

选区激光熔化成形 NiTi 合金性能调控研究进展

张 刚^{1,2}, 田卓原¹, 石 玟^{1,2}, 樊 丁¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

摘 要: NiTi 合金因其出色的形状记忆和超弹性效应、良好的耐腐蚀性和生物相容性, 在航空航天、生物医疗等领域有着巨大的应用潜力。因其自身材料特性, 基于传统加工工艺难以精确构筑复杂构型部件, 严重限制着其规模化应用与发展。选区激光熔化技术 (selective laser melting, SLM) 作为一种先进的快速成型技术可实现金属构件的一体化近净成形, 特适合于低成本快速制造具有复杂结构的 NiTi 合金构件。本文综述了近年来国内外关于 SLM 调控 NiTi 合金性能的研究进展, 重点评述了 SLM 对合金相变行为、力学性能和功能特性的影响规律及调控策略, 揭示了 NiTi 合金性能失效机制, 并展望了 SLM 成形 NiTi 合金研究中需重点突破的难题和未来发展方向, 为保障生命安全和身体健康, 推进医工交叉学科快速发展提供参考。

关键词: 镍钛合金; 形状记忆效应; 选区激光熔化; 微观结构; 性能调控

中图法分类号: TG139.6; TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1353-14

1 引 言

形状记忆合金 (shape memory alloy, SMA) 是材料在特定条件下适当变形后, 在某一个温度范围内发生宏观变形, 而在另一个温度范围又能恢复原来宏观形状的一种特殊金属合金。SMA 以成分异同可分为 Fe 基, Ti 基, Cu 基和 NiTi 基等, 其中 NiTi 基合金^[1-2]具有独特的形状记忆效应 (shape memory effect, SME)、超弹性效应 (superelasticity effect, SE) 和良好的生物相容性及力学性能, 被广泛应用于生物医疗器械、仿生智能器件和武器装备部件等先进生产领域^[3-5]。尤其是 NiTi SMA 具有与人体骨骼相近的弹性模量和良好的耐腐蚀、耐磨损性能等显著优点而常被应用于骨科环抱器、腰椎支架、再定心阻尼装置、骨扒钉和血管支架等医疗植入体部件的功能化制造^[3,6-9]。

尽管 NiTi SMA 在医疗领域展现出了巨大的应用潜力, 但因其高延展性、强活性和高回弹效应, 基于车削、锻造等机加工方式制造的 NiTi SMA 部件几何形状比较简单, 如丝材、棒材和板材等^[10], 而使用传统的高温合成 (high-temperature synthesis, SHS)、真空电弧重融 (vacuum arc remelting, VAR)、真空感应熔炼 (vacuum induction melting, VIM) 等方法制备 NiTi SMA 易掺入杂质元素而影响 SME 和合金微观组织^[11-12]。而且, 传统制备工艺囿于模具和减材制造技术, 难以获得复杂几何形

状的 NiTi 金属构件^[13], 无法满足其个性化服务需求, 很大程度上限制着 NiTi SMA 在医疗及工业领域高端装备制造中的广泛应用和价值提升。

增材制造 (additive manufacturing, AM) 技术是一种新型加工工艺, 又称 3D 打印技术, 可大幅提升材料利用率、缩短产品生产周期和降低生产成本。因其具有成形复杂结构形状、零污染的高性能合金制备能力而被广泛应用于多种 NiTi SMA 构件的制备加工。其中以激光为热源的粉末增材成形技术, 诸如选区激光熔化技术 (selective laser melting, SLM), 激光粉末床熔融 (laser powder bed fusion, LPBF) 技术等, 因具有小尺寸光斑^[14]、热循环过程快冷快热、无需热处理即可获得高质量 NiTi SMA 构件^[15]等不可替代的优势而被大量应用于医疗植入体、高端工业零部件的一体化快速成形制造。相比于 LPBF 成形工艺, SLM 成形部件尺寸更小、加工精度更高、几何形状更为复杂, 与高性能 NiTi SMA 合金制备生产所需的高精度要求相匹配, 具有更好的高性能构件制造潜力和应用前景。

纵观现有国内外 SLM 制备 NiTi SMA 研究发现, 众多研究学者集中于 SLM 工艺参数对 NiTi SMA 微观组织及力学性能的影响规律的探索和工艺参数的严格控制以及 SMA 服役行为的定性评估, 缺乏有效的调控策略或手段来精细化调控 SME、SE、机械性能等, 使其在特殊环境以更长寿命服役, 更好地服务于人体健康与生命安全。

收稿日期: 2024-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52265050); 兰州市青年科技创新人才项目 (2023-QN-90); 温州市科技计划 (2023G0157)

作者简介: 张 刚, 男, 1986 年生, 博士, 副研究员, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: zhanggang@lut.edu.cn

同时,对NiTi合金中关键元素含量及分布难以形成有效调控,易在高能量激光热源作用下造成烧损而显著影响合金相变温度及力学性能、腐蚀性能等,甚至对SMA合金在一定工况条件下综合性能发挥造成很大影响。因此,全面深入理解SLM成形NiTi SMA的热物理动态演化行为与原材料物化性能、成形微观组织与机械性能的映射本征关系,建立材料-工艺-性能-服役工况的一体化SLM成形理论与技术体系是实现高性能个性化NiTi SMA构件增材制造的核心。为此,本文针对SLM成形NiTi形状记忆合金的SME和SE性能调控、成形零部件失效行为以及及与微观组织演变的本构关系、性能调控策略与方法等进行了全面综述,并揭示了SLM成形NiTi SMA力学性能失效的物理机制,展望了未来优化提高NiTi合金性能的关键措施与重点研究方向,为本领域相关专家学者研究提供参考。

2 SLM技术简介

SLM技术是利用高能量激光束,依据CAD三维切片模型预设轨迹在粉末床选择性地熔化金属粉末,并通过逐层铺粉、分层熔化凝固的方式成形金属零部件的一种先进加工技术,是制备NiTi合金零部件最常用的增材制造技术之一。此技术制备合金具有极快的凝固速率,可有效抑制有害相析出,并在无需任何热处理工艺条件下,成形件就可以获得良好的超弹性和形状记忆效应等力学性能^[16-17]。图1为SLM成形原理示意图^[18]。

SLM过程中伴随着极为复杂与精细的热质交互,涉及复杂的物化反应,且在增材成形中诸如激光功率、扫描速度、扫描间距、铺粉厚度等工艺参数的变化均会对NiTi合金性能产生影响。由于SLM成形中会形成很多熔道和熔池,材料会经历复杂的热循环作用,因此,涉及的许多热力学参数都会影响晶体的生长过程。同时,这些热力学参数往往都取决于激光能量输入。为此,研究学者们引用了能量密度这一概念反映对金属粉末所施加的能

量大小,能量密度与激光功率、扫描速度、扫描间距、铺粉厚度紧密相关,其通常可表示为^[19]:

$$E_v = \frac{P}{vhd} \quad (1)$$

其中, E_v 为能量密度(J/mm³), P 为激光功率(W); v 为扫描速率(mm/s); h 为扫描间距(mm); d 为层厚(mm)。

3 形状记忆效应和超弹性效应

SME是对NiTi SMA施加一定形变后,通过改变温度使其恢复原有形状的一种特殊性能,其原理如图2所示^[20]。NiTi SMA在马氏体结束温度 M_f 以下施加一形变,使晶体结构从孪晶马氏体转变为马氏体,当加热至奥氏体结束温度 A_f 以上时,马氏体相转变成奥氏体相,将其再次冷却至 M_f 以下时,晶体结构再一次变成孪晶马氏体,宏观上表现为NiTi SMA形状恢复。当NiTi SMA在 A_f 以上时,表现出SE,当施加一外力使内部奥氏体在应力诱导作用下转变为马氏体,而卸载应力后,马氏体又再次转化为奥氏体,此温度下NiTi SMA可以承受超过弹性极限的应力却仍可以恢复原状。

3.1 热处理工艺对NiTi合金SME的影响

NiTi SMA是近等原子比的合金,母相奥氏体合金晶格结构为B2,马氏体晶格结构为B19。在完全固溶条件下SME冷却过程会发生B2→B19转变。然而,富Ni的NiTi SMA在特殊条件下,如变形后退火^[21]、热循环^[22]、富镍NiTi合金时效^[23]等,可出现菱形晶格R相,发生B2→R→B19转变而影响SME。R相成分为Ni₄Ti₃,该化合物对SME有深远的影响。Ni₄Ti₃相形貌如图3所示^[24],其时效时间的增长而变得更加粗大。

NiTi合金相组成、微观组织演变显著影响NiTi SMA的SME^[25]。Yan等人^[26]通过SLM制备了NiTi-SMA,研究发现,当能量密度从24.3 J/mm³增至106.3 J/mm³时,Ni元素消耗加剧,提高了室温转化温度和B2含量。循环拉伸后合金中B2含量进一步增加,致使SME性能下降。

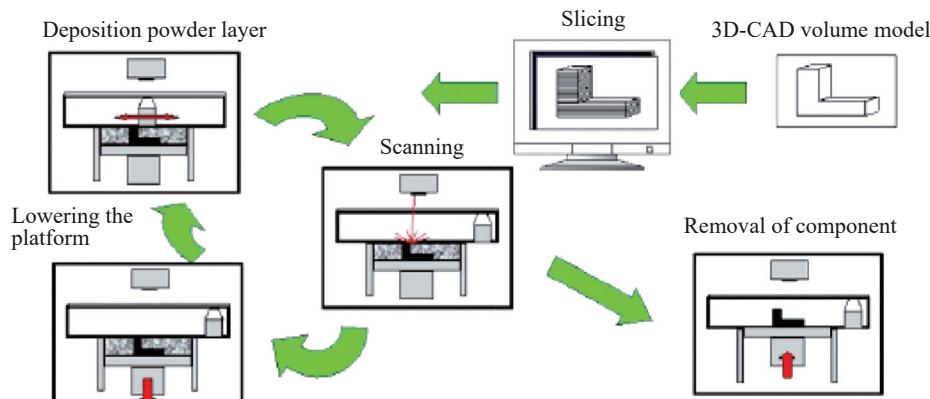


图1 SLM成形原理图

Fig.1 Schematc of SLM forming diagram^[18]

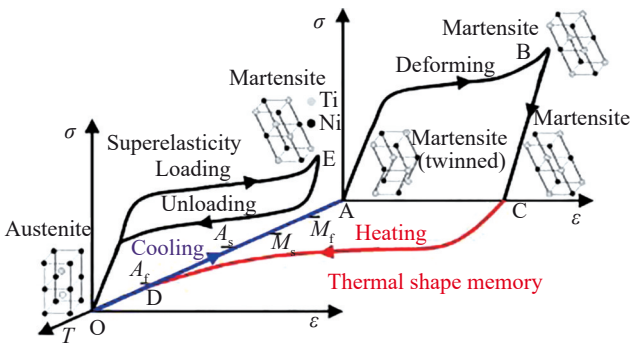


图2 SE和SME原理图

Fig.2 Schematic diagram of SE and SME^[20]

Lu 等人^[27]利用 SLM 成形 $\text{Ti}_{50.6}\text{Ni}_{49.4}$ ，并进行了完全固溶处理，使纳米球形 Ti_2Ni 沉淀物均匀分布于整个晶粒内部。因高密度位错、纳米级 Ti_2Ni 沉淀物和丰富界面抑制了位错运动和残留稳定马氏体的形成，使 SME 被增强。Zhao 等人^[28]研究了 SLM 能量输入对 NiTi 合金（原子比为 1:1）SME 的影响规律，发现 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}$ 相变行为随着能量输入的增加而增强。在高能量输入下制备的 NiTi 合金具有更好的 SME，在 6% 预应变下其可恢复应变约为 5.17%。姜沐池等人^[29]采用不同扫描速度增材成形了 NiTi-SMA。结果发现，当激光扫描速度增加时，富 Ni 基 Ti-Ni SMA 相组成含量发生改变，B2 奥氏体相含量增加，B19' 马氏体相含量减少，相变温度也随之发生改变。Siddharth 等人^[30]研究了时效时间和温度对 NiTi-SMA 的影响。经时效处理后， α -Ni 和 β -Ti 相分布更加均匀，板条马氏体以沉淀物形式存在。XRD 结果表明，时效导致氧化物形成，且 A_f 温度随时效温度的升高而升高。杨军等人^[31]研究了退火温度对 NiTi 合金相变反应的影响。结果表明，随着

退火温度的升高，合金冷却/加热相变类型由 $\text{B2} \rightarrow \text{R/B19} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B2}$ 型向 $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19/B19} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B2}$ 型再向 $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19/B19} \rightarrow \text{B2}$ 型转变，合理设置退火温度可以改变相变反应路线、调控组织。

Tareq 等人^[32]利用低能量密度 (35 J/mm^3) 的 LPBF 工艺在钛板上增材制造了 NiTi-SMA，并采用 900°C 固溶 1 h 和 450°C 时效 30 min 的热处理制度进行后处理。结果表明，热处理能使合金微观结构均质化、产生超细亚稳态富镍沉淀物 Ni_4Ti_3 ，有利于在升高 A_f 温度下实现理想的相变。热处理样品在差示扫描热量分析 (differential scanning calorimetry, DSC) 曲线上显现出更尖锐、狭窄的两步马氏体相变，并形成中间 R 相。但 Ni_4Ti_3 和 R 相的形成使 A_f 温度从 2.1°C 提高到 30.2°C ，不利于形状记忆效应的触发而恢复原形状。

Gan 等人^[33]利用 TEM 观察了不同 SLM 能量密度下的 Ni_4Ti_3 相形态。从图 4 可见， Ni_4Ti_3 相晶粒尺寸随能量密度的增大而变粗大，枝晶间距也增大，分布呈现出少量偏析特征。由此表明，NiTi 金属间化合物受热敏感性强，其性能易受热输入的变化而发生改变。

综上所述，NiTi-SMA 的 SME 性能调控热处理工艺大多为固溶和时效两种工艺。采用不同热处理制度来调控 Ni_4Ti_3 相变产物，改变 NiTi-SME 性能。采用固溶时效处理可使 NiTi-SMA 中的沉淀相均匀分布，形态改变，位错密度增加，促进其转变。因此，通过制定合理热处理工艺参数与方案，可改变相变反应路线和晶体结构，进而调控 NiTi-SMA 转变温度和 SME 性能。

3.2 成分对 NiTi 合金 SME 的影响

NiTi SMA 组成成分对合金形状记忆性能有很大的影响，主要体现在以下两个方面：(1) Ni、Ti 相对含量和掺

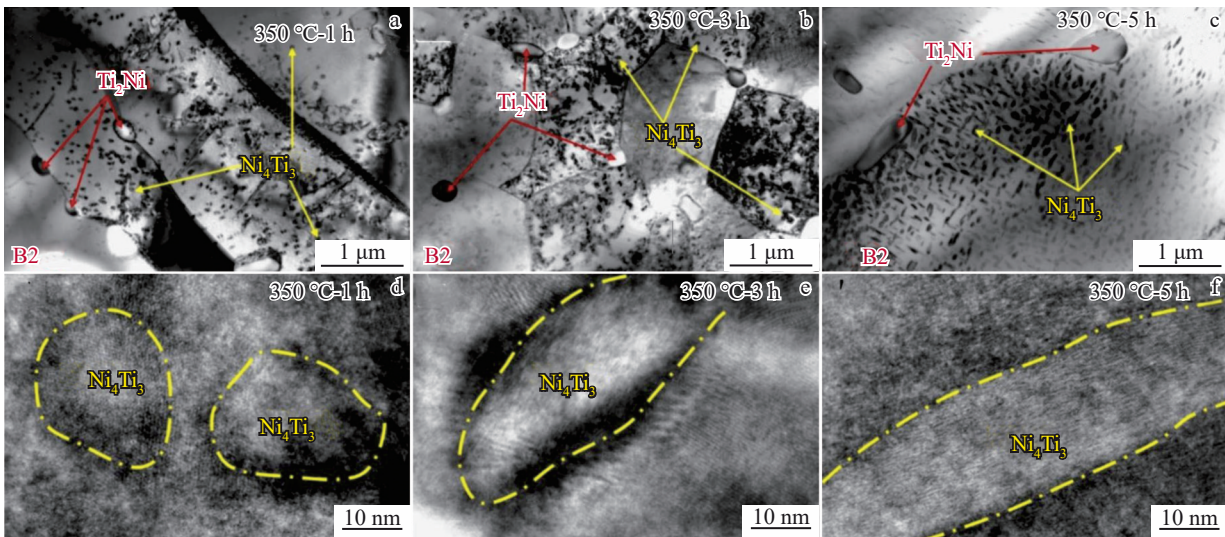


图3 LPBF 制造的 $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.3}$ 样品在不同时效处理工艺的 TEM 和 HRTEM 图像

Fig.3 TEM and HRTEM images of LPBF-prepared $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.3}$ samples after different aging treatments: (a, d) 350°C -1 h, (b, e) 350°C -3 h, and (c, f) 350°C -5 h^[24]

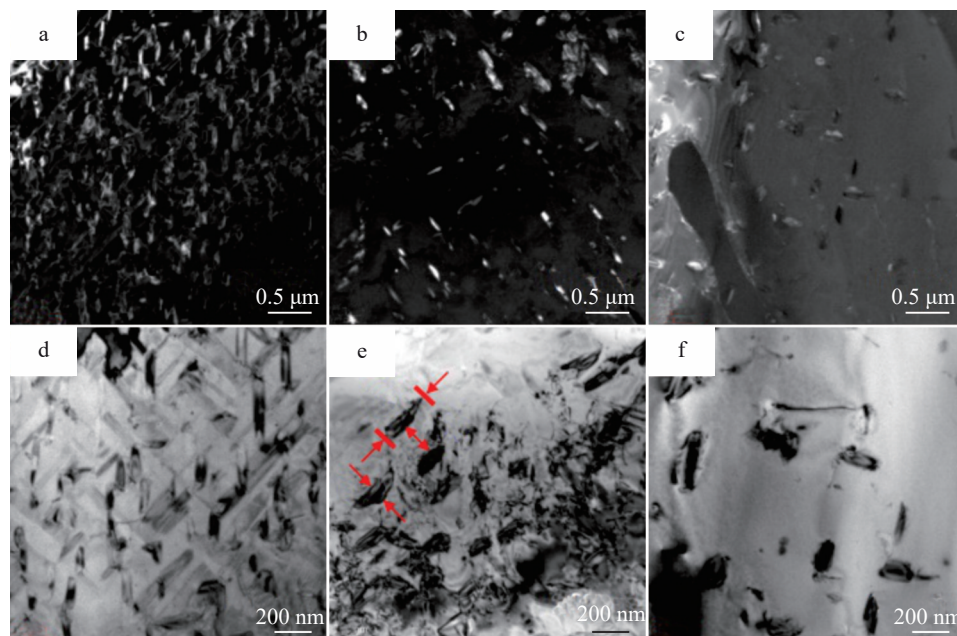
图4 不同激光能量密度下 Ni_4Ti_3 析出相的TEM图像

Fig.4 TEM images of Ni_4Ti_3 precipitates at different laser energy densities: (a, d) 37.88 J/mm^3 ; (b, e) 79.37 J/mm^3 ; (c, f) 104.17 J/mm^3 ^[33]

入促进R19相生成的Fe、Cu等有益合金元素。相关研究结果表明^[34],当Ni含量每增加0.5at%,NiTi SMA的 A_f 温度将下降约 50°C ,如图5所示。在不同Ni浓度下NiTi形状记忆合金的马氏体相变潜热有着较大的变化,且在48at%附近马氏体转变温度陡降。(2)Ni元素在SLM成形过程中很容易被烧结蒸发,且易与氧发生反应,导致最终成形产品NiTi含量无法满足功能实际需求的含量标准要求,影响合金服役性能。因此,如何调控SLM成形工艺有效控制NiTi合金关键成分因子是保证发挥合金优异综合性能的重要方面之一。

Wang等人^[35]发现Ni、Ti相对含量随SLM成形工艺参数变化而单调变化,Ni损失量变化是马氏体转变温度动态演变的主因。除调整Ni、Ti相对含量外,在NiTi-

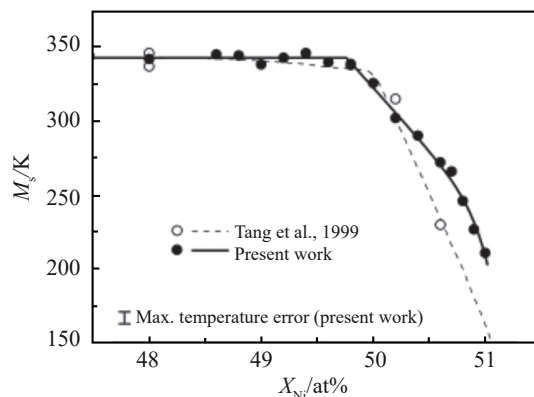


图5 Ni浓度对马氏体转变温度的影响

Fig.5 Effect of Ni content on martensite transformation temperature^[34]

SMA SLM成形中掺入Fe、Cu、Pt、Au等元素会促进R19相的形成^[36-37],将相变改变为 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$,改变转变温度。Liu等人^[38]发现过量Ta掺入会形成 $(\text{Ta}, \text{Ti})_2\text{Ni}$ 第二相,添加Ta可有效细化NiTiTa合金晶粒,使转变温度显著升高,可获得相当大的SME。Puopolo等人^[39]研究了调控添加Co含量和热处理温度对控制NiTi SMA的SE和SME相变行为的影响。结果发现,添加Co到NiTi合金体系会导致富Ti沉淀物的成核和生长动力学变化,形成大尺寸少量的Ti沉淀物颗粒。Co添加前后 A_f 随热处理温度的升高而降低,但含Co的三元合金温度下降速度更大,这与存在Co时更快的结构松弛有关。图6为成分组成、晶格结构参数对SME的影响结果^[40-41]。

合金成分对NiTi SMA的SME性能调控与热处理调控有异同之处,主要体现在:通过控制Ni、Ti元素的相对含量或者添加其他金属元素,改变相变路线,从而控制SME性能。掺入Co、Ta等元素可能对DSC曲线的热滞宽度,晶体结构发生改变,进而影响SME。当前对SME性能调控主要依赖于热处理和成分控制这两种方法。通过改变NiTi化合物和中间相转变路线,尽可能形成晶粒细小、分布均匀的沉淀稳定相,减少中间R相的生成,最终达到提升SME性能的目的。然而,这种工艺的精细化控制能力较弱,真正实现SME性能较大提升存在一定的不确定性和局限性,因此,在实际生产中应根据现有实际工况选择相应的工艺方法和控制策略。

3.3 超弹性性能调控

当NiTi-SMA处于 A_f 温度以上时,出现超弹性效应,使材料产生承受大于其弹性变形极限的形变后仍然可以

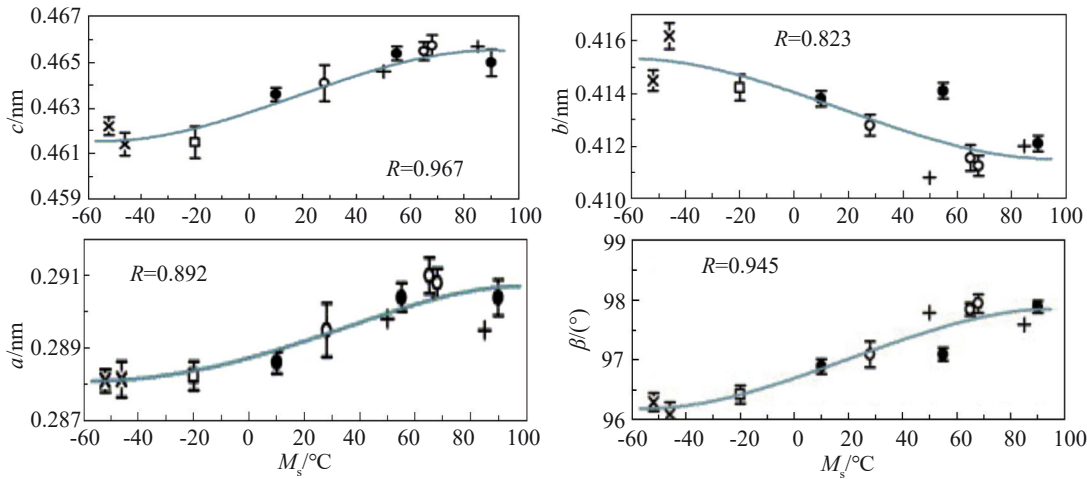


图 6 M_s 温度对 NiTi 马氏体室温晶格结构参数的影响

Fig.6 Dependencies of NiTi martensite lattice parameters at room temperature on the M_s temperature (($\bigcirc$, $\square$) present investigation; ($\bullet$, $\times$) calculated using d_{hkl} data from other paper; ($\square$, $\times$) extrapolated to room temperature from lower-temperatures; (+) taken from other paper; R are the correlation coefficients)^[41]

恢复至原形状的能力。超弹性性能与晶粒尺寸、位错密度等紧密相关。Liu 等人^[42]通过扭转变形耦合电脉冲处理提高了 Ti-50at% Ni 丝(直径 0.5 mm)的功能稳定性。扭转变形引入位错有效提高了 SE。变形 NiTi 合金在 40 次扭转后获得更好的 SE,再加 150 Hz/600 μ s 的电脉冲处理后,残余应变减小,SE 增加 85%。Liu 等人^[43]开发了一种适用于薄板或线材的“拉伸-弯曲变形”的塑性变形方法和装置,通过不同温度(523~823 K)和持续时间(0.5~12 h)下进行时效处理引入位错,减小晶粒尺寸,增强材料 SE。Zhang 等^[44]采用线弧定向能量沉积技术(directed energy deposition,DED)制造了壁形 NiTi 合金部件,并对 NiTi 合金样品进行了时效处理(200、300 和 400 $^{\circ}$ C,每个温度分别处理 1、3、5 h)。通过调整 Ni_4Ti_3 相尺寸,显著提高了 SE 恢复率和稳定性。循环加载结果如图 7 所示。由图 7b~7g 可见,在 200 $^{\circ}$ C 时效处理时,SE 几乎无变化,而在 300 $^{\circ}$ C 时效处理时,SE 显著增加;再在 400 $^{\circ}$ C 时效处理时,SE 几乎消失(图 7h 和 7i)。综上所述,晶粒尺寸和位错密度对 NiTi 形状记忆合金的 SE 性能有着很大的影响,因此,采取一系列调控晶粒尺寸和位错密度的先进 SLM 成形工艺手段(超声辅助振动、振镜激光扫描等)能够改善提升 NiTi 合金的超弹性性能。NiTi SMA 中诸如 Ni_4Ti_3 相尺寸也会造成 SE 变化,因此,在 NiTi SMA SLM 制造中,应充分关注晶粒尺寸、位错密度和析出相形态大小及分布的综合协同调控,使 SE 性能达到最优状态。

4 SLM 成形 NiTi 合金性能失效机制

基于 SLM 成形的 NiTi SMA 植入体在人体复杂多变环境中长时间服役,因体液 pH 变化、骨骼运动等将会造成合金植入体性能发生改变,甚至失效。譬如食道支架和心脏支架所经历的 pH 值有很大不同,性能损失也会不

同。人体活动或不间断的运动,应力屏蔽会导致 NiTi SMA 骨科假体进行错位或者脱落。而在工业应用中,SLM 制造的 NiTi SMA 常服役于一些高温、高载荷、高腐蚀性等特殊环境中,对其机械性能、耐磨损性能、疲劳性能等提出了更高的要求。为此,首先系统总结分析 NiTi SMA 服役失效之原因,揭示其失效物理机制,并提出系列调控服役性能的方法或策略,并阐明其调控机理。

4.1 机械性能失效

诸多应用于医疗领域的 NiTi SMA 力学性能研究结果表明^[45-49],SLM 成形的 NiTi SMA 极限抗拉强度和塑性变形均可达到国标和 ASTM 标准要求(551 MPa,5%),但在工程应用方面,NiTi SMA 力学性能系统研究鲜少。

SLM 成形高性能 NiTi SMA 的关键在于微缺陷和致密度的精细化控制,其中气孔缺陷是 NiTi SMA 力学性能严重损失的关键因素,其形成与激光体能量密度有着直接的联系。相关研究结果表明^[50-53],当能量密度介于 45~300 J/mm³ 范围时,气孔缺陷最易产生、力学性能损失最大。Xue 等人^[54]采用 LPBF 工艺、富 Ni 粉末和不同激光功率、扫描速度进行增材制造试验,探究了气孔产生的微观机理。试件成形形貌与微观缺陷图像结果如图 8 所示。

图 8a 是基于 LPBF 成形工艺制备的成形质量良好的增材试件宏观形貌和横截面。观察图 8b 可知,当采用大功率、低扫描速度组合成形参数时,易造成金属粉末蒸发形成匙孔,形成匙孔型气孔缺陷。图 8c 表明,采用小线性能量密度激光增材成形时,导致粉末融化不充分而产生未熔合气孔,其孔隙形状与扫描策略直接有关^[55]。由图 8d 可以看出,当激光功率和扫描速度都很高时,激光线能量密度较小而不足以充分熔化金属粉末,使半熔态

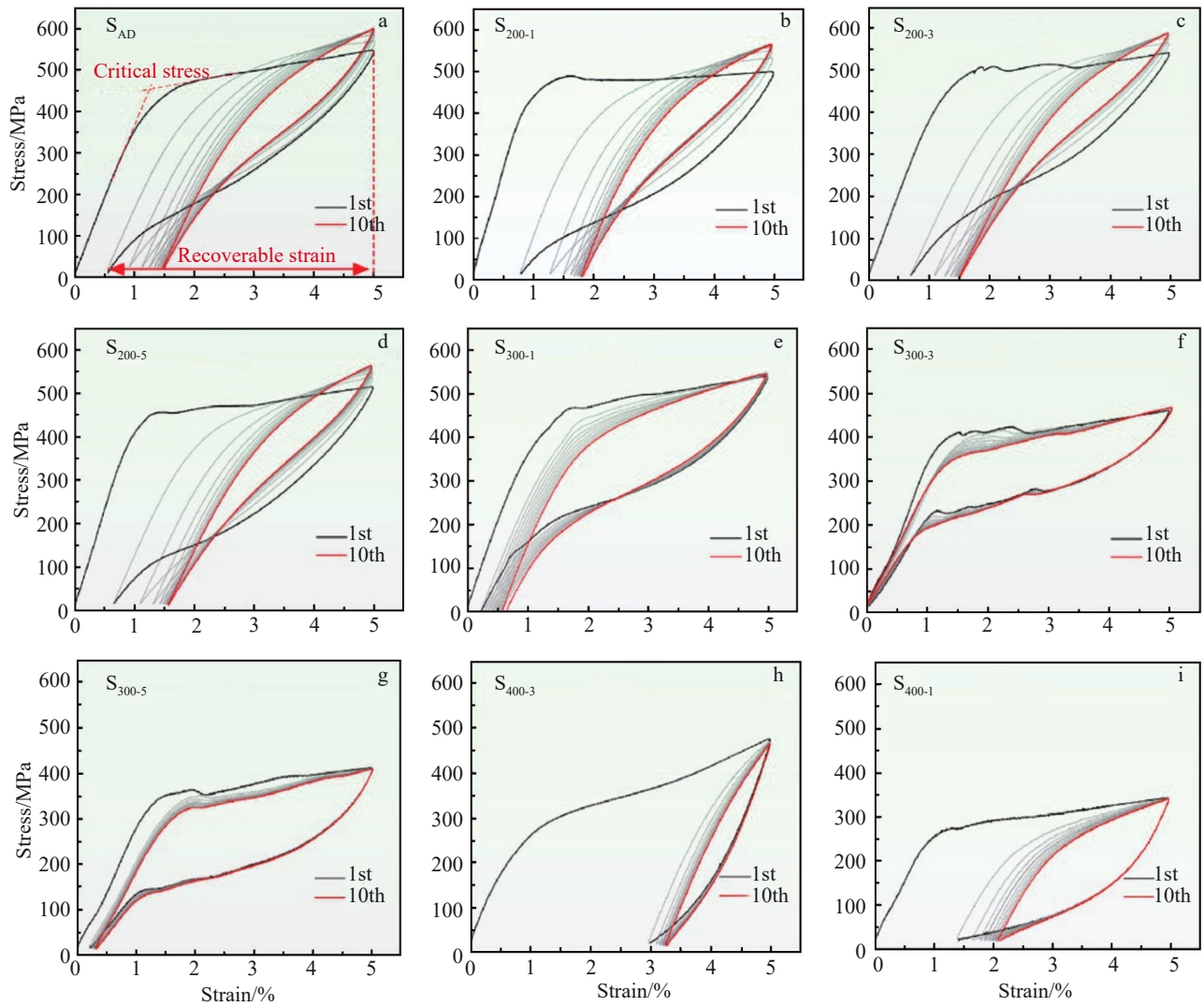


图7 壁形 NiTi 合金部件不同时效处理的循环加载测试结果

Fig. 7 Cyclic loading test results for wall-shaped NiTi alloy component after different aging treatments^[44]: (a) No treatment, (b) 200 °C–1 h, (c) 200 °C–3 h, (d) 200 °C–5 h, (e) 300 °C–1 h, (f) 300 °C–3 h, (g) 300 °C–5 h, (h) 400 °C–1 h, and (i) 400 °C–3 h

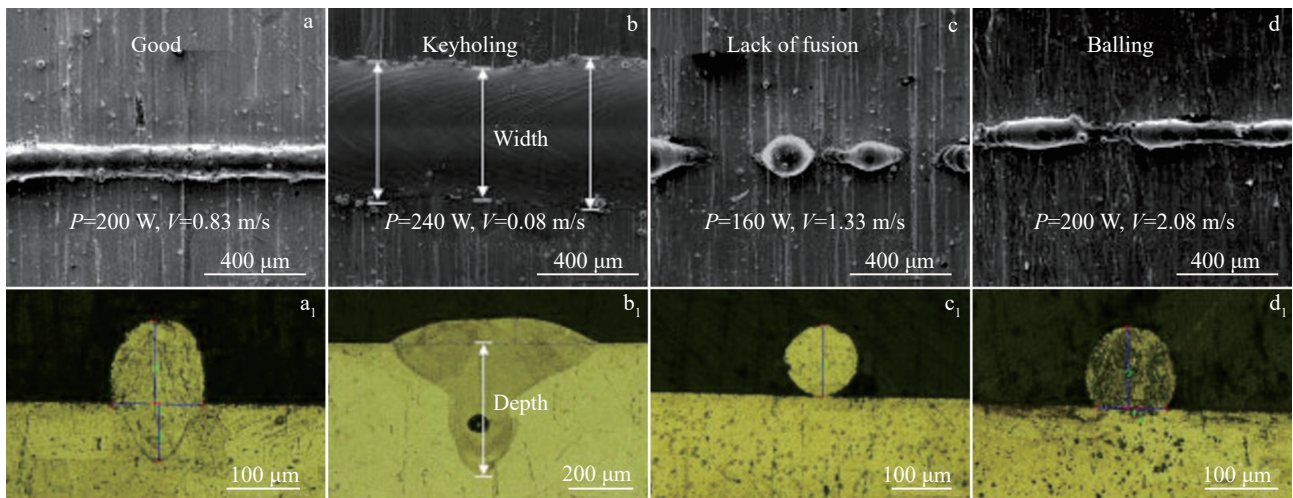


图8 LPBF制备的富Ni单道宏观及横截面照片

Fig. 8 Macromorphologies (a–d) and cross-section images (a₁–d₁) of LPBF-prepared Ni-rich component^[54]: (a, a₁) good quality, (b, b₁) lack of fusion, (c, c₁) lack of fusion, and (d, d₁) balling defects

的液态金属铺展性变差,出现球化缺陷。Wang 等人^[56]采用 150 W 激光功率,200~1000 mm/s 的扫描速度,100 μm 扫描间距,50 μm 层厚 SLM 工艺增材制造了 NiTi-SMA,通过改变扫描速度来改变能量密度,最终获得了均匀微观结构的 SLM 成形 NiTi 部件。

分析图8结果可知,SLM 熔池稳定性对 NiTi-SMA 成形质量影响也很大,因此,研究调控熔池稳定性也是 SLM 制造高性能 SMA 的关键。Dong 等人^[57]在不同激光功率和扫描速度参数组合下,对镍钛合金进行了系列单道 SLM 成形实验。实验结果发现,熔池形成主要受热传导、马兰戈尼效应和锁孔现象的作用。在固定线能量密度下,熔池的深度和宽度呈随着激光功率的增加而有增加的趋势。在低激光功率或高扫描速度下,熔池因不完全熔化而形成气孔和裂纹;在低激光功率或高扫描速度的条件下,由于锁孔塌陷,在锁孔底部形成滞留气体,进而产生匙孔型气孔。也有学者通过建模仿真手段对熔池形态进行了预测,获得了一些卓有成效的结果^[58-60]。然而,模拟仿真热源模型和动态热物理过程参数方面仍需进一步精确化,趋于实际熔池真实状况,提高预测精度和仿真结果对实际增材过程的指导性及其准确性。

调控相组成及成分和微观缺陷分布与数量可显著增强 SMA 机械性能^[27,61-63]。Guo 等人^[64]研究发现,通过提高扫描速度可减少 Ni 元素的烧损,降低 LPBF NiTi 合金相变温度和相变热的增加,也减少孔隙度。Sharma 等人^[65]采用 DED 方法和预混合 NiTi 粉末,在 z 方向垂直增材制造大型 NiTi 方棒。测试棒材顶部、中间和底部微观结构和机械性能发现,中间组织最致密且具有复杂的晶粒结构,比顶部和底部具有更多的细等轴晶;中间部分表现出最低的杨氏模量和剪切模量(基于超声脉冲回波测试)和最高的显微硬度。Jiang 等人^[66]通过 LPBF 在可变扫描速度(500~1200 mm/s)下制备了不同厚度(0.15~1.00 mm)的 NiTi 样品,厚度减少导致孔隙率增加、马氏

体相变温度单调降低和形状恢复温度的降低。

要保证 SLM 成形 NiTi 部件的机械性能,首先应当选择合适的激光功率和扫描速率,使得在能够充分熔化 NiTi 粉末的同时,保证熔池稳定性,还要控制 NiTi 粉末蒸发量在合理范围内,不产生匙孔缺陷,才能得到致密性良好的部件。在此基础上调控其他参数如层厚,沉积方向等对晶粒尺寸、析出物、合金成分等进行控制,最终获得高机械性能的 SLM 增材成形零部件。

4.2 腐蚀失效

NiTi SMA 腐蚀会导致植入体失去原有功能,也会导致有害 Ni^{+} 离子进入人体血液循环,产生炎症,因此,强化植入体耐腐蚀性对镍钛合金人体内的长期服役极其重要^[67]。进一步提高 NiTi-SMA 的耐蚀性是目前生物医学材料领域发展的核心之一^[68]。NiTi SMA 植入体耐腐蚀性能很大程度依赖于其钝化膜,钝化膜的主要成分为 TiO_2 ,其成分组成如图9所示^[69]。

NiTi SMA 抗腐蚀能力不仅取决于钝化膜的厚度,钝化膜的结构对其抗腐蚀能力也有很大影响。Semin 等人^[70]通过电解抛光和离子注入钛钝化获得近等原子 NiTi 形状记忆合金,研究了其在模拟体液(0.9wt% NaCl,人造血浆)中的腐蚀性能。与电解抛光的 Ti 合金相比,Ti 注入合金具有良好的耐蚀性。离子注入后形成了贫镍非晶亚层,限制了阳极极化过程中表面层的溶解。人体内的各种离子和蛋白质对钝化膜的形成有很大影响^[71]。关于钝化膜溶解机理,如图10所示。分析认为钝化膜的 Ni^{2+} 离子溶解和波动,凹凸面应力变化导致膜破裂,球形 TiO_2 颗粒形成导致钝化膜解体^[72]。

Wu 等人^[73]通过原位腐蚀方法研究了热处理对 SLM-NiTi 合金组织和腐蚀行为的影响。热处理使大角度晶界(high angle grain boundaries, HAGB)逐渐转变为小角度晶界(low angle grain boundaries, LAGB),位错密度降低。钝化膜更加致密,B19 相含量显著增加,点蚀源在颗

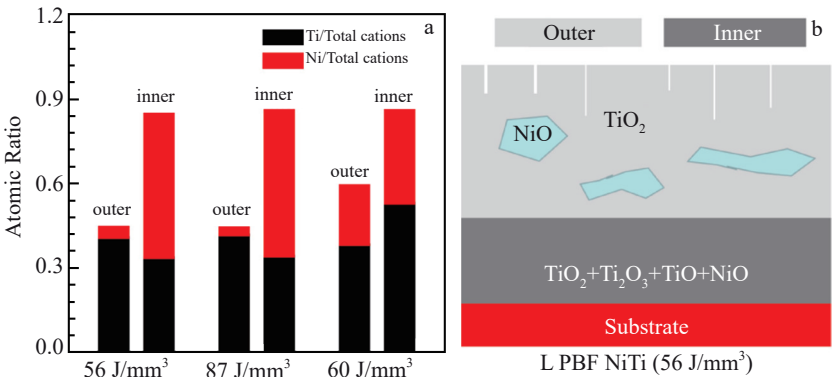


图9 在 0.9wt% NaCl 溶液中浸泡 7 d 后 LPBF NiTi 钝化膜的 XPS 元素含量比较及内层和外层的组成

Fig.9 XPS element content comparison (a) and composition (b) of the inner and outer layers of passive film of LPBF NiTi after immersion in 0.9wt% NaCl solution for 7 d^[69]

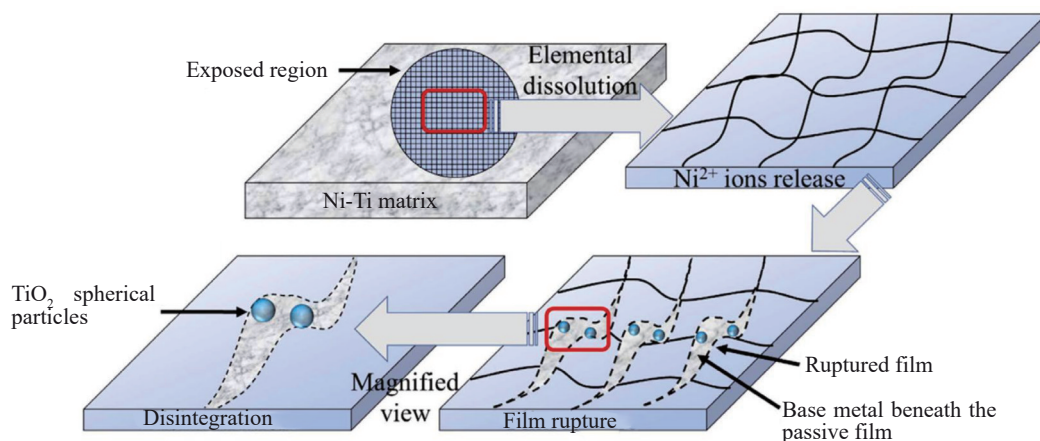


图 10 钝化膜形成和降解机理

Fig.10 Formation and degradation mechanism of passive film^[72]

粒中出现,形成点蚀。Mohammadi 等人^[74]通过改善热处理工艺使铸态 NiTi 表面形成了均匀分布的 TiO₂ 纳米管,显著提升其耐腐蚀性能。Liu^[75]等对 SLM-NiTi 进行了固溶处理和热等静压,发现固溶处理后缺陷尺寸减小,耐蚀性能提高,但热等静压几乎消除了所有展现出有利性能的内部缺陷。Chan 等人^[76]对激光焊接后 NiTi 进行焊后热处理,发现焊后热处理后的工件在 hanks 溶液中形成更厚氧化膜,增加了焊件的抗点蚀性。焊件中的电流效应非常小,并在 350 °C 下焊后热处理焊件显示出其他热处理焊件中最好的耐腐蚀性。

粉末 SLM 成形过程中各种参数会对耐蚀性有很大影响。Qiu 等人^[77]对 SLM 制备的 NiTi 合金进行了 37 °C 模拟体液腐蚀试验,并对其表面形成的钝化膜力学性能、电化学性能等进行了详细表征。研究发现,钝化膜成分虽无差异,但与 XZ-NiTi 相比,XY-NiTi 表面形成的氧化膜更加致密,样品的耐腐蚀性能与样品的制造方向有关。Chen^[78]等人利用 LPBF 实现了对 TiNi 合金中 B2/B19 相组成的控制。通过第一性原理计算,发现 B19 相钝化膜的稳定性略弱于 B2 相。与 B2/B19 相混合样品相比,完整 B2 相的样品具有更好的抗点蚀性。Lee 等人^[79]在 TiNi 合金中加入 Cu,稳定了 B19 相,提高了合金耐蚀性。Nam 等人^[80]发现 Ti-45Ni-5Cu 合金中 B19 马氏体稳定性随着 Mo 含量增加而提高,其点蚀电位也随之增加。

当前针对 NiTi SMA 腐蚀性能的研究主要集中在如何提高人体环境下对耐腐蚀性以及失效机制的研究。要防止 NiTi SMA 假体被腐蚀的原因主要是 Ni⁺对人体有一定毒性,要防止其进入血液循环。提高 SLM 成形 NiTi SMA 的腐蚀性能主要有以下方法:(1)综合调控改变钝化膜厚度、成分和缺陷密度提高其耐腐蚀性能;(2)调整热处理工艺和 SLM 工艺参数,改变钝化膜形态,减小缺陷密度,提高耐腐蚀性;(3)加入合金元素,形成耐蚀性更

好的化合物,或使易被腐蚀的稳定相。

4.3 生物相容性

生物相容性是指生命体组织对非活性材料产生反应的一种性能,一般是指材料与宿主之间的相容性。生物材料植入人体后,特定生物组织环境与生物材料会产生相互作用,两者的循环作用一直持续,直到达到平衡或者植入物被去除。研究表明,NiTi SMA 有良好的生物相容性,Khalil 等人^[81]通过小鼠纤维细胞反应进行生物相容性试验,观察不同时间的细胞生长和发育情况结果显示 NiTi 形状记忆合金在用体液模拟的生理环境中没有毒性,对细胞自然生长无影响。Toker 等人^[82]设计了 3 种不同几何形状 NiTi 样品浸入模拟不同身体部位的 3 种不同液体中,分析了 4 个不同时间段浸泡实验合金表面和流体化学含量变化。结果显示,浸泡 30 d 后,只有在胃液模拟液的情况下检测到大量离子释放。虽然 NiTi SMA 有良好的生物相容性,但其成分与人体骨骼仍有很大不同,NiTi SMA 植入体会与周围骨骼形成一个机械整体,但并不会形成良好的化学结合^[83]。因此,因钛合金抗塑性剪切、加工硬化性能不足以及表面氧化膜附着力差等造成 NiTi SMA 植入体有被磨损的可能性,导致微小碎片进入血液循环,产生炎症,也会导致 NiTi SMA 植入体和骨骼间配合不紧密,从而失效,甚至脱落^[84-86]。同时,人体环境中各种离子会导致 NiTi SMA 表面钝化层剥离和溶解^[87-88],使合金耐腐蚀性能下降,降低生物相容性。

为减少 Ni⁺释放,可采用表面处理技术在 SMA 表面增加不含 Ni 成分的薄膜。Kurtoğlu 等人^[89]在 700 °C 氨气气氛中对 NiTi SMA 表面进行处理,形成 TiO_xN_y 和 TiO₂ 光滑保护层,进而减少在人工唾液浸泡 28 d 后镍离子的释放量,而在相同条件下干燥空气处理的 NiTi SMA 表面明显粗糙,导致镍离子释放量高出约 20 倍。NH₃ 渗氮是一种有效提高 NiTi SMA 生物相容性方法。Chu 等人^[90]研

究了 H_2SO_4 电解质中阳极氧化对 NiTi SMA 生物相容性的影响。 H_2SO_4 电解质中阳极氧化产生的二氧化钛膜具有多孔结构,可有效阻止 Ni 从 NiTi SMA 向外扩散到模拟体液。与化学抛光相比, H_2SO_4 电解质中阳极氧化还可提高 NiTi SMA 的润湿性、血液相容性、抗血栓性。高淑春等人^[91]采用活化溅射法在 NiTi 形状记忆合金表面成功制备出了纳米 TiO_2 生物薄膜,明显改善 NiTi 合金在 37 °C 模拟人体体液中的耐腐蚀性能。Abbas 等^[92]采用原子沉积法 (atomic layer deposited, ALD) 在 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 衬底表面沉积 TiO_2 薄膜。从图 11 测试结果可见,ALD- TiO_2 薄膜可以有效抑制 Ni^{+} 的释放,且 ALD 循环次数越多,对于 Ni^{+} 释放的抑制作用越明显。

另外,制备表面涂层也可提高生物相容性。Wang 等人^[93]在 NiTi-SMA 上制备了 Ca 掺杂 ZrO_2 涂层, Ni 离子释放试验表明,涂层可以有效降低 Ni 离子的释放。成骨细胞样细胞培养试验结果表明,成骨细胞样细胞在 ZrO_2 涂层上的粘附、活力和增殖得到增强。Dai 等人^[94]认为在临床正畸治疗中 NiTi SMA,在唾液中的腐蚀介质和细菌增加了其腐蚀倾向,高表面摩擦阻力限制了牙齿移动的效率。高浓度的氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 涂层降低了人工唾液中的腐蚀倾向,增强了润滑性和抗变形链球菌的能力。Guo 等人^[95]通过电沉积在 SLM-NiTi 合金表面制备了生物活性磷酸氢钙二水合物 (dicalcium phosphate dihydrate, DCPD) 涂层,有效促进了羟基磷灰石的沉积,提高 SLM-NiTi 合金生物矿化性能。同时,体外细胞实验结果表明,DCPD 涂层为成骨细胞生长和粘附提供了良好的界面和微环境。

研究进一步表明,在 SLM 过程中添加一定的孔隙度也能提高生物相容性。刘爱辉等人^[96]采用气氛烧结法制备了生物医用多孔 NiTi 合金,发现多孔 NiTi 合金弹性模量、抗弯强度比无孔隙度的更接近人骨,但抗腐蚀性能略有降低。Lu 等人^[97]采用 SLM 制造了多孔 NiTi 支架,并对 NiTi 支架弹性模量相比无孔隙率的 NiTi 支架进行对

比,发现多孔 NiTi 支架更接近人体骨骼的弹性模量,但低于以前报道的大多数具有相似孔隙率的多孔 NiTi 和 Ti 合金的弹性模量。体外研究也表明,相对较小的孔径,该合金可以促进孔中细胞的桥接生长。

纵观现有研究发现, NiTi SMA 生物相容性的发挥主要受制于以下因素:(1)人体环境腐蚀能力;(2)应力屏蔽导致的假体脱离;(3)耐磨损疲劳的能力。针对上述因素,当前主要通过表面处理、表面改性、生物涂层等方法提高耐腐蚀、耐磨损性能,减小 Ni 离子释放,降低对人体细胞的毒性。在生物涂层制备中,一要注意加入合金元素是否对人体有害;二要考虑假体在人体内放置过程中产生的塑性变形对涂层塑韧性的影响;三要尽量降低应力屏蔽效应使假体机械性能更加接近人骨,提高生物相容性。

4.4 耐磨损性能

NiTi SMA 因具有较好的耐磨性而常被用作提高耐磨性的涂层或者制造承受磨损的部件,在管道涂层^[98]、汽车制动器^[99]、航空产品液压系统等制造中有着广泛的使用^[100]。图 12 展示了 SAM 超弹性典型具体应用场景^[101]。

然而,在某些服役温度、合金成分和服役环境下 NiTi SMA 会发生磨损失效。Li 等人^[102]研究了宽温域单晶 NiTi 的磨损行为,发现 300 K 时, NiTi 合金有最佳的耐磨性。适当提高 Ni 含量有利于马氏体变体的形成和耐磨性增强。Huang 等人^[103]研究了测试温度对 LPBF 的 NiTi 合金的球板磨损行为影响。研究发现,在 16、36 和 56 °C 时的平均稳态摩擦系数 (coefficients of friction, COF) 相似,平均值为 0.61,而在 76 °C 时上升到 0.75,其主要归因于估计接触应力周围的大应变波动和更多膨胀的碎片。但奥氏体弹性变形能最大,粘结物碎片较多,磨损 60 min 后, 76 °C 时的比磨损率最小 ($(1.36 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ mg/N} \cdot \text{m}$)。Nie 等人^[104]通过 DED 原位合成了具有不同 Nb 含量的 $(\text{NiTi})_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x=5, 10, 15, \text{wt}\%$) 三元合金,具有高的

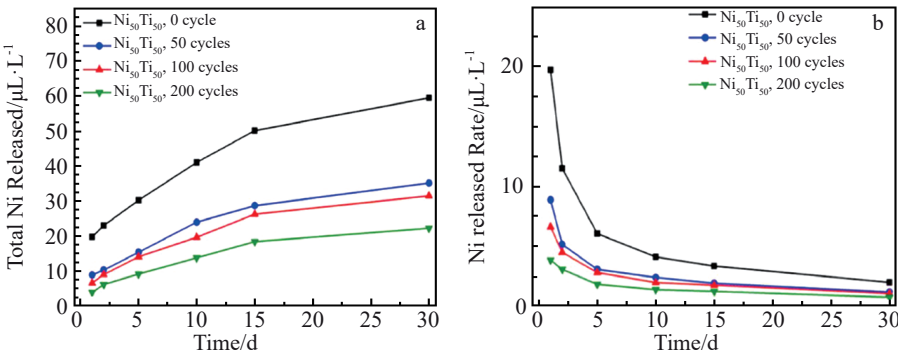


图 11 Ni 离子释放总量及具有 0、50、100、200 次循环制备的 ALD- TiO_2 薄膜的 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 的 Ni 离子释放率

Fig.11 Total release amount (a) and the release rate (b) of Ni ions from $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ with 0-, 50-, 100-, 200-cycle ALD- TiO_2 films after immersion in SBF^[92]

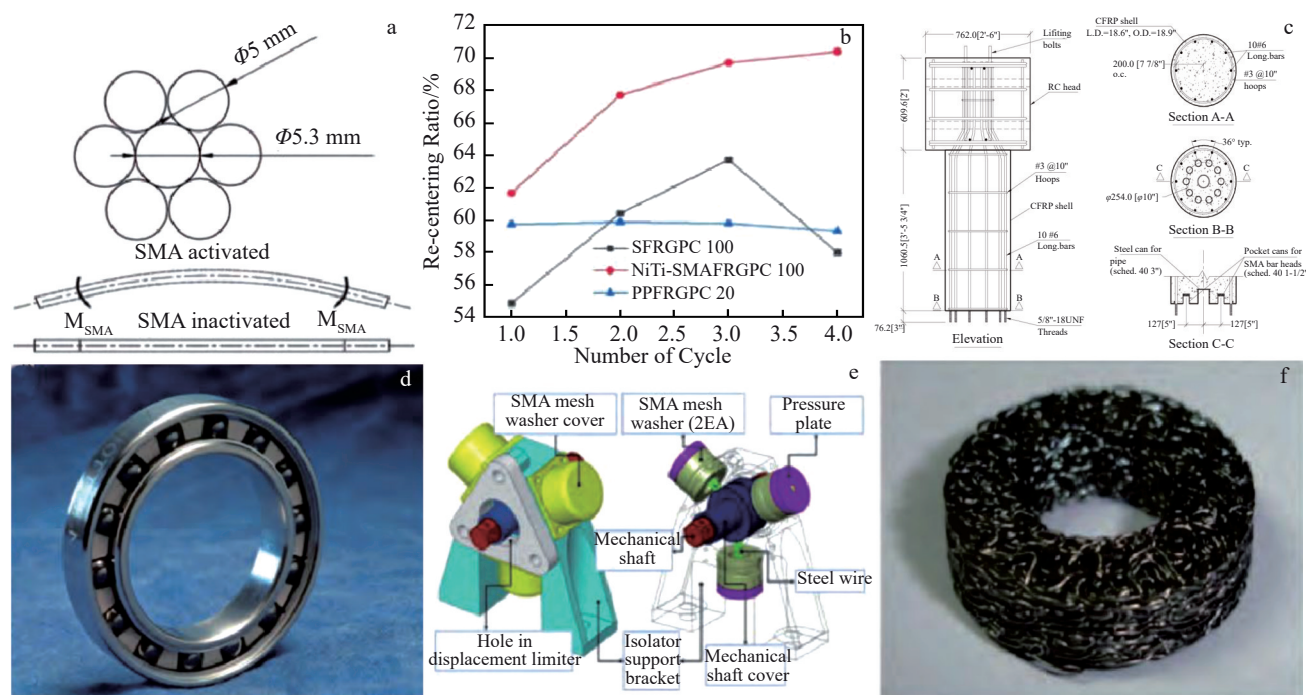


图 12 NiTi SMA 的超弹性典型应用: 嵌入 NiTi SMA 线的混凝土梁; 钢纤维混凝土、NiTi-SMA 纤维混凝土和 PP 纤维混凝土在加载循环中的自复位比对比; 含 NiTi SMA 棒的桥梁柱; Ni55.03Ti 44.97 衬圈和 Si_3N_4 轴承球的混合轴承; 星载低温冷却器微振动隔离器的机械结构(左)和超弹性 NiTi SMA 网状垫圈(右)

Fig.12 Typical applications of the superelasticity of NiTi SMA: (a) concrete beam embedded by SMA wires; (b) comparison of the re-centering ratio of S FRGPC, NiTi-SMA FRGPC, and PPFRGPC in the loading cycle; (c) bridge columns containing NiTi SMA rods; (d) hybrid bearing made by Ni55.03Ti44.97 SMA and Si_3N_4 bearing balls; (e) mechanical structure of the star-loaded cryocooler micro-vibration isolator; (f) superelastic NiTi SMA mesh washer^[101] (FRGPC: fiber-reinforced geopolymer concrete)

耐磨性。NiTiNb 三元合金的磨损机制以少量粘着磨损的沟壑为主。Okonani 等人^[105]研究了硫酸环境中 Nitinol60 合金的滑动磨损和电化学过程之间的协同相互作用。微观分析证实了该合金的富镍成分,具有 B2 结构的 NiTi 和 Ni_4Ti_3 立方和菱面体晶体基体结构的致密网络。通过降低表面粗糙度,可增强耐磨损性能。王俊伟等人^[106]对 SLM 成形参数进行调整,显著减小了 NiTi 表面粗糙度,进而提高其耐磨损性能。

总体来讲, NiTi SMA 磨损机制主要为黏着磨损和磨粒磨损^[107]两种形式, 温度和环境腐蚀性对其磨损性能有较大影响。通过合理设计机械结构, 调控接触压力和加入一些合金元素, 形成耐磨性更好的化合物可显著改善 NiTi SMA 的抗耐磨损性能。

4.5 疲劳性能

当 NiTi-SMA 制成细丝状时, 疲劳非常容易发生, 图 13 为其裂纹模式示意图^[108]。NiTi-SMA 的疲劳性能主要与晶粒尺寸大小相关^[109], Chen 等人^[110]使用应力控制力学训练提高了晶粒尺寸在 53 至 125 nm 的纳米晶 NiTi 丝的结构疲劳寿命, 对于常规未训练的样品, 其结构疲劳寿命随着晶粒尺寸的增大而缩短。原晶粒尺寸越大, 应力

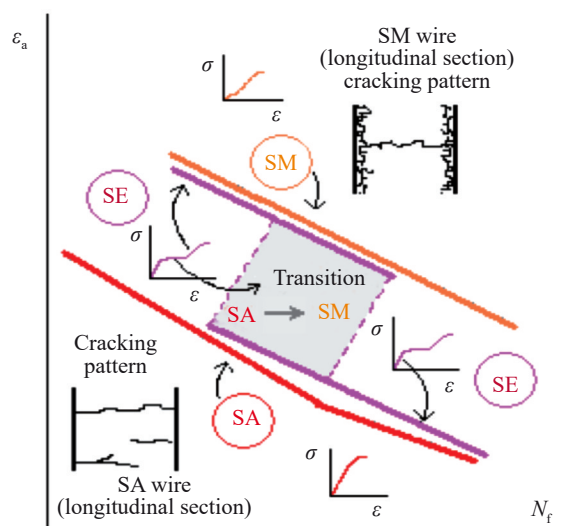


图 13 超弹性 NiTi-SMA 细丝裂纹模式示意图

Fig.13 Schematic of filamentous cracking patterns of superelastic NiTi-SMA wire^[108]

控制力学训练对于其疲劳性能的改善越显著。通过截面形状合理设计, 也可提高合金抗疲劳性能^[111]。

建立 NiTi-SMA 疲劳模拟模型, 评估加载载荷与疲

疲劳寿命的相关性。Ju等人^[112]研究发现,疲劳行为与循环载荷引起的微观结构演变有着内在的关联,微观结构不均匀性与局部变形行为之间存在强相关性。同时与疲劳相关的微观结构变化根据存储应变能量可进行量化,在疲劳裂纹开始的区域观察到最高值。Congard等人^[113]在低周疲劳中发现,NiTi SMA结构在载荷作用下,应力集中点(如缺口)处易出现受限的非线性行为而失效。通过数值疲劳寿命计算可预测疲劳性能,然而,经典的计算方法,如非线性有限元方法,容易导致非线性循环框架中计算时间过长而发散。为此,专家们开发了基于定位定律的快速预测方法,在确定稳定行为后,应用能量疲劳准则进行预测,并对数值疲劳寿命预测模型的有效性和准确性在SMA牙髓器械上进行了实验验证。结果表明,预测模型与实验所得数据符合度很高,疲劳寿命预测比较准确。Marandi等人^[114]研究了NiTi SMA经历可逆应力诱导的相变过程,揭示了导致显著可恢复应变的原因,详细分析了腐蚀、生物流体、疲劳平均应力、应力比对NiTi合金在体外性能的影响规律。在体温下,NiTi SMA合金显示出优异超弹性平台应变及最佳的高极限抗拉强度和延展性的组合效应。SLM过程中高冷却速率,再加上大长径比和高亚晶粒生长速率的协同作用,为微纳沉淀物的形成创造了有利条件。这种微纳析出物会对形变定向约束从而同时提高了强度和塑性^[115]。

综上所述,提高SLM成形NiTi SMA部件的抗疲劳性能,主要通过合理调节SLM工艺参数,减小晶粒尺寸,控制微纳沉淀物的形成,降低微观结构的不均匀性和应力集中;另外,可通过建立数值疲劳预测模型,计算疲劳性能变化,并结合实验实测数据不断修正模型预测参数,提高预测精度,逆向优化成形工艺参数提高NiTi合金抗疲劳性能。

5 结论与展望

本文总结了SLM成形NiTi SMA性能调控的最新研究进展,分析了影响性能失效的关键因素和物理机制,提出了一些有效控制措施,展望了未来SLM制造高性能NiTi SMA研究方向和重点解决的难题。

1)通过选择较高激光功率或较小扫描速率构建具有较高致密度的SMA。因SLM成形熔池温度梯度和冷却速度的较大差异,使SMA具有独特的外延凝固特征,程序出柱状晶粒和[001]晶粒取向的形成。通过优化工艺参数和增材扫描策略,可以获得理想的微观组织。

2)NiTi SMA的SME和SE性能与相变、晶粒尺寸、成分和沉淀相紧密相关。因此,从元素含量来讲,SLM成形中元素的蒸发或沉淀的形成影响相变,调整元素含量可有效提升恢复能力;从晶粒角度考虑,可以改变扫描策略或取样方式增强性能;从沉淀、位错、孪晶与层错考

虑,利用热处理消除残余热应力并且诱发有利结构的形成,进而获得优异SME和SE性能。

3)提升NiTi SMA服役性能可通过控制SLM成形工艺参数、热处理、成分优化、表面涂层制备、表面状态调控等手段或措施来实现。其调控物理本质就是宏微观气孔、裂纹等缺陷控制,相组成与分布均匀化和晶粒细化及位错密度增加。

4)通过SLM技术可制备高性能的NiTi SMA。合理选择激光参数、取样位置和热处理工艺,可促进细晶粒强化、析出强化和位错强化,有效提高力学性能。通过元素含量、扫描路径和热处理方法控制沉淀相、位错、孪晶和层错的综合作用,获得优异稳定的SME和SE性能。利用合金成分、晶粒尺寸控制和引入沉淀相,有望制备出更符合综合性能要求的NiTi SMA材料。

5)NiTi SMA综合性能的调控与提升是一难点,目前尚未建立起统一化表征预测模型,缺少对合金属性和功能的精确模拟,对制备高性能NiTi SMA的理论技术指导很有限。因此,建立一个融合材料、工艺、性能和功能的统一化模型从整体结构完整性层面理解揭示SMA材料性能调控的物理机制,制定有效控制策略是SLM增材制造高值化SMA材料的重点研究方向之一。

6)利用SLM技术已经制备出复杂结构的SMA,在航空航天、生物医疗等领域具有很好的应用前景。但现阶段NiTi SMA性能的研究偏重于SME、SE、机械性能方面。为更好地发挥NiTi SMA综合性能,服务于人体生命安全与健康,今后需对其耐腐蚀性能、生物相容性、磨损抗疲劳性能进行重点研究,尤其NiTi合金植入体进入人体后对细胞毒性和炎症等人体损伤的细胞生物学机制须深入研究,对保障生命安全和身体健康,推进医工交叉学科的快速发

参考文献 References

- [1] Li S L, Choi M, Nam T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 782: 139278
- [2] Sun B, Meng X L, Gao Z Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 715: 16
- [3] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2058
- [4] Alipour S, Taromian F, Ghomi E R et al. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine*[J], 2022, 236(11): 1595
- [5] Kapoor D. *Johnson Matthey Technology Review*[J], 2017, 61(1): 66
- [6] Mwangi J W, Nguyen L T, Bui V D et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 38: 355
- [7] Ozbulut O E, Daghash S, Sherif M M. *Journal of Materials in Civil Engineering*[J], 2016, 28(4): 04015176

- [8] Huang Haohan(黄浩瀚), Chen Hongfang(陈宏方), Chen Yan(陈颜) *et al. Journal of Medical Biomechanics*(医用生物力学)[J], 2023, 38(2): 283
- [9] Zhang S Y, Hou H T, Qu B *et al. Engineering Structures*[J], 2021, 236: 112125
- [10] Oliveira J P, Miranda R M, Fernandes F M B. *Progress in Materials Science*[J], 2017, 88: 412
- [11] Elahinia M, Moghaddam N S, Andani M T *et al. Progress in Materials Science*[J], 2016, 83: 630
- [12] Zhang Yonghao(张永皞), Yang Chuan(杨川), Fan Qichao(范啟超) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2185
- [13] Yang Y, Zhan J B, Li B *et al. Materialia*[J], 2019, 6: 100305
- [14] Li Qing(李晴). *Research on the Microstructure and Properties of NiTi Shape Memory Alloy Fabricated by Selective Laser Melting*(激光选区熔化成形 NiTi 形状记忆合金组织与性能研究)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022
- [15] Saedi S, Saghaian S E, Jahadkbar A *et al. Journal of Materials Science-Materials in Medicine*[J], 2018, 29(4): 40
- [16] Lin D Y, Hu J X, Liu M Q *et al. Additive Manufacturing*[J], 2024, 93: 104427
- [17] Lin D Y, Xu L Y, Jing H Y *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 32: 101058
- [18] Bremen S, Meiners W, Diatlov A. *Laser Technik Journal*[J], 2012, 9: 33
- [19] Khairallah S A, Anderson A T, Rubenchik A *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 108: 36
- [20] Patel S K, Swain B, Roshan R *et al. 2nd International Conference on Processing and Characterization of Materials*[C]. Rourkela: Nation Institute of Technology, 2019: 27
- [21] Kong X G, Ding H M, Zhang J Q *et al. Intermetallics*[J], 2023, 163: 108066
- [22] Liu M, Diercks P, Manzoni A *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 220: 117298
- [23] Saedi S, Turabi A S, Andani M T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 677: 204
- [24] Yang Y, Zhang Y Q, Lu H Z *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2024, 127: 698
- [25] Xu B, Sun Y Z, Yu C *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2024, 177: 103993
- [26] Yan J X, Cai B, Ou B X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 1005: 176060
- [27] Lu H Z, Liu L H, Yang C *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 101: 205
- [28] Zhao C Y, Liang H L, Luo S C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 817: 153288
- [29] Jiang Muchi(姜沐池), Ren Dechun(任德春), Zhao Xiaoyu(赵晓戩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1455
- [30] Siddharth M K, Sarada B N. *Materials Today: Proceedings*[J], 2023, 81: 196
- [31] Yang Jun(杨军), Bi Zongyue(毕宗岳), Tian Lei(田磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1782
- [32] Tareq S, Rahman T, Poudel B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 897: 146274
- [33] Gan J, Duan L C, Li F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 869: 159338
- [34] Frenzel J, Wiecezorek A, Opahle I *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 90: 213
- [35] Wang X B, Yu J Y, Liu J W *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101545
- [36] Ramachandran B, Chang P C, Kuo Y K *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 16336
- [37] Lee J, Shin Y C. *Metals*[J], 2021, 11(8): 1237
- [38] Liu J C, Mei H, Chen F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 1003: 175621
- [39] Puopolo R, Ruschendorf S, Thadayil A S K *et al. Heliyon*[J], 2024, 10(18): e37390
- [40] Frenzel J, George E P, Dlouhy A *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(9): 3444
- [41] Prokoshkin S D, Korotitskiy A V, Brailovski V *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(15): 4479
- [42] Liu S, Lin Y, Han L Y *et al. Materials & Design*[J], 2022, 216: 110594
- [43] Liu S, Lin Y, Wu T *et al. Materials*[J], 2022, 15(1): 92
- [44] Zhang M G, Li X Z, Wang B L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 897: 146336
- [45] Huang Xianghui(黄祥辉), Cao Ruibo(曹睿博), Zheng Ruiheng(郑睿恒) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2023, 59(17): 250
- [46] Yu Z L, Xu Z Z, Liu R Y *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 3349
- [47] Ge J G, Yuan B, Zhao L *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 20: 2872
- [48] Moghaddam N S, Saghaian S E, Amerinatanzi A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 724: 220
- [49] Yu Z L, Xu Z Z, Guo Y T *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 13: 241
- [50] Bhaskar J, Kumar S A, Bhattacharya B *et al. Smart Materials and Structures*[J], 2020, 29(7): 073001
- [51] Dadbakhsh S, Speirs M, Van H J *et al. MRS Bulletin*[J], 2016, 41(10): 765
- [52] Haberland C, Meier H, Frenzel J *et al. Proceedings of the ASME Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*[C]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2012: 60
- [53] Meier H, Haberland C, Frenzel J *et al. Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*[C]. London: Taylor & Francis, 2009: 61
- [54] Xue L, Atli K C, Picak S *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 215: 117017

- [55] Khademzadeh S, Carmignato S, Parvin N *et al. Materials & Design*[J], 2016, 90: 745
- [56] Wang C, Tan X P, Du Z *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 271: 152
- [57] Dong P Y, Li Z Y, Li D J *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 33: 5210
- [58] Abedi H, Javan R, Nematollahi M *et al. Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*[C]. Columbus: ASME, 2022: 127
- [59] Javanbakht R. *Melt Pool Size Modeling and Experimental Validation for Single Laser Track During LPBF Process of NiTi Alloy*[M]. Ohio: The University of Toledo, 2021: 133
- [60] Monu M C C, Ekoi E J, Hughes C *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 21: 2757
- [61] Tao Y K, Wang X Q, Gan J. *Materials Today Communications*[J], 2024, 41: 110237
- [62] Xu B, Sun Y Z, Yu C *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2024, 177: 103993
- [63] Yu H, Qiu Y, Young M L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 804: 140753
- [64] Guo W Q, Feng B, Yang Y *et al. Materials & Design*[J], 2022, 215: 110460
- [65] Sharma V M, Svetlizky D, Das M *et al. Additive Manufacturing*[J], 2024, 86: 104224
- [66] Jiang H, Wang X B, Xi R *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 157: 200
- [67] Zhang Wenjuan(王文娟), Zhu Ming(朱 明), Feng Jingsu(冯景苏). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2003, 27(6): 714
- [68] Liu Ming(刘 明), Li Jun(李 军), Zhang Yanxiao(张延晓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4165
- [69] Liu M, Zhu J N, Popovich V A *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 23: 2991
- [70] Semin V O, D'Yachenko F A, Erkovich A V *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 206: 113457
- [71] Shanaghi A, Chu P K. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 365: 52
- [72] Vashishtha H, Jain J. *Materials Today Communications*[J], 2022, 33: 104734
- [73] Wu J L, Deng Y L, Guo X B *et al. Materials Today Communications*[J], 2024, 39: 108636
- [74] Mohammadi F, Kharaziha M, Ashrafi A. *Metals and Materials International*[J], 2019, 25(3): 617
- [75] Liu Z, Zhang L M, Ren D C *et al. Materials Letters*[J], 2023, 347: 134622
- [76] Chan C W, Man H C, Yue T M. *Corrosion Science*[J], 2012, 56: 158
- [77] Qiu P, Gao P P, Wang S Y *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108891
- [78] Chen G, Liu S Y, Huang C *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 203: 110348
- [79] Lee K, Rho S. *Archives of Metallurgy and Materials*[J], 2020, 65(4): 1303
- [80] Nam T H, Jung D W, Kim J H *et al. Journal of Intelligent Material Systems and Structures*[J], 2006, 17(12): 1135
- [81] Khalil A J, Amin A B, Zare M. *Materials Science & Engineering C*[J], 2010, 30(8): 1112
- [82] Toker S M, Canadinc D, Maier H J *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2014, 36: 118
- [83] Liu Hua(刘 华), Cui Chunxiang(崔春翔), Shen Yutian(申玉田). *Journal of Hebei University of Technology*(河北工业大学学报)[J], 2003, 32(5): 17
- [84] Bahraminasab M, Sahari B B, Edwards K L *et al. Materials & Design*[J], 2013, 44: 155
- [85] Rubash H E, Sinha R K, Shanbhag A S *et al. The Orthopedic Clinics of North America*[J], 1998, 29(2): 173
- [86] Yang X Y, Hutchinson C R. *Acta Biomaterialia*[J], 2016, 42: 429
- [87] Hua N B, Wang W J, Wang Q T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 861: 157997
- [88] Zhang Y F, Li J Z, Che S H *et al. Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(21): 13753
- [89] Kurtoglu S F, Yagci M B, Uzun A *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 525: 146547
- [90] Chu C L, Wang R M, Yin L H *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(20): 3512
- [91] Gao Shuchun(高淑春), Zhai Yuchun(翟玉春), Jiang Da(姜 姐) *et al. Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2013, 34(6): 859
- [92] Abbas A, Hung H Y, Lin P C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 886: 161282
- [93] Wang H R, Sun T, Chang L M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 325: 136
- [94] Dai D N, Zhou D S, He L W *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2022, 431: 128012
- [95] Guo Y T, Xu Z Z, Liu M Q *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 17: 622
- [96] Liu Aihui(刘爱辉), Xu Jilin(徐吉林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2763
- [97] Lu H Z, Ma H W, Luo X *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 6797
- [98] Nie M H, Jiang P F, Zhou Y X *et al. Applied Surface Science*[J], 2023, 630: 15747
- [99] Khan L A, McCarthy E, Muilwijk C *et al. Results in Engineering*[J], 2023, 18: 101047
- [100] Wang Z F, Chen J W, Kocich R *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(27): 31396
- [101] Yang Chao(杨 超), Liao Yuxin(廖雨欣), Lu Haizhou(卢海洲) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2024, 52(2): 60
- [102] Li G T, Bao J, Yu T Y *et al. Tribology International*[J], 2024, 192: 109309

- [103] Huang X H, Kang N, Coddet P *et al. Tribology International*[J], 2024, 196: 109666
- [104] Nie M H, Jiang P F, Li X R *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2024, 487: 131028
- [105] Okoani A O, Nand A, Ramezani M. *Results in Materials*[J], 2024, 21: 100523
- [106] Wang Junwei(王俊伟), He Dingyong(贺定勇), Wu Xu(吴 旭) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2024, 53(9): 200
- [107] Xue Yan(薛 燕), Wang Zhenguo(王振国). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(11): 97
- [108] Figueiredo A M, Modenesi P, Buono V. *International Journal of Fatigue*[J], 2009, 31(4): 751
- [109] Xiao Y, Zeng P, Lei L P. *Materials Research Express*[J], 2017, 4(3): 035702
- [110] Chen P, Cai X R, Liu Y F *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2023, 168: 107461
- [111] Zhou G A, Zhang L Y. *AIP Advances*[J], 2022, 12(7): 075011
- [112] Ju X F, Moumni Z, Borbely A *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 31: 1
- [113] Congard Y, St-Sulpice L, Pino L *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2023, 147: 106122
- [114] Marandi L, Sen I. *International Journal of Fatigue*[J], 2021, 148: 106226
- [115] Lin D Y, Xi X, Ma R *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2023, 266: 111006

Research and Development in Property Control of NiTi Alloys Fabricated by Selective Laser Melting

Zhang Gang^{1,2}, Tian Zhuoyuan¹, Shi Yu^{1,2}, Fan Ding¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

Abstract: NiTi shape memory alloy has a great potential application in aerospace and biomedical fields due to its excellent shape memory effect, superelasticity effect, good corrosion resistance and biocompatibility. However, the poor processability and weldability restrict its application. Selective laser melting as an advanced rapid forming technique can achieve integrated near-net shape formation of alloy parts, which is very suitable for the low-cost and rapid manufacturing of nickel-titanium alloy components with complex structures. In this paper, the research progress on the property control of NiTi alloys via the selective laser melting technique was summarized, and the influential factors and adjustment strategies of the phase transition behavior, mechanical properties and functional properties as well as the failure mechanism of NiTi shape memory alloy were also stated. Furthermore, the challenges and future research orientations of the NiTi alloy fabrication were prospected, providing reference for the life safety and health, and promoting the rapid development of medical-industrial interdisciplinary.

Key words: NiTi alloy; shape memory effect; selective laser melting; microstructure; property control

Corresponding author: Zhang Gang, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhanggang@lut.edu.cn