

镍钛合金激光选区熔化成形技术研究进展

胡泽华¹, 宋长辉^{1*}, 刘林青¹, 杨永强¹, 胡平²

¹华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641;

²武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉 430072

摘要 镍钛合金是一种常见的智能材料, 具有优良的形状记忆效应, 在航空航天、医学和电子等领域具有广泛应用。激光选区熔化技术能够突破传统制造工艺的局限, 成形出形状复杂且性能优异的镍钛合金构件, 使构件的形状、性能和功能在时间和空间维度上实现可控变化, 是“4D 打印”的研究热点方向之一。本文简要介绍了激光选区熔化成形镍钛合金的国内外研究进展与技术现状, 分析了成形工艺、热处理工艺等对镍钛合金成形相变温度以及形状记忆效应和超弹性两大性能的影响, 总结了激光选区熔化成形镍钛合金较为适宜的工艺参数, 并对 SLM 成形镍钛合金的未来发展进行了展望, 为镍钛合金激光选区熔化“4D 打印”提供参考。

关键词 激光技术; 镍钛合金; 激光选区熔化; 相变温度; 超弹性; 形状记忆效应

中图分类号 TN249; TG146.1+5; TG146.2+3

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1202005

Research Progress of Selective Laser Melting of Nitinol

Hu Zehua¹, Song Changhui^{1*}, Liu Linqing¹, Yang Yongqiang¹, Hu Ping²

¹School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China;

²School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan, Hubei 430072, China

Abstract Owing to its excellent shape memory effect, nitinol is a smart material that has been widely used in fields such as aerospace, medicine, and electronics. Nitinol components with complex shapes and desirable properties can be produced by selective laser melting, which overcomes the limitations of traditional manufacturing. Selective laser melting enables the shapes, properties, and functionalities of the components to achieve controllable changes in time and space dimensions, which is one of the popular research topics in “4D printing”. In this study, the research progress and technology status of nitinol formed by selective laser melting are briefly reviewed. Various influence factors on the transformation temperatures, shape memory effect, and superelasticity of nitinol are investigated, in which the influence factors are related to forming process, heat treatments, etc. Moreover, the suitable process parameters of nitinol formed by selective laser melting are summarized. Finally, a prospect for future development of deposition of nitinol by selective laser melting is presented. This study provides a reference for “4D printing” of nitinol formed by selective laser melting.

Key words laser technique; nitinol; selective laser melting; transformation temperatures; superelasticity; shape memory effect

OCIS codes 160.3900; 140.3390; 350.3850

1 引言

形状记忆合金(SMA)是一种能在加热后完全

消除其在较低温度下发生的变形,恢复至原始形状的合金材料,即拥有“记忆”效应的合金^[1]。镍钛合金具有优异的形状记忆效应(SME)、超弹性(SE)、

收稿日期: 2020-06-15; 修回日期: 2020-07-06; 录用日期: 2020-07-28

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1105100)、中央高校基本科研业务费(2019MS060)、广东省特支计划(2019TQ05Z110)、装发预研基金(6140923030102)

*E-mail: chsong@scut.edu.cn

耐腐蚀性、生物相容性等性能,已被广泛应用于传感器、驱动器、医疗器械等领域^[2-3],是应用最广泛的形状记忆合金。成形镍钛合金的传统方式,如锻造,由于加工温度较高,易使产品中掺有杂质^[4-5];同时,加工过程中的加工硬化、回弹效应和毛刺的产生^[6]都会不同程度地提高传统工艺成形镍钛合金的难度。

增材制造(AM)技术,也称 3D 打印,可对复杂形状结构进行一体化可控成形^[7]。许多研究人员将利用 3D 打印工艺可控性实现高性能镍钛合金构件的打印^[8-9]称为“4D 打印”。实际上,不能简单地将镍钛合金等形状记忆材料的 3D 打印称为“4D 打印”。4D 打印作为新近提出的前沿颠覆性技术,其实质是基于形状记忆合金材料的特性或结构构型进行主动设计,使构件的形状、性能和功能在时间和空间维度上实现可控变化,实现复杂智能构件的制造,以满足高端装备可控变形、变性的高端应用需求^[10-11]。4D 打印器件的独特特性以及对环境刺激的直接反应能力,使其可以替代传统的执行器,例如电动机、气动装置和液压装置等;同时,4D 打印设备的结构更加紧凑,驱动力及驱动位移更大,性价比更高^[12]。这无疑使 4D 打印镍钛合金的“智能结构”及“智能系统”成为未来制造的潜力点。

随着增材制造技术的发展,特别是激光选区熔化(SLM)技术的日益成熟,采用 SLM 成形镍钛合金可以充分发挥 SLM 成形复杂构件控形、控性的优势,同时可以充分发挥镍钛合金记忆效应、超弹性等优势,因此,众多研究者对 SLM 成形的镍钛合金进行了研究。为了方便研究者更好地了解、利用 SLM 成形镍钛合金,获得高性能的可控镍钛合金构件,本文对 SLM 成形镍钛合金的工艺参数进行了总结分析,并对 SLM 成形镍钛合金的相变温度(TTs)及形状记忆效应、超弹性等进行了总结。

2 SLM 成形镍钛合金材料与工艺参数

SLM 是金属增材制造领域的主要技术之一。SLM 采用高能量密度激光器作为热源,将激光光斑集中于极微小的范围内,对粉床上的球形金属粉末进行选择性熔化,最终能够得到形状较为复杂的金属零件^[13]。SLM 原理如图 1 所示。

对于 SLM 成形所用镍钛合金粉末,其成分与粒径不同时,性质也有很大区别。目前国内外常用的镍钛合金粉末的成分与粒径如表 1 所示。

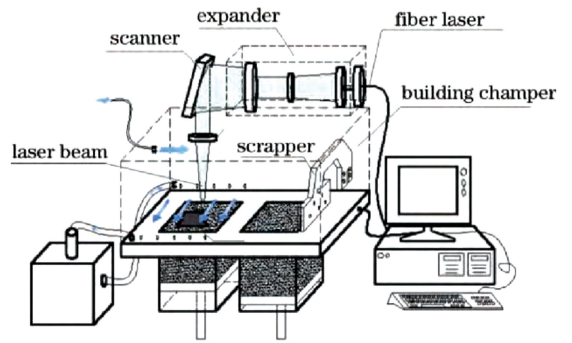


图 1 SLM 原理图^[13]

Fig.1 Schematic of selective laser melting^[13]

表 1 常用镍钛合金粉末的成分与粒径

Table 1 Particle size and composition of frequently used NiTi powder

Powder	Particle size / μm	Reference
Ni _{49.7} Ti _{50.3}	25-75	[14]
Ni _{50.0} Ti _{50.0}	20-45	[15]
Ni _{50.1} Ti _{49.9}	25-75	[16]
Ni _{50.2} Ti _{49.8}	25-75,25-45	[14],[17]
Ni _{50.6} Ti _{49.4}	25-45	[18]
Ni _{50.7} Ti _{49.3}	25-75	[14]
Ni _{50.8} Ti _{49.2}	25-75	[19-20]
Ni _{50.9} Ti _{49.1}	35-180	[21]

SLM 是一个极为复杂的过程,该过程包含众多的化学反应和物理反应,在成形镍钛合金时,众多工艺参数都会对成形性能产生影响。研究人员在实验中调节的参数主要包括激光功率、扫描速度、层厚、扫描间距、扫描策略等。

在 SLM 过程中会形成很多熔化轨迹,晶粒生长、传热等都很复杂,且都取决于能量输入。为此,人们引入了能量密度这一概念,用以对粉末吸收的能量进行量化^[21]。能量密度与激光功率成正比,与扫描速度、扫描间距、铺粉层厚成反比,其表达式为

$$E = \frac{P}{vht}, \quad (1)$$

式中: E 为激光能量密度,单位是 J/mm^3 ; P 为激光功率,单位是 W ; v 为扫描速度,单位是 mm/s ; h 和 t 分别是扫描间距和层厚,单位是 mm 。

SLM 成形镍钛合金目前还存在很多问题:当采用未经优化的加工参数时,可能会导致球化、翘曲、孔洞、裂纹以及镍元素烧损等多种问题^[22-23],如图 2 所示。

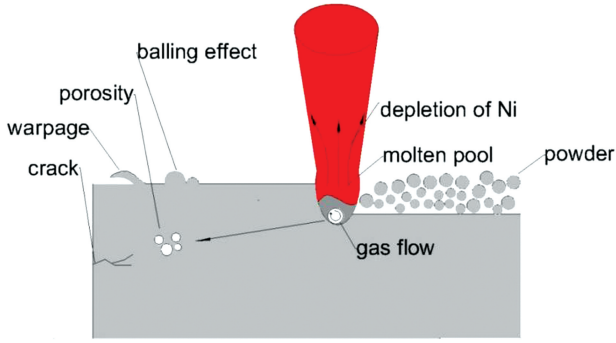


图 2 镍钛合金在 SLM 成形过程中遇到的问题
Fig.2 Problems in selective laser melting of nitinol

为使熔化的金属液表面与周边介质表面构成的体系具有最小的自由能,在液态金属与周边介质界面张力的作用下,金属液的表面形状会转变成球形,产生球化现象。球化现象会使金属粉末熔化后无法

形成连续平滑的熔池,因而易导致成形失败^[24]。SLM 过程中不稳定的熔池在液固转变期间会发生大幅收缩,并在制品中积聚较大的残余应力,引起翘曲^[25]。粉末熔化和凝固的速度都很快,如果粉末的致密度不够,粉末颗粒间就会存在气体,来不及排出的气体在熔池凝固时就会形成孔洞。在 SLM 过程中,合金粉末和基体都会经历固态变液态以及液态变固态并冷却的过程,如果该过程中体积收缩产生的局部应力大于材料的强度极限,就会产生裂纹^[26]。镍元素的烧损是因为镍元素的熔点低于钛元素,更容易在 SLM 过程中蒸发^[27-28]。

目前,虽然镍钛合金的应用范围很广,但 SLM 成形镍钛合金的工艺大多还处于探索阶段,应用方面的报道也仅限于医学植入物等方面。目前 SLM 成形镍钛合金较为适宜的工艺参数如表 2 所示。

表 2 SLM 成形镍钛合金较为适宜的工艺参数

Table 2 Suitable process parameters of selective laser melting of nitinol

Material	Application	P/W	$v/(mm \cdot s^{-1})$	$t/\mu m$	$E/(J \cdot mm^{-3})$	Reference
$Ni_{50.1}Ti_{49.9}$	Energy absorber and biomedical implants	250	1250	30	55.6	[16]
$Ni_{50.1}Ti_{49.9}$	Scaffolds	250	1100	-	126.0	[29]
$Ni_{50.8}Ti_{49.2}$	Biomedical implants	250	1250	30	83.3	[20]
$Ni_{49.9}Ti_{50.1}$	Stressed skeleton	50	100	-	-	[30]
$Ni_{49.9}Ti_{50.1}$	Scaffolds	50	160	-	-	[30]
$Ni_{49.7}Ti_{50.3}$	Carrier material for human mesenchymal stem cells	100	-	75	-	[31]

3 SLM 成形镍钛合金相变温度的影响因素

镍钛合金在不同温度下对应着不同的相组成,控制镍钛合金的相变温度可以使镍钛合金件在指定的条件下产生相变,发挥其功能性。相变温度对镍钛合金的形状记忆效应和超弹性有很大影响,它代表了镍钛合金相变的开始和结束,相变是产生形状记忆的内因,且相变温度的影响因素较多。相变温度分为马氏体转化开始温度(M_s)、马氏体转化峰值温度(M_p)、马氏体转化终止温度(M_f)、奥氏体转化开始温度(A_s)、奥氏体转化峰值温度(A_p)、奥氏体转化终止温度(A_f)。图 3 是利用差示扫描量热法(DSC)表征的热循环过程,横轴为温度,纵轴为热流。图中清晰地标出了所有种类的相变温度。

SLM 成形镍钛合金相变温度的影响因素有很多,如 SLM 工艺参数、热处理工艺、杂质元素等。从原理上来说,镍钛合金相变温度的变化主要取决于其内部有效镍钛比的变化。下面具体论述镍钛合

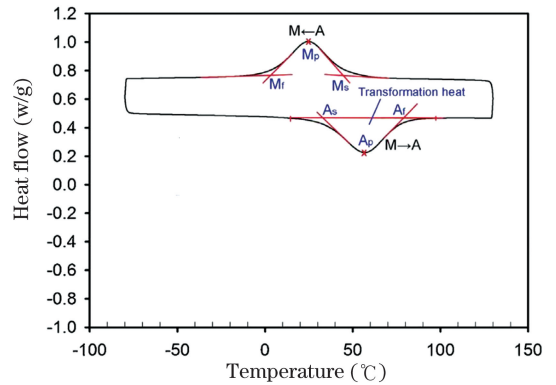


图 3 相变温度示意图^[32]

Fig. 3 Schematic of transformation temperatures^[32]

金相变温度的各影响因素。

3.1 SLM 工艺参数

在 SLM 过程中,人们主要通过调节能量密度以及与之相关的激光功率等工艺参数来调节样品的相变温度。Haberland 等^[14]采用相同的参数对富钛、富镍和镍钛近等原子比的三种镍钛合金进行加工,结果发现,随着能量密度升高,三种合金在加热

和冷却过程中的相变温度都会升高,且 $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.3}$

富镍样品受到的影响更大,如图 4 所示。

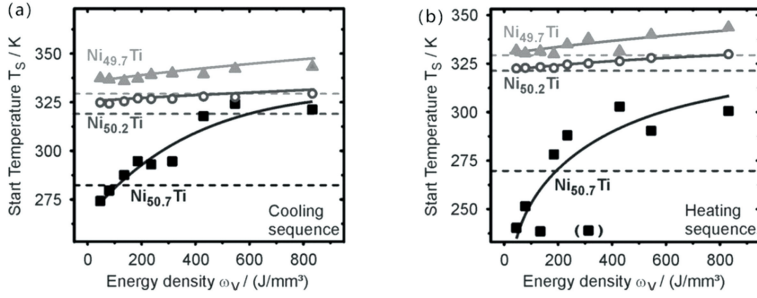


图 4 相变温度随能量密度的升高而上升^[14]。(a)冷却过程;(b)加热过程

Fig. 4 Transformation temperatures increase with the increase of energy density^[14]. (a) Cooling process; (b) heating process

Bormann 等^[33]将不同的激光功率与扫描速度进行组合,以 60,70,84,100 J/mm³ 4 种能量密度对 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ 进行 SLM 成形,结果发现:当能量密度逐渐增大时,相变温度变化极大,以 A_s 为例,其从 -50 °C 升高到 25 °C,变化达到了 75 °C。Saedi 等^[19]采用不同的工艺参数对 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ 进行成形,得出了同样的结论。Moghaddam 等^[20]采用除了扫描间距不同以外,激光功率、扫描速度与层厚均相同的加工工艺进行增材制造,得出了扫描间距越小(意味着能量密度越大),相变温度越高的结论。此外, Sam 等^[27]也发现了同样的现象。

从上述研究可以看出,能量密度越大,相变温度越高^[14,34]。镍元素比钛元素更容易蒸发^[27-28],而更大的能量密度会使熔池尺寸更大,加剧镍元素的蒸发,

从而可补偿随能量密度升高而生成的富钛杂质(如 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$)对相变温度的影响。对于富镍材料,能量密度对相变温度的影响会更大,因为在成形过程中镍元素除了蒸发外还会形成富镍相 Ni_4Ti_3 ^[35-37],基体中的镍含量减少得更快。当能量密度在同一水平时,采用较高激光功率和扫描速度成形的样品与采用较低激光功率和扫描速度成形的样品相比具有更低的相变温度。这是因为当采用较高的激光功率和扫描速度时,粉末的加热与冷却速率更快, Ni_4Ti_3 等富镍相难以形成;并且晶粒尺寸的增大受时长的限制,奥氏体的亚晶粒更加稳固,相变温度会比较低^[29,32,38]。

不同工艺参数对应的相变温度如表 3 所示。此外,表 3 中还列出了人们在实验中经常测量的代表相变开始和结束的 4 个相变点。

表 3 不同工艺参数对应的相变温度

Table 3 Transformation temperatures related to different process parameters

Material	P/W	$v/(mm \cdot s^{-1})$	$t/\mu m$	$E/(J \cdot mm^{-3})$	M_s/K	M_f/K	A_s/K	A_f/K	Reference
$\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$	250	1250	30	55.6	331	299	332	358	[16]
$\text{Ni}_{50.2}\text{Ti}_{49.8}$	250	1100	30	126.3	261	-	296	-	[17]
	100	125	30	222.2	293	-	276	-	
	100	175	30	158.7	280	-	260	-	
	100	225	30	123.4	277	-	252	-	
$\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$	100	500	30	55.5	275	-	251	-	[19]
	250	875	30	79.4	315	-	287	-	
	250	1000	30	69.4	310	-	282	-	
	250	1250	30	55.5	308	-	280	-	
$\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$	250	1250	30	83.3	247	-	285	-	
	250	1250	30	66.7	243	-	279	-	
	250	1250	30	55.6	242	-	277	-	
	250	1250	30	47.6	241	-	276	-	[20]
	250	1250	30	41.7	239	-	274	-	
$\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$	250	1250	30	37.0	237	-	269	-	
	250	1500	30	46.3	300	-	275	-	

Material	P/W	v/ (mm · s ⁻¹)	t/μm	E/(J · mm ⁻³)	M _s /K	M _f /K	A _s /K	A _f /K	Reference
Ni _{50.9} Ti _{49.1}	56	133	—	70.0	289	220	245	311	[21]
	68	133	—	85.0	283	225	262	302	
	80	133	—	100.0	291	236	267	313	
	92	133	—	115.0	286	233	267	305	
	100	133	—	125.0	286	215	253	305	
	80	297	—	45.0	273	189	236	275	
	80	224	—	60.0	270	192	239	278	
	80	190	—	70.0	274	212	257	288	
	80	157	—	85.0	282	229	262	300	
	80	133	—	100.0	289	234	263	310	
	80	116	—	115.0	296	244	280	320	
	80	107	—	125.0	294	232	274	313	
	Ni _{50.9} Ti _{49.1}	50	80	30	595.2	335	320	329	
50		80	30	173.6	330	271	306	355	

3.2 热处理工艺

热处理主要是通过改变样品内部的成分来对相变温度产生影响。镍原子数分数大于 50.6% 的富镍镍钛合金对热处理敏感,而热处理对等原子或富钛的镍钛合金的影响较小^[20]。按原理来说,富镍的镍钛合金主要通过热处理来调整析出物 Ni₄Ti₃ 的含量,从而调整有效镍钛比,进而调整相变温度^[38-40]。针对富钛的镍钛合金,有学者通过热处理溶解 Ti₂Ni 相,增加了 B19' 相中钛元素的含量,从而使马氏体转变的起始温度升高^[41]。但目前关于富钛的镍钛合金的热处理研究很少,所以本文仅总结热处理工艺对富镍的镍钛合金相变温度、形状记忆效应以及超弹性的影响。镍钛合金的热处理工艺包括退火、固溶、时效,下面对这三种热处理工艺分别进行概述。

Dadbakhsh 等^[17]采用 830 °C 下保温 25 min 的方式对 SLM 样品进行退火,结果发现退火样品的相变温度升高;X 射线衍射(XRD)结果显示,未退火样品的显微组织几乎都是奥氏体 B2 相,而退火后,马氏体相明显增多,如图 5 所示。

Bormann 等^[33]采用 800 °C 下保温 30 min 的方式对 SLM 样品进行退火,结果发现相变温度降低了;他们通过 XRD 分析发现此时组织中形成了富钛杂质 Ti₄Ni₂O_x,如图 6 所示。

Saedi 等^[38-39]对 Ni_{50.8}Ti_{49.2} 富镍样品进行了

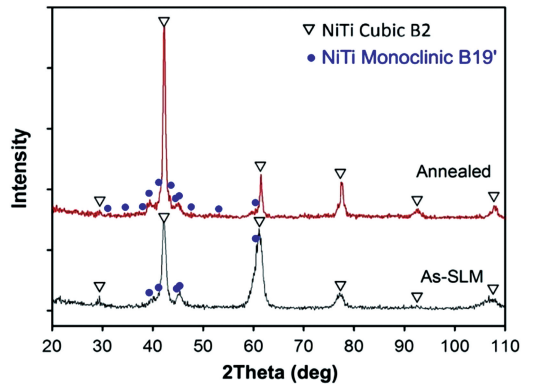


图 5 退火过程中奥氏体转化为马氏体^[17]

Fig. 5 Austenite transforms to martensite during annealing^[17]

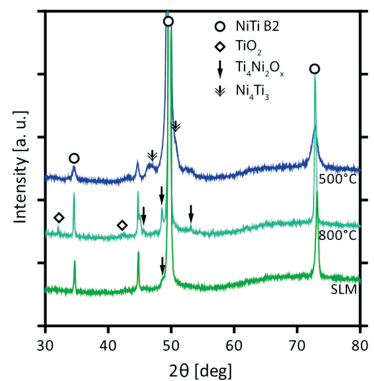


图 6 退火过程中形成富钛杂质^[33]

Fig. 6 Ti-rich impurities form during annealing^[33]

950 °C 下保温 5.5 h 的固溶处理,结果发现固溶处理

后样品的相变温度降低,相变峰变陡;之后他们在 350 °C 下对固溶处理后的样品进行时效处理,时效时间为 5 min~18 h,结果发现时效处理后样品的相变温度升高,且相变温度随着时效时间延长而逐渐升高。图 7 为固溶与时效后的 DSC 曲线,标注为时长的曲线是固溶后进行时效的曲线,标注的时长代表时效处理的时间。

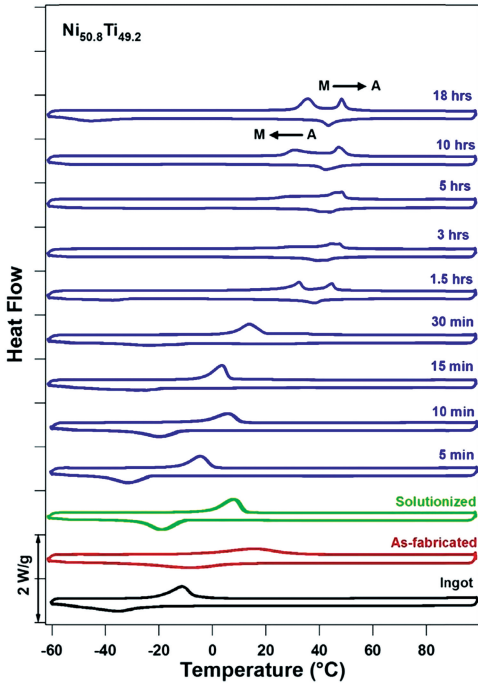


图 7 固溶处理与时效处理对相变温度的影响^[39]

Fig. 7 Influence of solution and aging on transformation temperatures^[39]

对上述现象进行分析可以得到各热处理工艺对相变温度的影响及其原理。退火会使样品中的部分奥氏体相转变为马氏体相,从而使得样品完全转变为奥氏体需要更高的温度。但在退火过程中会产生

表 4 镍钛合金相变温度的影响因素

Table 4 Influence factors on transformation temperatures of nitinol

Factor	Influence
Energy density	Transformation temperatures usually increase with the increase of energy densities within limits
High or low laser power and scanning speed(with similar E)	Transformation temperatures are usually lower in samples formed by high laser power and scanning speed
Annealing	For Ni-rich NiTi, transformation temperatures usually increase after proper annealing, but precipitation formed in annealing should also be considered
Solution	For Ni-rich NiTi, transformation temperatures decrease after solution
Aging	For Ni-rich NiTi, transformation temperatures increase after aging
Impurity elements	When combined with Ti, transformation temperatures decrease

$Ti_4Ni_2O_x$ 、 Ni_4Ti_3 、 Ti_2Ni 等相,这会改变基体的成分,从而对相变温度产生影响。因此,退火是一个较为复杂的过程。固溶处理主要通过将 SLM 过程中形成的富镍 Ni_4Ti_3 相溶解在基体中,使基体中的镍含量升高^[36],相变温度降低。此外,固溶能够使组织变得更加均匀,加快相变速度。时效处理会使富镍 Ni_4Ti_3 相从基体中析出,且时效时间越长,富镍 Ni_4Ti_3 相析出得越多,最后使得基体中的镍含量减少,相变温度升高。

3.3 杂质元素

在 SLM 成形过程中,成形腔内虽然填充了稀有气体,但仍会不可避免地含有极少量的氧气,热处理过程中亦是如此;而且,各生产厂家生产的镍钛合金粉末除了含有镍元素和钛元素外,还会含有微量的其他元素,从而在成形件中引入了杂质元素。Speirs 等^[18]在高氧气含量(氧气体积分数为 1.8×10^{-3})与低氧气含量(氧气体积分数为 2.2×10^{-4})两种情况下进行 SLM 成形,结果发现在氧气含量较高时成形件的相变温度较低,氧气含量较低时成形件的相变温度较高。Bormann 等^[21]在固溶过程中发现了氧元素被样品吸收后会与基体中的钛反应继而使相变温度降低的现象。Walker 等^[42]和 Haberland 等^[34]在研究中发现除了氧元素外,样品中含有的碳元素与氮元素也会形成杂质相,从而使相变温度降低。

上述研究表明,镍钛合金中含有的活跃的钛元素,易与粉末和成形腔中的氧、碳和氮等杂质元素结合形成杂质相(如 $Ti_4Ni_2O_x$)^[15,43-45],使基体中的钛含量降低,镍含量相对增加,从而对相变温度产生较大影响。

本文对镍钛合金相变温度的影响因素进行了总结,如表 4 所示。

4 SLM 成形镍钛合金形状记忆效应的影响因素

形状记忆效应和超弹性是镍钛合金具有两种特殊性能,它们都是基于可逆马氏体相变实现的,即它们都是基于组织从低温相(单斜晶系 B19'结构的马氏体)转变到高温相(立方晶系 B2 结构的奥氏体)实现的^[32]。其中形状记忆效应是指在较低温度时对样品施加载荷使其变形后,内部的奥氏体相会转化为马氏体相,而加热后其能够从马氏体相恢复为奥氏体相并引发形状恢复的行为。形状记忆效应的应力-应变图如图 8。对样品施加载荷后样品发生形变,然后释放载荷,这时会有一部分弹性应变发生恢复,将这一部分弹性应变为 ϵ_{el} ; 之后对样品进行加热,会有一部分应变发生恢复,将这部分应变记为 ϵ_{pp} , 可恢复应变 ϵ_{rev} 为 ϵ_{el} 与 ϵ_{pp} 之和,总形状恢复率 R 为^[14]

$$R = \frac{\epsilon_{rev}}{\epsilon_{total}} = \frac{\epsilon_{pp} + \epsilon_{el}}{\epsilon_{total}}, \quad (2)$$

式中: ϵ_{total} 为总应变。

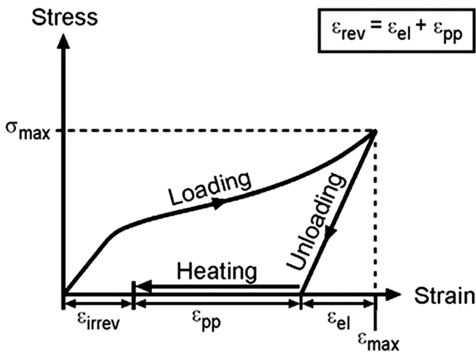


图 8 形状记忆效应的应力-应变图^[14]

Fig. 8 Stress-strain diagram of shape memory effect^[14]

形状记忆效应是镍钛合金的一个重要性能,它依赖于温度引起的相变。除此以外,形状记忆效应还与成形中形成的微观缺陷、次生相的强化以及过程中形成的杂质有关。下面将 SLM 成形镍钛合金形状记忆效应的影响因素分为 SLM 工艺参数、热处理工艺、杂质元素三部分,并分别进行论述。

4.1 SLM 工艺参数

SLM 过程中的能量密度越高,相变温度就越高;当能量密度一定时,扫描速度与激光功率越大,相变温度就越高。相变温度较高时,常温下的组织中就会含有较多马氏体相。这些马氏体相会在外部负载的作用下重新排列,在内部形成孪晶马氏体相,

如图 9 所示。外部负载卸载后,将温度加热到 A_f 以上,均匀的孪晶马氏体就会转变为奥氏体,从而组织恢复到初始状态。所以,相变温度越高,形状记忆效应越好^[32]。

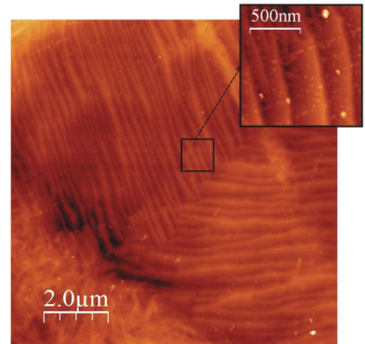


图 9 受载时产生的孪晶马氏体^[32]

Fig. 9 Twinned martensitic structure formed in loading^[32]

此外,SLM 过程中产生的孔洞、裂纹等缺陷会在很大程度上影响镍钛合金的形状记忆效应。Khoo 等^[46]利用第一次激光扫描前后材料的热导率以及材料对激光吸收率的不同,提出了重复性扫描的方法,这种方法可使粉末的熔化更加充分,大大减少了样品中产生的缺陷,使样品具有良好的形状记忆效应。本课题组联合中国石油大学提出了一种条纹螺旋扫描策略,该扫描策略通过将层内的激光扫描长度和激光扫描方向进行优化结合,成形出了近乎无损的非定向柱状晶镍钛试件,该试件具有良好的形状记忆效应^[47]。

由此可以看出,人们主要从两方面来提升镍钛合金的形状记忆效应:一是提高相变温度,以改变初始相的组成;二是优化工艺参数,以成形出较少缺陷的样品。提高相变温度能够使常温下的马氏体相更多,并在受载时形成孪晶,从而在加热时更易恢复到原来的形状。而将激光功率、扫描策略等工艺参数进行优化,能够成形出缺陷很少、近乎无损的样品^[48],从而能避免成形件在进行形状记忆效应实验时出现由缺陷导致的性能下降。

4.2 热处理工艺

通常情况下,热处理会使晶粒尺寸变大,而晶粒变大就会导致形状记忆效应变差。但热处理能够通过改变常温下的相组成以及生成的次生相的强化作用来改善镍钛合金的形状记忆效应,弥补晶粒变大的影响。退火会使样品中的部分奥氏体相转变为马氏体相,马氏体相能够在承受外部载荷时转变为孪晶马氏体,加热后试件的形变更容易恢复。固溶处理主要是通过将 SLM 过程中生成的部分富镍相溶解在

基体中来提高基体的强度,提升塑性变形发生的临界应力,阻碍位错移动,改善形状记忆效应。时效处理则是通过形成高密度的细小 Ni_4Ti_3 亚稳相来引起强化,提升临界应力,改善形状记忆效应。但需要注意的是,当热处理工艺温度过高时,转化得到的马氏体相会减少,且 Ni_4Ti_3 相会发生聚集,这会对形状记忆效应带来不良影响。因此,热处理温度不能过高^[40]。

4.3 杂质元素

Walker 等^[42] 探究了成形参数对 SLM 成形镍钛合金中杂质的影响,结果发现,随着激光能量密度升高, $Ti_4Ni_2O_x$ 的含量明显升高,合金的形状记忆

效应变差。Taheri Andani 等^[16] 探究了 $Ni_{50.1}Ti_{49.9}$ 粉末成形的多孔结构的形状记忆效应,他们发现,在成形和热处理过程中形成了 TiC 、 TiO_2 、 $Ti_4Ni_2O_x$ 等杂质。这是因为,在成形过程以及热处理过程中,由于温度较高,成形腔与热处理炉中残余的少量杂质气体以及镍钛粉末中含有的碳、氧、氮等元素极易与活泼的钛元素结合,形成 $Ti_4Ni_2O_x$ 、 TiC 、 TiO_2 等杂质,这些杂质会使样品的性能由于成分和组织不均匀而劣化。

本文对影响镍钛合金形状记忆效应的因素进行了总结,如表 5 所示。

表 5 镍钛合金形状记忆效应的影响因素

Table 5 Influence factors on shape memory effect of nitinol

Factor	Influence
Transformation temperatures	Shape memory effect seems better when transformation temperatures are higher
Porosity and crack	Shape memory effect will be severely weakened due to these defect
Annealing	Some austenites will transform to martensites, which made the reversible phase change happen more easily,so shape memory effect will become better
Solution	Some Ni-rich phases will dissolve into the matrix and make the part stronger, so the critical stress will increase and shape memory effect will become better
Aging	High density fine Ni_4Ti_3 will form and the strength of the part will increase, so the critical stress will increase and shape memory effect will become better
Impurity elements	Shape memory effect will be severely weakened due to these impurity elements

5 SLM 成形镍钛合金超弹性的影响因素

超弹性是指对样品施加载荷时,当样品内部的应力超过临界应力后,样品内部的奥氏体相会转化为马氏体相,而在释放载荷后,马氏体相能自动恢复为奥氏体相,应变自动恢复的行为。超弹性的应力-应变图如图 10 所示。对于超弹性来说,材料的可恢复应变 ϵ_{rev} 由弹性恢复应变 ϵ_{el} 和超弹性恢复应变 ϵ_{pe} 组成。总的形状恢复率为^[14]

$$R = \frac{\epsilon_{rev}}{\epsilon_{total}} = \frac{\epsilon_{pe} + \epsilon_{el}}{\epsilon_{total}} \quad (3)$$

超弹性是镍钛合金的另一个重要性能,它依赖于应力诱发的可逆马氏体相变。超弹性的影响因素与形状记忆效应的影响因素有许多相同之处,也包括相变温度、成形中形成的微观缺陷、次生相的强化以及成形过程中形成的杂质,除此以外还包括在特定方向上形成的高强度结构等。

5.1 SLM 工艺参数

当工艺参数对应的相变温度较高时,试样在常温下的组织大部分为马氏体相。材料的超弹性是基于受载变形时奥氏体向马氏体的转化以及卸载时马氏体又转化为奥氏体实现的,而常温下能够转化为马氏体的奥氏体较少,所以材料的超弹性较差。

采用优化的 SLM 工艺参数能够显著减少孔洞、裂纹的出现,成形出高质量的样品,这样就能够避免测试超弹性时由缺陷引起的性能恶化。除此以外,采用优化的加工参数还能使样品的强度更高,甚至在特定方向上形成高强度结构,增加样品的超弹性。

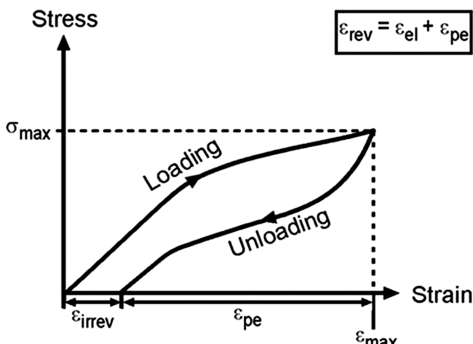


图 10 超弹性的应力-应变图^[14]

Fig. 10 Stress-strain diagram of superelasticity^[14]

Moghaddam 等^[20] 探究了不采用热处理,仅通过调整加工参数来提高超弹性的方法,结果发现,采用 $P = 250 \text{ W}$ 、 $v = 1250 \text{ mm/s}$ 、 $h = 80 \mu\text{m}$ 可以得到 5.62% 的应变恢复和 98% 的应变恢复率。超弹性提高的原因之一是使用了较低的扫描间距,较低的扫描间距能够使基体中的晶粒尺寸得到改善,强度增加。但利用透射电子显微镜(TEM)进行观察后可以发现,使用较小扫描间距的样品在 $\langle 001 \rangle$ 方向(成形方向)上形成了强柱状晶结构,这是超弹性增加的最重要原因。

此外,成形方向也会对超弹性产生影响。如图 11 所示,在压缩时,初始奥氏体晶粒中形成了孪晶马氏体,变形的奥氏体晶粒内部根据加载方向形

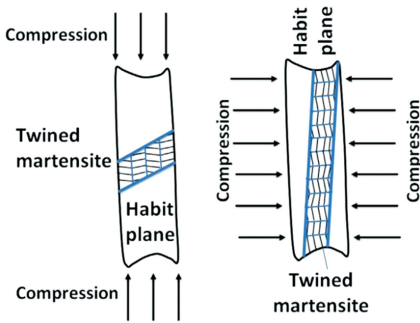


图 11 成形方向对超弹性的影响^[17]

Fig. 11 Influence of fabricating direction on superelasticity^[17]

成惯习面,垂直于加载方向成形的样品形成的水平方向惯习面要比平行于加载方向成形的样品形成的竖直方向惯习面更窄,因而更不稳固,样品容易在卸载后恢复到原来的形状^[17]。

5.2 热处理工艺

热处理能够在很大程度上改善样品的超弹性。固溶和时效是两种能够很好地改善样品超弹性的热处理方法。Saedi 等^[38] 将固溶处理前后样品的超弹性进行了比较,结果发现,未经固溶处理的样品只有部分超弹性,而经过固溶处理的样品则几乎具有完全的超弹性。Haberland 等^[37] 发现了同样的现象,并发现时效处理的样品的超弹性亦优于未经过时效处理的样品。除此以外,Shahmir 等^[49] 也在实验中发现时效处理能够改善样品的超弹性。

分析固溶处理和时效处理对超弹性产生上述影响的原因可以得出如下结论:SLM 过程中在晶界上形成的富镍次生相在固溶处理时会溶解并在晶粒内部重新生成,使得基体中的镍含量增多,材料的强度增大,塑性变形发生的临界应力升高,超弹性得以改善;而时效则会使样品内部形成细小的高密度 Ni_4Ti_3 富镍相^[50-54],材料的强度增大,临界应力升高,超弹性得到提升^[39]。可以看出,热处理影响镍钛合金超弹性的方式与影响形状记忆效应的方式相似。本文对镍钛合金超弹性的影响因素进行了总结,如表 6 所示。

表 6 镍钛合金超弹性的影响因素

Table 6 Influence factors on superelasticity of nitinol

Factor	Influence
Transformation temperatures	Superelasticity seems better when transformation temperatures are lower
Porosity and crack	Superelasticity will be severely weakened due to these defects
Strong texture	Superelasticity will be better when strong texture formed in certain direction
Fabricating direction	Superelasticity is better when the NiTi part is fabricated perpendicular to the loading direction
Solution	Some Ni-rich phases will dissolve and be reborn in the grain and the increase of Ni in matrix will make the part stronger, so the critical stress will increase and superelasticity will become better
Aging	High density fine Ni_4Ti_3 will form and the strength of the part will increase, so the critical stress will increase and superelasticity will become better
Impurity elements	Superelasticity will be severely weakened due to these impurity elements

6 结 束 语

本文简要介绍了 SLM 成形镍钛合金的材料工艺,列举了一些国内外 SLM 成形镍钛合金的工艺

参数。对镍钛合金的相变温度以及成形件形状记忆效应、超弹性等性能的影响因素进行了论述与总结。

目前影响镍钛合金 SLM 成形技术的因素很多,在多因素影响下,稳定的工艺参数较难获取,现

有的研究表明:1)SLM 成形镍钛合金时,激光能量密度越高,相变温度越高;2)退火、固溶、时效等热处理方式以及杂质元素含量对相变温度的影响比较大,并直接影响到形状记忆效应与超弹性这两大性能。

在未来 SLM 成形镍钛合金的研究中,强化成形材料的工艺控制,开展材料改性设计、材料成形性能与结构设计的协同增效,提升合金的记忆效应与超弹性,并在更多领域内开展应用研究是重要的发展趋势。在成形材料工艺与性能控制方面,需要针对镍钛合金的敏感性,控制激光功率以及粉末与加工环境中的杂质等,采用实时监控、闭环控制等方式实时调整成形过程中的变量,从而进一步控制相变温度以及镍钛合金构件的性能。在设计方面,应充分发挥设计的主观能动性,将结构与成形镍钛合金材料的性能相结合,利用特殊的结构设计放大镍钛合金材料的记忆效应与超弹性。在制造方面,应将 SLM 技术的优势与镍钛合金的优势结合起来,利用 SLM 成形复杂结构件,在局部分区采用不同的工艺参数,使构件的形状、性能和功能在时间和空间维度上实现可控变化。在应用方面,镍钛合金是一种应用广泛的智能材料,但现有的 SLM 成形镍钛合金的应用仅局限于医学植入物等方面,如长骨接骨板、髌骨爪等骨科固定手术器械。未来 SLM 成形镍钛合金骨科医疗器械将进一步避免钻孔、楔入、捆扎等损伤性操作,实现微创治疗。同时可以借助 SLM 成形镍钛合金的感应和驱动功能,将其用于建筑、桥梁、电器等内部监测器,测量应变、温度、裂纹等指标。此外,还可以通过特殊参数控制来实现机构的自动变形与展开,满足飞行器、天线、铰链等在变形与轻质方面的要求。

参 考 文 献

- [1] Chen H L, Luo B, Zhu Z C, et al. 4D printing: progress in additive manufacturing technology of smart materials and structure[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(2): 1-12.
陈花玲, 罗斌, 朱子才, 等. 4D 打印: 智能材料与结构增材制造技术的研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(2): 1-12.
- [2] Sun L, Huang W M, Ding Z, et al. Stimulus-responsive shape memory materials: a review [J]. Materials & Design, 2012, 33: 577-640.
- [3] Saedi S, Saghayan S E, Jahadkbar A, et al. Shape memory response of porous NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29(4): 40.
- [4] Frenzel J, Zhang Z, Somsen C, et al. Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(4): 1331-1341.
- [5] Wu M H. Fabrication of nitinol materials and components [J]. Materials Science Forum, 2002, 394/395: 285-292.
- [6] Weinert K, Petzoldt V. Machining of NiTi based shape memory alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378(1/2): 180-184.
- [7] Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0500002.
顾冬冬, 张红梅, 陈洪宇, 等. 航空航天高性能金属材料构件激光增材制造 [J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0500002.
- [8] Ma J, Franco B, Tapia G, et al. Spatial control of functional response in 4D-printed active metallic structures [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 46707.
- [9] Lu H Z, Yang C, Luo X, et al. Ultrahigh-performance TiNi shape memory alloy by 4D printing [J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 763: 138166.
- [10] Song B, Zhuo L R, Wen Y T, et al. The status and future of 4D printing technology [J]. Electromachining & Mould, 2018(6): 1-7, 30.
宋波, 卓林蓉, 温银堂, 等. 4D 打印技术的现状与未来[J]. 电加工与模具, 2018(6): 1-7, 30.
- [11] Tian X Y, Wang Q R, Li D C, et al. Programmable morphing composite structures by 4D printing [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(1): 20-27.
田小永, 王清瑞, 李涤尘, 等. 可控变形复合材料结构 4D 打印[J]. 航空制造技术, 2019, 62(1): 20-27.
- [12] Leary M, Schiavone F, Subic A. Lagging for control of shape memory alloy actuator response time [J]. Materials & Design, 2010, 31(4): 2124-2128.
- [13] Yang Y Q, Chen J, Song C H, et al. Current status and progress on technology of selective laser melting of metal parts [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011401.
杨永强, 陈杰, 宋长辉, 等. 金属零件激光选区熔化技术的现状及进展[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011401.
- [14] Haberland C, Elahinia M, Walker J, et al. On the development of high quality NiTi shape memory and pseudoelastic parts by additive manufacturing [J].

- Smart Materials and Structures, 2014, 23 (10): 104002.
- [15] Ou S F, Peng B Y, Chen Y C, et al. Manufacturing and characterization of NiTi alloy with functional properties by selective laser melting [J]. Metals, 2018, 8(5): 342.
- [16] Taheri Andani M, Saedi S, Turabi A S, et al. Mechanical and shape memory properties of porous Ni_{50.1}Ti_{49.9} alloys manufactured by selective laser melting [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 68: 224-231.
- [17] Dadbakhsh S, Vrancken B, Kruth J P, et al. Texture and anisotropy in selective laser melting of NiTi alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 650: 225-232.
- [18] Speirs M, Wang X, Baelen S, et al. On the transformation behavior of NiTi shape-memory alloy produced by SLM [J]. Shape Memory and Superelasticity, 2016, 2(4): 310-316.
- [19] Saedi S, Shayesteh Moghaddam N, Amerinatanzi A, et al. On the effects of selective laser melting process parameters on microstructure and thermomechanical response of Ni-rich NiTi [J]. Acta Materialia, 2018, 144: 552-560.
- [20] Moghaddam N S, Saedi S, Amerinatanzi A, et al. Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment [J]. Scientific Reports, 9(1): 41.
- [21] Bormann T, Müller B, Schinhammer M, et al. Microstructure of selective laser melted nickel-titanium [J]. Materials Characterization, 2014, 94: 189-202.
- [22] Khoo Z X, Liu Y, An J, et al. A review of selective laser melted NiTi shape memory alloy [J]. Materials, 2018, 11(4): 519-530.
- [23] Yao Y S, Wang J, Chen Q B, et al. Research status of defects and defect treatment technology for laser additive manufactured products [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(10): 100004.
姚燕生, 汪俊, 陈庆波, 等. 激光增材制造产品缺陷及其处理技术研究现状 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(10): 100004.
- [24] Wu W H, Yang Y Q, Wang D. Balling phenomenon in selective laser melting process [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 38(5): 110-115.
吴伟辉, 杨永强, 王迪. 选区激光熔化成形过程的球化现象 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2010, 38(5): 110-115.
- [25] Zhang K, Liu T T, Zhang C D, et al. Study on deformation behavior in selective laser melting based on the analysis of the melt pool data [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(9): 0903007.
张凯, 刘婷婷, 张长东, 等. 基于熔池数据分析的激光选区熔化成形件翘曲变形行为研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0903007.
- [26] Zhang X C, Zhang X L, Liu Z, et al. Application of industrial CT technology for additive manufacturing product by selective laser melting [J]. Nondestructive Testing, 2019, 41(3): 52-57.
张祥春, 张祥林, 刘钊, 等. 工业 CT 技术在激光选区熔化增材制造中的应用 [J]. 无损检测, 2019, 41(3): 52-57.
- [27] Sam J, Franco B, Ma J, et al. Tensile actuation response of additively manufactured nickel-titanium shape memory alloys [J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 164-168.
- [28] Khoo Z X, Teoh J E M, Liu Y, et al. 3D printing of smart materials: a review on recent progresses in 4D printing [J]. Virtual and Physical Prototyping, 2015, 10(3): 103-122.
- [29] Dadbakhsh S, Speirs M, Kruth J P, et al. Influence of SLM on shape memory and compression behaviour of NiTi scaffolds [J]. CIRP Annals, 2015, 64(1): 209-212.
- [30] Shishkovsky I, Yadroitsev I, Smurov I. Direct selective laser melting of nitinol powder [J]. Physics Procedia, 2012, 39: 447-454.
- [31] Habijan T, Haberland C, Meier H, et al. The biocompatibility of dense and porous nickel-titanium produced by selective laser melting [J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33(1): 419-426.
- [32] Dadbakhsh S, Speirs M, Kruth J P, et al. Effect of SLM parameters on transformation temperatures of shape memory nickel titanium parts [J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(9): 1140-1146.
- [33] Bormann T, Schumacher R, Müller B, et al. Tailoring selective laser melting process parameters for NiTi implants [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(12): 2519-2524.
- [34] Haberland C, Elahinia M, Walker J, et al. Additive manufacturing of shape memory devices and pseudoelastic components [C] // Proceedings of ASME 2013 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, September 16-18, 2013, Snowbird, Utah, USA. [S. l.: s. n.], 2014.
- [35] Schüller E, Bram M, Buchkremer H P, et al. Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378(1/2): 165-

- 169.
- [36] Frenzel J, George E P, Dlouhy A, et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3444-3458.
- [37] Haberland C, Meier H, Frenzel J. On the properties of Ni-rich NiTi shape memory parts produced by selective laser melting [C]//Proceedings of ASME 2012 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, September 19-21, 2012, Stone Mountain, Georgia, USA. [S.l.: s.n.], 2013: 97-104.
- [38] Saedi S, Turabi A S, Andani M T, et al. Thermomechanical characterization of Ni-rich NiTi fabricated by selective laser melting [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(3): 035005.
- [39] Saedi S, Turabi A S, Taheri Andani M, et al. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 677: 204-210.
- [40] de Wild M, Schollbach T, Schumacher R, et al. Effects of laser parameters and scanning strategy on structural and mechanical properties of 3D NiTi implants fabricated with selective laser melting [J]. *Biomedizinische Technik*, 2013, 58(s1): 24042674.
- [41] Li S, Hassanin H, Attallah M M, et al. The development of TiNi-based negative Poisson's ratio structure using selective laser melting [J]. *Acta Materialia*, 2016, 105: 75-83.
- [42] Walker J, Haberland C, Andani M T, et al. Process development and characterization of additively manufactured nickel - titanium shape memory parts [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2016, 27(19): 2653-2660.
- [43] Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Eggeler G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(17): 4255-4274.
- [44] Elahinia M, Shayesteh Moghaddam N, Amerinatanzi A, et al. Additive manufacturing of NiTiHf high temperature shape memory alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 145: 90-94.
- [45] Shayesteh Moghaddam N, Saghayan S E, Amerinatanzi A, et al. Anisotropic tensile and actuation properties of NiTi fabricated with selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 724: 220-230.
- [46] Khoo Z X, Liu Y, Low Z H, et al. Fabrication of SLM NiTi shape memory alloy via repetitive laser scanning [J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2018, 4(1): 112-120.
- [47] Xiong Z W, Li Z H, Sun Z, et al. Selective laser melting of NiTi alloy with superior tensile property and shape memory effect [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(10): 2238-2242.
- [48] Pan A Q, Zhang H, Wang Z M. Process parameters and microstructure of Ni-based single crystal superalloy processed by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(11): 1102007. 潘爱琼, 张辉, 王泽敏. 镍基单晶高温合金选区激光熔化成形工艺及组织 [J]. *中国激光*, 2019, 46(11): 1102007.
- [49] Shahmir H, Nili-Ahmadabadi M, Naghdi F. Superelastic behavior of aged and thermomechanical treated NiTi alloy at $A_f + 10$ °C [J]. *Materials & Design*, 2011, 32(1): 365-370.
- [50] Yuan B, Chung C Y, Zhu M. Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 382(1/2): 181-187.
- [51] Abbasi-Chianeh V, Khalil-Allafi J. Influence of applying external stress during aging on martensitic transformation and the superelastic behavior of a Ni-rich NiTi alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(15): 5060-5065.
- [52] Prokofiev E A, Burow J A, Payton E J, et al. Suppression of Ni₄Ti₃ precipitation by grain size refinement in Ni-rich NiTi shape memory alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(8): 747-753.
- [53] Abbasi-Chianeh V, Khalil-Allafi J, Kazemi-Choobi K. The effect of post-deformation aging on superelastic properties of Ni_{50.9}Ti thin wires attaining micro and nano-substructure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 563: 44-50.
- [54] Michutta J, Carroll M C, Yawny A, et al. Martensitic phase transformation in Ni-rich NiTi single crystals with one family of Ni₄Ti₃ precipitates [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 378(1/2): 152-156.