模量随烧结温度升高变化不明显,且与人骨弹性模量非常接近 (9.4~10.5 GPa);而抗压强度随烧结温度升高呈显著增大趋势,由 998 MPa 提高到 1350 MPa。

3) 750 °C 烧结温度下制备的 NiTi 表面多孔梯度合金不仅具有良好的界面结合和表面孔隙特征 (孔隙率 46.1%、平均孔径 296 μm)、较高的抗压强度 (1350 MPa) 及较低的弹性模量 (10.1 GPa),而且还具有优异的超弹性性能 (可回复应变 > 4%, 27 次加-卸载循环)。

参考文献 References

[1] Rhalmi S, Odin M, Assad M *et al.* *Bio-Medical Materials and*

Engineering[J], 1999, 9(3): 151

[2] Chen Q, Thouas G A. *Materials Science and Engineering R*[J], 2015, 87: 1

[3] Xu J, Jin X, Luo J *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 124(6): 110

[4] Bansiddhi A, Sargeant T, Stupp S *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2008, 4(4): 773

[5] Bassani P, Panseri S, Ruffini A *et al.* *Materials Scienc*[J], 2014, 25(10): 2277

[6] Huang Yicheng(黄亦成), Mi Rong(宓 蓉). *Progress in Biomedical Engineering*(生物医学工程学进展)[J], 2015, 36(03): 169

[7] Wu S, Liu X, Wu G *et al.* *Biomedical Materials*[J], 2013, 101A(9): 2586

[8] Lee J, Hwang J, Lee D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 617: 505

[9] Liao Zheng(廖 政), Lin Jianguo(林建国), Ma Mo(马 蓆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 642

[10] Bassani P, Panseri S, Ruffini A *et al.* *Journal of Materials* [J], 2014, 25(10): 2277

[11] Zhang X, Hou H, Wei L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 550(2): 297

[12] Torres Y, Lascano S, Bris J *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2013, 37: 148

[13] Li H, Yuan B, Gao Y *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2011, 99(4): 544

[14] Gibson L J, Ashby M F. *Structure and Properties*[J], 1997, 33(11): 487

[15] Kim S W, Jung H D, Kang M H *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2013, 33(33): 2808

[16] Zhang L, Zhang, Y Q, Jiang Y H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 644: 513

[17] Di Yuli(狄玉丽), Feng Bo(冯 波), Fan Xingping(范兴平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 814

[18] Wegrzyn J, Kaufman K R, Hanssen A D *et al.* *The Journal of Arthroplasty*[J], 2015, 30(6): 1008

[19] Li Yonghua(李永华), Rong Lijian(戎利建), LiYiyi(李依依). *Chinese Journal of Dialysis and Artificial Organs*(透析与人工器官)[J], 2003, 14(1): 1

Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Porous Surface NiTi Gradient Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

Li Zhi¹, Zhang Lei¹, Meng Zengdong², He Zhengyuan¹, Zhang Yuqin^{1,3}, Jiang Yehua¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. First People's Hospital of Yunnan Province, Kunming 650032, China)

(3. Engineering Technology Research Center of Titanium Products and Application of Yunnan Province, Chuxiong 651209, China)

Abstract: The effects of different sintering temperature on the microstructure, microstructural evolution, surface porosity and mechanical properties of porous surface NiTi biomedical gradient alloy were investigated. The results show that the gradient alloy originally consists of complex Ti, Ni, Ti₂Ni, Ni₃Ti mixed phase; then it gradually transforms into NiTi phase with a little Ti₂Ni, Ni₃Ti phase with increasing of the sintering temperatures. The cracks and defects at the interface between the matrix and the porous layer are gradually reduced and a stable metallurgical bonding is formed. The inner and outer grains are refined continuously, but the higher sintering temperature leads to the porosity fusion of the porous layer, resulting in the damage of the gradient structure. The porosity and the average pore size of surface layer decreases slowly. The compressive elastic modulus of the alloy changes with the sintering temperature slightly, while the compressive strength shows a significant increase trend. Compared with bulk NiTi alloy and porous NiTi alloy, the prepared gradient alloy has good interface bonding and surface pore characteristics, high compressive strength and low elastic modulus; it also has excellent super-elastic properties.

Key words: NiTi gradient alloy; sintering temperatures; microstructure evolution; surface pore characteristics; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Yuqin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: zyqkust@163.com