

文章编号:1673-9981(2021)03-0276-11

激光选区熔化制备镍钛合金的研究进展

任虔弘^{1,2}, 陈超越^{1*}, 卢战军³, 刘奕², 李华², 所新坤⁴, 帅三三¹,
胡涛¹, 李霞¹, 王江^{1*}, 任忠鸣¹

1. 上海大学材料科学与工程学院省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 3. 上海交通大学附属第一人民医院消化科, 上海 200080; 4. 宁波大学机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211

摘 要: 镍钛形状记忆合金因其具有良好的力学性能、生物相容性和耐腐蚀性, 被广泛应用于各个领域, 尤其是生物医学领域。同时, 诸如心血管支架、骨植入物等应用对于成形件的结构及精度都提出了极大的要求, 因此, 对以 SLM 为代表的金属 3D 打印工艺在制备 NiTi 合金, 以及其工艺参数对成形件质量、显微结构、相变温度和力学性能的影响进行了阐述。同时, 列举了一些 3D 打印制备的 NiTi 合金在生物医学领域的应用实例, 并指出了 SLM 制备 NiTi 合金存在的问题, 最后对其今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 镍钛合金; 形状记忆合金; 3D 打印; 激光选区熔化

中图分类号: TG146

文献标识码: A

引文格式: 任虔弘, 陈超越, 卢战军, 等. 激光选区熔化制备镍钛合金的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(3): 276-286.
REN Qianhong, CHEN Chaoyue, LU Zhanjun, et al. Progress in the preparation of NiTi alloy by selective laser melting[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(3): 276-286.

镍钛合金 (NiTi alloy) 是应用最为广泛的形状记忆合金, 具有稳定的超弹性和形状记忆性, 引起众多学者的关注。近年来, 随着 NiTi 合金的广泛应用, 人们对镍钛合金的研究逐步深入, NiTi 合金由于其特有的超弹性^[1]、形状记忆性及良好的生物相容性^[2]和耐腐蚀性^[3-4]被广泛应用于生物植入材料^[5-7]。NiTi 合金的独特力学性能来自于它的两种相结构, 即具有单斜结构的 B₁₉' 马氏体相体现形状记忆性、立方结构的 B2 奥氏体相具有超弹性, 而奥氏体相可在温度影响下与马氏体相互转变, 这两相在室温下存在的含量取决于相转变温度, 即奥氏体化的开

始与结束温度 (A_s 和 A_f) 及马氏体化的开始与结束温度 (M_s 和 M_f)。在 A_f 温度以下, B2 相转变到 B₁₉' 相时可能会出现一种菱形结构的 R 相过渡相^[8]。B2→R 相转变会发生在析出物或位错附近, 在应力作用下会继续转变为 B₁₉' 相, 但 R 相本身并不具有力学特性^[9-10]。NiTi 合金的形状记忆效应是由于 B2 相在外力作用下发生应力诱发马氏体相变, 当温度升到 A_f 以上时 B₁₉' 相又转变为 B2 相, 使 NiTi 合金恢复到了原来的形状。超弹性是在 A_f 温度以上, 对 NiTi 合金施加超高外力而不产生塑性变形的能力。NiTi 合金的相变温度对 Ni 含量十分敏感, 升高

收稿日期: 2021-03-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFA0705300); 国家自然科学基金青年项目 (52001191); 上海青年科技英才扬帆计划 (19YF1415900); 上海青年科技启明星计划 (20QA1403800); 上海市科委基础研究项目 (19DZ1100704)

作者简介: 任虔弘 (1997-), 男, 天津人, 硕士, 主要研究方向为增材制造与涂层

0.1%的Ni含量会使转变温度下降10℃左右^[11-12]。

虽然NiTi合金的综合性能优异,但在切削过程中的高延展性和强烈的加工硬化导致加工困难、工件质量差。针对这一问题,诸多学者采用以激光增材制造为代表的金属增材制造技术制备具有复杂结构的NiTi形状记忆合金,在保证高精度的同时还能充分发挥合金的性能^[4]。常用的3D打印工艺包括激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)、电子束熔化(Electron Beam Melting, EBM)和激光熔覆沉积技术(Laser Engineered Net Shaping, LENS)^[13],这三种工艺的特点对比结果列于表1。由表1可知,SLM切片厚度一般在20~100 μm^[14],光斑尺寸也最小,在三种工艺中成形精度最高。

表1 不同3D打印工艺对比

Table 1 Comparison of different 3D printing technologies

项目	SLM	EBM	LENS
热源	激光	电子束	激光
工作环境	惰性气体	真空	惰性气体
送粉方式	铺粉	铺粉	同轴送粉
光斑直径/μm	0~80	0~100	>1000
层厚/μm	20~100	50~150	0~1000

虽有大量科研人员已展开基于SLM的NiTi形状记忆合金研究工作,但仍有诸多关键问题尚未解决。一是SLM成形的NiTi合金性能不稳定,由于粉末质量、激光功率和扫描速度的不稳定,影响了晶粒形貌及相组成,进而导致相转变温度和力学性能的差异;二是对于成品的Ni含量控制不准确,Ni的沸点为2913℃,Ti的沸点为3287℃,所以在SLM制备过程中Ni更容易烧损,Ni含量降低会导致相转变温度升高,从而使室温下马氏体的稳定性提高,最终影响产品性能^[14-15]。针对上述亟需解决的问题,对现有SLM工艺参数对NiTi成形件质量、显微结构、相变温度及力学性能影响的研究进行总结,有助于进一步的研究。

1 工艺研究进展

1.1 SLM参数对成形件质量的影响

3D打印金属构件的成形质量主要表现在表面

粗糙度和致密度,表面粗糙度决定了成形工件的表面质量,致密度则会影响工件的力学性能。在SLM过程中,采用体能量密度 E 表征多个SLM成形参数的共同作用机制, $E = P/(v \times h \times t)$ 。式中 P 为激光功率, v 为激光扫描速度, h 为扫描间距, t 为每层的铺粉厚度。SLM工艺在过低体能量密度条件下会使粉末熔化不充分、熔池较小,这会导致熔池间或层间结合差,使试样无法成形或产生裂纹^[17-18]、翘曲^[19]和孔洞^[14,17]等缺陷。

SLM的表面成形质量主要受到扫描速度和激光功率影响,图1为采用不同扫描速度及激光功率制备的NiTi合金表面形貌^[20]。从图1可见:当采用过低扫描速度或过大功率时,熔池凝固后表面会有波纹状褶皱;当扫描速度过快或激光功率过小时,由于熔池内金属熔体的表面张力,会产生球化现象。当激光功率和扫描速度在一定范围内进行搭配时,成形件有较优异的表面粗糙度,但对致密度有一定影响。由于不同参数配合下的熔池形状不同,加上扫描间距 h 的控制, h 过大会使熔道间搭接不充分且产生孔洞或未熔粉末,熔道搭接高度至少要等于铺粉厚度,才能保证成品致密。

对于SLM制备NiTi合金质量的研究,已经做了大量的工作,高致密度是制备出合格工件的前提。Haberland等人^[1]的研究结果表明,制备致密度达到99%以上的NiTi合金所需最低能量密度大约200 J/mm³,不同能量密度下致密度的数据汇总如图2所示。Walker等人^[21]选用45~300 W的激光功率配合100~3000 mm/s的扫描速度,对致密度的影响因素做了研究。研究表明:在一定激光功率下较低和较高的扫描速度都会降低成品致密度(图3(a));在 $P = 250$ W, $v = 1250$ mm/s, $t = 30$ μm及 $h = 120$ μm的参数下,能量密度为55 J/mm³时可使制备出的NiTi合金相对密度达到98%以上(图3(b))。实际上,SLM过程的激光体能量密度由 P , v 和 t 等多个工艺参数共同作用,单一使用体能量密度无法保证SLM高成形质量。S. Saedi等人^[22]在SLM的NiTi合金实验中,基于体能量密度55.5 J/mm³设置了三组不同激光参数组合。结果表明:在 $P = 200$ W, $v = 1000$ mm/s和 $P = 100$ W, $v = 500$ mm/s的条件下,所制备的两个试样的横截面都有较大的不规则孔洞;而在 $P = 250$ W, $v = 1250$ mm/s

的条件下,所制备的样品截面在光学显微镜下观察不到孔隙。

综上所述,采用 SLM 制备 NiTi 时,单一的体能

量密度无法保证高成形质量,应该结合功率、速度、层厚等多个不同参数的综合影响考察致密度,减少缺陷。

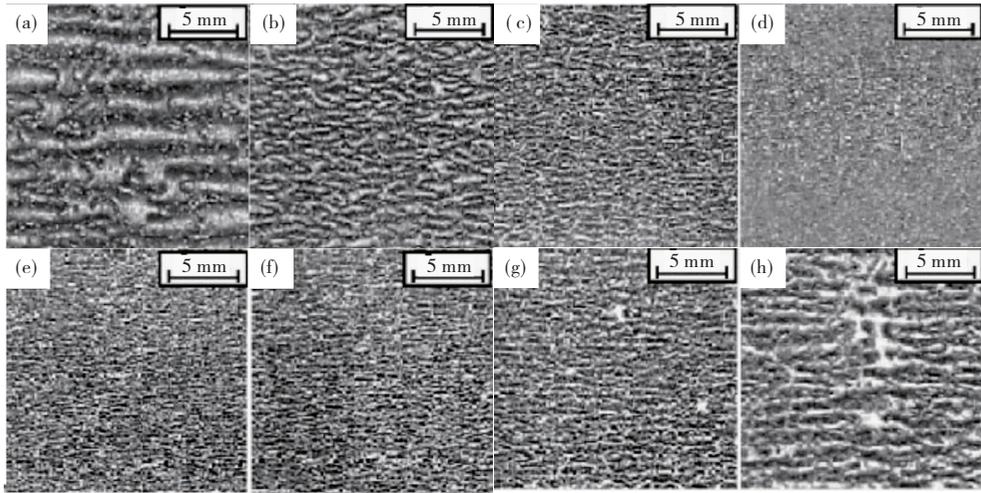


图 1 采用不同扫描速度及激光功率制备的 NiTi 合金表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of NiTi alloy prepared by different scanning speed and laser power

(a) $v=0.1$ m/s, $P=123$ W, $h=100$ μm ; (b) $v=0.2$ m/s, $P=123$ W, $h=100$ μm ; (c) $v=0.5$ m/s, $P=123$ W, $h=70$ μm ; (d) $v=1$ m/s, $P=123$ W, $h=70$ μm ; (e) $P=80$ W, $v=0.4$ m/s, $h=70$ μm ; (f) $P=100$ W; (g) $P=120$ W, $v=0.4$ m/s, $h=70$ μm ; (h) $P=140$ W, $v=0.4$ m/s, $h=70$ μm

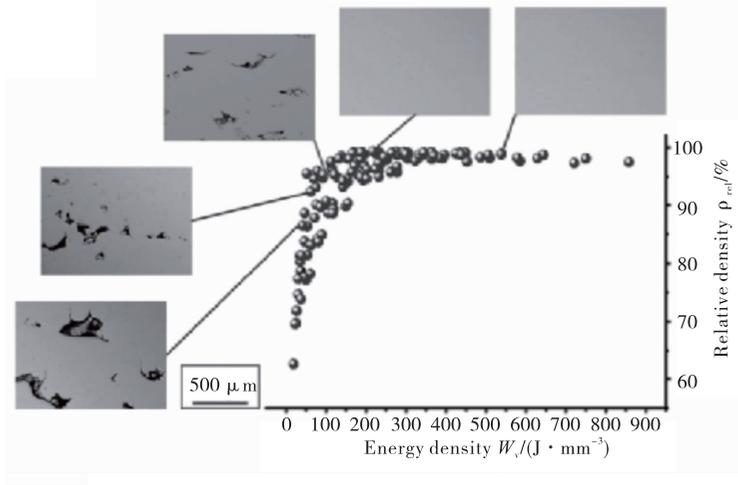


图 2 NiTi 合金致密度随激光能量密度的变化趋势

Fig. 2 Relative density variation of NiTi alloys with different laser energy densities

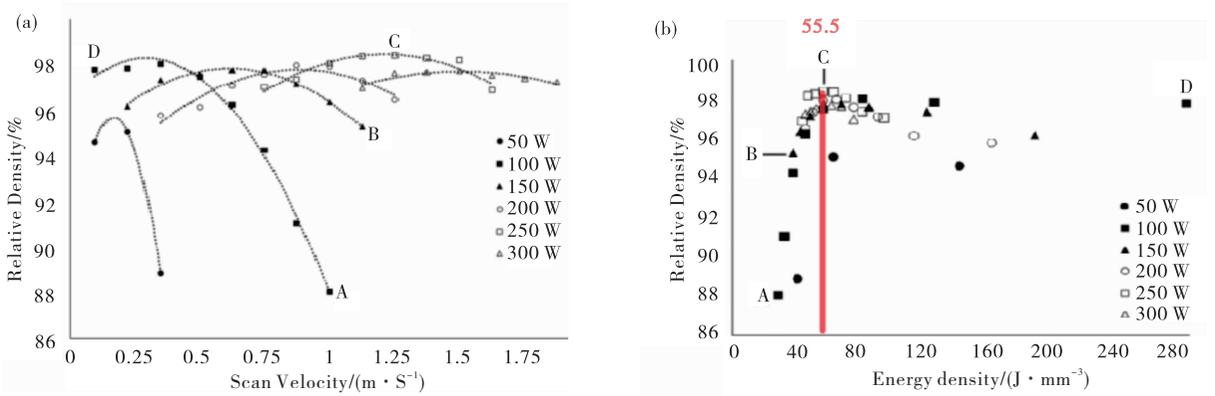


图 3 NiTi 合金致密度与扫描速度及激光能量密度的关系

(a) 不同激光功率下 NiTi 合金致密度受扫描速度的影响; (b) 致密度随激光能量密度的变化趋势

Fig. 3 The relationship between density and scanning speed and laser energy density of NiTi alloy

(a) influence of the scanning speed on the relative density of NiTi alloy under different laser power; (b) influence of the energy density on the relative density of NiTi alloy

1.2 SLM 参数对显微结构的影响

显微结构是影响材料性能的重要因素, 其中包括晶粒取向和晶粒大小. 晶粒的生长方向沿着温度梯度为负的方向, 在 SLM 工艺中, 晶粒经历多次扫描过程, 反复出现熔化再结晶过程, 取向会受到激光斑点移动方向的影响. 由于 SLM 是将工件从基板垂直向上构建, 激光斑点总是在最上层, 因此 $\langle 001 \rangle$ 的织构大量产生. 同时, SLM 工艺得到的晶粒尺寸受冷却速率影响, 冷却速率大则晶粒尺寸小, 织构的择优取向也会弱化.

Yang 等人^[23] 选用 60 W 的激光功率、扫描速度 300~480 mm/s 后发现: 随扫描速度增加, B2 相增多, 位错密度减小; 随着能量密度的增加, 在垂直于基板方向上, $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 的织构明显增强. Saedi 等人^[22] 和 Bormann 等人^[24] 也在实验中发现, 由于热梯度方向影响, NiTi 晶粒趋于沿着垂直于基板的方向生长^[12, 22, 24]. Bormann 等人^[12] 在实验中采用 133 m/s 的扫描速度, 56~100 W 的激光功率制备 A1~A4 样品时发现: 随激光功率增加, 晶粒尺寸会变大; 当采用 80 W 激光功率, 扫描速度从 190 mm/s 减小到 107 mm/s 时, B1~B5 样品的晶粒尺寸没有产生明显变化(图 4), 这与扫描速度变化范围较小且样品数量较少有关. 总的来说, 能量密度对晶粒大小并没有直接影响, 但是冷却速率会影响晶粒尺寸, 较快的扫描速率会产生大的冷速^[25].

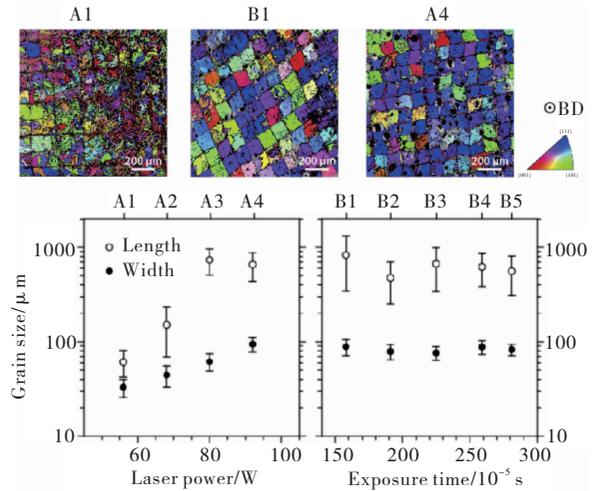


图 4 NiTi 晶粒大小与激光功率和扫描速度的关系

Fig. 4 Relationship between grain size of NiTi alloys and laser power and scanning speed

Saedi 等人观察了垂直于建造方向平面上的晶粒形貌, 这种棋盘状晶粒是由于激光扫描路径而产生的, 多数研究者均有报道^[22-24, 26]. S 形晶粒的产生是由于激光对相邻晶粒进行了重熔, 晶粒向着温度最高的熔池中心生长, 最终中心线两边的晶粒相遇互相限制停止生长, 形成了棋盘状的晶界和 S 形的晶粒, 且晶界间距基本与扫描间距等大, 如图 5 所示^[12]. 由上述研究结果可知, SLM 成形 NiTi 合金的

显微结构主要受温度梯度和冷却速率的影响,扫描速率越大、激光功率越小,会导致冷却速率越大.因

此,可通过调控这两个变量实现不同显微组织的调控.

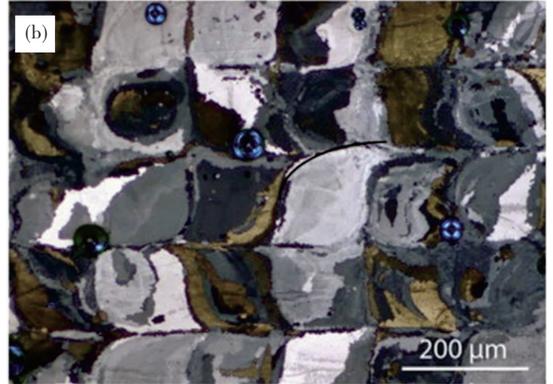
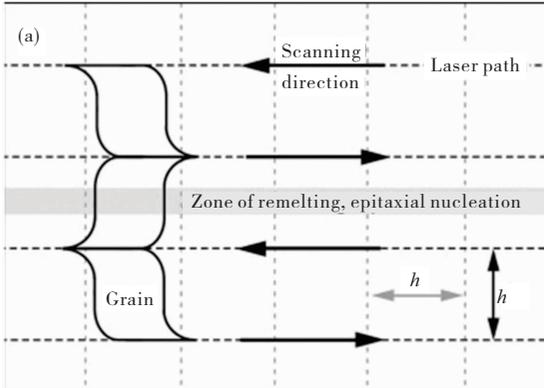


图5 SLM制备的NiTi晶粒形貌

(a)S形晶粒形成示意图;(b)S形晶粒的光学显微照片

Fig. 5 Grain morphology of NiTi alloys fabricated by SLM

(a) diagram of S-shaped grain formation;(b) optical micrograph of S-shaped grains

1.3 SLM参数对相转变温度和室温下的相组成的影响

基于特殊的相组成和相转变,NiTi合金具有超弹性和形状记忆等功能特性,并得到了广泛应用.NiTi合金相转变温度的变化主要取决于成形后Ni的含量,所有影响成形后Ni含量的因素都将对相转变温度造成影响.所以,SLM成形所用NiTi合金粉末的初始Ni含量对于最终性能有着重要影响^[1].室温下相组成受相转变温度影响,在激光扫描速度较低的情况下,由于Ni的蒸发更多,会使相转变温度升高,使得马氏体在室温下更稳定,形状记忆性更好,相反较高的激光扫描速度有利于奥氏体相稳定性,超弹性更好^[27].所以,基于不同的激光能量密度或扫描参数,可以有效控制相转变温度,最终实现NiTi合金综合性能的调控.

激光功率的升高会增加Ni的烧损,导致相转变温度升高,增强B_{19'}相的稳定性^[28].Zhao等人^[15]研究发现,随激光功率的增加B₂→B_{19'}的转变增强,相转变温度和相变焓直线增加.Yang等人^[23]研究发现,用SLM的方法,在60W的激光功率下,采用300~480mm/s不同的扫描速度,Ni含量50.7%的NiTi合金粉的相转变温度逐渐下降.在300mm/s的低速扫描下,XRD图像会产生明显的B_{19'}相峰,随着扫描速度增加,B_{19'}的峰逐渐减小(图6)^[23].Speirs等人^[10]选用Ni含量50.6%的NiTi合金粉

末用SLM进行制备,随着激光功率和扫描速度的同时增加,制备出的B_{19'}相含量逐渐减少,这主要是由于高速扫描下,冷却速率高,析出物Ni₄Ti₃减少.Ni₄Ti₃会使富Ni的NiTi合金产生不连续应力,从而改变局部Ni含量,作为马氏体形核点促使马氏体形成.在低P和v下制备出的块体Ni含量变为50.4%,而在高P和v下制备出的块体Ni含量仅有50.0%,这也是在高P和v下制备的NiTi合金在室温存在较少B_{19'}相的原因.

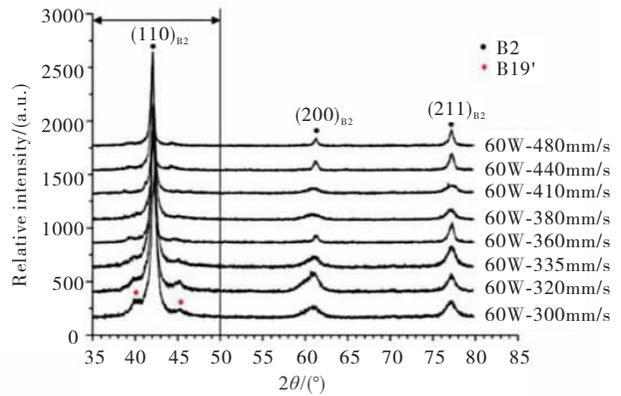


图6 NiTi相组成随扫描速度的变化

Fig 6 Phase constitution of NiTi alloys varies with scanning velocity

含氧量也是SLM成形NiTi合金相组成的重要因素.Speirs等人^[10]对Ni含量50.6%的NiTi合金粉在氧含量为220ppm~1800ppm的气氛

条件下进行 SLM 制备,结果表明:在 1800 ppm 高氧含量下制备出的 SLM 试样的 M_s 点随扫描速度增加从 40 °C 以上降到 -20 °C 以下,经 1000 °C 固溶 120 min 处理后 M_s 温度整体下降 30 °C 左右,但是变化范围没有减小;而在 220 ppm 低氧条件下制备出的试样的 M_s 点在 10~20 °C 左右,经相同固溶处理后 M_s 的变化范围降到 10 °C 以内,都在 0 °C 附近.这是由于在氮氧含量较高的气氛中会形成 Ti_4Ni_2O 和 TiN ,这种微粒在固溶处理时不会溶解,所以固溶处理后转变温度趋势不变^[10].

NiTi 合金的相变和相组成,本质上都是受成品的 Ni 含量控制.由于 Ni 的烧损,在选取粉末时一般都会选 Ni 含量比所需含量较大的粉末,但通过打印参数并不能精准控制 Ni 的烧损,还需要多次参数试验,所以这是 NiTi 合金通过 SLM 工艺制备的一个难点,一般会在 SLM 工艺后做热处理.对于富 Ni 的 NiTi 合金,可通过析出 Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 和 Ni_3Ti 来提高强度,固溶处理后能缩短相转变过程,在 DSC 曲线上体现为峰变得更尖锐^[10,29-33]. SLM 成形的 Ni 含量 50.8% 的 NiTi 合金,在 950 °C 固溶 5.5 h 后水淬和 350 °C 时效 18 h 后样品硬度明显更高,在 A_1 以上 15 °C 表现出最好的超弹性,在 2000 MPa 的应力下可恢复应变 5.5%,应变恢复率 94.8%^[31].一般情况下,通过初始粉末的选取和参数设定可以预判成品大概的 Ni 含量,如需细微调控可以进行热处理来解决.

1.4 SLM 参数对力学性能的影响

NiTi 合金有超弹性和形状记忆性的特殊力学性能特点.例如, NiTi 合金具有良好的超弹性力学性能,可在施加 8% 的应变卸载后完全恢复初始形状^[4].为了实现 SLM 制备的 NiTi 性质记忆合金力学性能的优化,基于激光工艺参数的相组成和微观结构调控成为了重要的影响因素.对一些现有 SLM 制备的 NiTi 合金力学性能研究成果列于表 2. Wang 等人^[28]的研究结果表明,形变恢复率具有随 v 和 h 增大而升高,随 P 增大而减少的趋势,但是其机理还有待进一步研究. Yang 等人^[23]发现:随着扫描速度的提高临界应力也越高,这是由于在高速扫描下会产生更多 B2 相,而在低扫描速度下产生的 B_{19}'/B_{19}' 界面的驱动力要小于高速扫描下产生的 B_2/B_{19}' 界面的驱动力;由于 B2 相含量的增加,480 mm/s 的样品在室温下表现出较好的应变恢复率,

在施加 4%~6% 的应变时能恢复 2.3%. Xiong 等人^[34]采用每层扫描相位角 67° 的策略制备出 Ni 含量 50.4% 的 NiTi 合金,使晶界不能连成直线,在受力时阻碍了裂纹扩展,在拉伸测试中应力 700 MPa 时形变量达到 15.6% 时断裂.而其他人采用 90° 相位角制备出的样品,进行拉伸时形变量普遍低于 8%^[26,35-36].

2 SLM 制备 NiTi 合金的生物医学性能及应用

NiTi 形状记忆合金因其力学和化学特性被广泛应用于生物医学领域^[2-4,30,39-43], NiTi 合金医疗器械在 1989 年获得美国食品和药物管理局(FDA)认证^[44]. SLM 技术可以通过 CT、核磁等手段重建患处模型进行个性化定制且制备周期短,这在临床应用中具有极大优势. SLM 作为新的 NiTi 合金制备手段后,各位学者再次测试了其生物相容性. Habijan 等人^[4]用含 49.7% Ni 的 NiTi 合金粉制备多孔和致密 NiTi 合金,并且在材料上载入人类间充质干细胞,实验证明:无论是多孔还是致密的 NiTi 合金,均可作为间充质干细胞的载体,用于颅骨、面部或骨盆的重建;多孔的 NiTi 合金虽然比致密状态下释放出更多的 Ni 离子,但都远低于细胞毒性浓度;致密块的 NiTi 合金,其电化学腐蚀性能与传统方法制造的块体几乎没有差别.

NiTi 合金的医学应用多为植入物,仿生机械臂^[45]和耳蜗植入体^[46]是利用 NiTi 合金的形状记忆性,而多孔骨科植入物^[32,47-48]是利用 NiTi 合金的生物相容性且力学性能与骨头相似.骨科方面多孔的 NiTi 合金的弹性模量为 28 GPa,比起其他金属和陶瓷更接近骨头的弹性模量 0.3~20 GPa^[49],更能降低应力屏蔽效应,作为骨移植替代物可促进骨整合,且使骨与植入体有良好的接触^[50].还有根据蟹钳表面微结构,利用 NiTi 形状的超弹性制造的高强高韧仿生结构^[51].人体内支架是利用 NiTi 合金的形状记忆性和超弹性, NiTi 合金内支架有血管支架、胆管支架、气管支架、食道支架等^[52].图 7 展示了一些 NiTi 合金的医学应用.目前, SLM 制备的 NiTi 合金医疗器械还没有得到临床的广泛应用,这与 SLM 工艺成本较高有关, SLM 技术也仍有很大研究的空间,这两点限制了 SLM 制备 NiTi 的医学应用.

表2 现有 SLM 制备 NiTi 形状记忆合金的性能总结
Table 2 Properties summary of NiTi alloys prepared by SLM

粉末 Ni 含量 $w\%$	激光工艺参数						扫描 策略	组织结 构孔隙	应用性能	参考 文献
	P /W	v /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	h / μm	t / μm	E /($\text{J} \cdot \text{mm}^{-3}$)	氧含量 /ppm				
50.9	56	133	120	50	70	—	$x-y$	样品孔隙率低、晶粒小平均宽度 $33 \mu\text{m}$	$A_f = 38 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对密度 99%	[12]
50.1	250	1100	60	30	126	—	$x-y$	相对密度 99%, 奥氏体	3% 形变恢复率 100%, 9% 形变恢复率 95%	[27]
	40	160	75		111	—		相对密度 99.2%, 马氏体	3% 形变恢复率 <100%, 9% 形变恢复率 <75%	
50.7	77	200	120	50	234	—	—	600 MPa 压缩 15 次, 每次的恢复率都接近 95%	[1]	
50.2	250	1100	120	30	126	—	$x-y$	相对密度 99%	4% 应变恢复率 100%, 8% 恢复率接近 95%	[37]
50.8	250	1250	120	30	55.5	—	—	—	3.4% 应变后恢复率 94.1%	[38]
50.8	250	1250	120	30	55.5	—	—	—	1000 MPa 应力下 9.55% 应变后恢复率 32.9%, 1000 MPa 应力下 5.8% 应变后恢复率 94.8% (热处理后)	[31]
50.09	250	1250	120	30	55.5	—	$x-y$	熔池宽 $163 \mu\text{m}$, 相对密度 >98%	弹性模量 38.5 GPa	[21]
50.8	250	1250	80	30	83.3	—	$x-y$	微孔, $h = 180$ 时缺陷较多	压缩测试, 600 MPa 下形变 5.72% 恢复率 98.2%; 随 h 从 80 变到 180, 恢复率降低	[14]
50.8	100	125	120	30	222.2	500	$x-y$	无可见孔隙, 无棋盘状	800 MPa 压应力下 6.02% 形变恢复率 95.84%, 十次循环后恢复率 89%	[22]
50.1	250	1250	120	30	55.5	500	$x-y$ 和 正负 45°	棋盘状, 有几个微孔	拉伸方向与构建方向平行时恢复率最高	[26]
50.4	120	500	80	30	100	500	转角 67°	顶面、前面、侧面有直径 $5 \mu\text{m}$ 的微孔, 晶界连线为锯齿状	断裂应变为 15.6%, 是以往的两倍	[34]

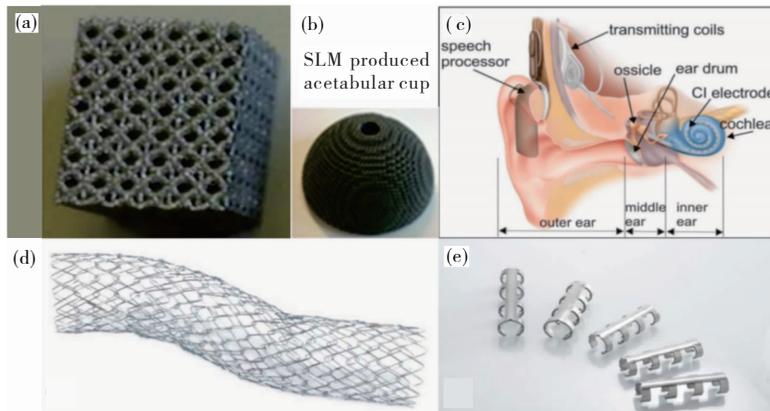


图 7 NiTi 合金的应用

(a)多孔骨替代物;(b)臼杯;(c)人工耳蜗;(d)血管支架;(e)骨支架

Fig. 7 Applications of NiTi alloys

(a) porous bone substitutes;(b) acetabular cup;(c) cochlear implants;(d) stent;(e) bone scaffold

3 结 语

对 NiTi 形状记忆合金的 SLM 成形研究现状进行了阐述,总结了一些研究成果和进展。现在 NiTi 合金主要应用于医学,这是因为其优良的生物相容性和力学性能,由于在人体内的植入物一般要求体积小、精度高,SLM 工艺的精度可满足要求。总体来说,应用广泛,制造尺寸精度高且性能良好,激光选区熔化技术是一个制造复杂形状 NiTi 合金工件的优良方法。但对于 SLM 工艺制备 NiTi 合金仍存在问题:在 SLM 过程中因 Ni 的烧损,使得成形件的 Ni 含量低于粉末;采用不同参数进行 SLM 工艺制备 NiTi 时,Ni 元素的烧损量不同,目前还没有发现参数与 Ni 烧损的量化关系;SLM 工艺制备的 NiTi 合金致密度还有待提高。

今后 NiTi 合金的发展方向应该还主要在医学应用方面,结合 3D 打印技术可以直接生产出有性能梯度的材料,比如通过参数控制同一工件的不同部分具有不同的 Ni 含量,可以使 NiTi 合金的应用更加灵活。通过进一步研究,激光选区熔化制造的 NiTi 合金将有更大发展空间。

参考文献:

- [1] HABERLAND C, ELAHINIA M, WALKER J M, 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): 104002-104016.
- [2] ES-SOUNI M, ES-SOUNI M, FISCHER-BRANDIES H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 381(3): 557-567.
- [3] RONDELLI G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy [J]. Biomaterials, 1996, 17(20): 2003-2008.
- [4] HABIJAN T, HABERLAND C, MEIER H, et al. The biocompatibility of dense and porous Nickel-Titanium produced by selective laser melting[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2013, 33(1): 419-26.
- [5] 郭锦芳. TiNi 形状记忆合金在我国医学领域的应用及进展[J]. 钛工业进展, 1993(1): 38-39.
- [6] 李君涛, 袁志山. 形状记忆合金在医疗器械领域的应用前景分析[J]. 新材料产业, 2014(5): 10-13.
- [7] 于学勇, 华征潇, 程凤军, 等. NiTi 形状记忆合金抗磨损性能的研究[J]. 材料研究与应用, 2007(2): 99-102.
- [8] ZHOU Quan, HAYAT M D, CHEN Gang, et al. Selective electron beam melting of NiTi: Microstructure, phase transformation and mechanical properties[J]. Mat Sci Eng a-Struct, 2018, 744.
- [9] JIANG Shuyong, ZHANG Yanqiu, ZHAO Yanan, et al. Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4063-4071.
- [10] SPEIRS M, WANG X, VAN 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.

- [11] 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.
- [12] BORMANN T, MÜLLER B, SCHINHAMMER M, et al. Microstructure of selective laser melted nickel-titanium[J]. *Materials Characterization*, 2014, 94: 189-202.
- [13] VAN HUMBEECK J. Additive manufacturing of shape memory alloys[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2018, 4(2): 309-312.
- [14] NAGUIB H E, ELAHINIA M, KARACA H, et al. Selective laser melting of Ni-rich NiTi: Selection of process parameters and the superelastic response[M]. *Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, 2018.
- [15] ZHAO Chunyang, LIANG Hailong, LUO Shuncun, et al. The effect of energy input on reaction, phase transition and shape memory effect of NiTi alloy by selective laser melting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 153288.
- [16] WANG Xiebin, KUSTOV S, VAN HUMBEECK J. A Short Review on the Microstructure, Transformation Behavior and Functional Properties of NiTi Shape Memory Alloys Fabricated by Selective Laser Melting [J]. *Materials*, 2018, 11(9): 1683.
- [17] 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.
- [18] SHISHKOVSKY I V, YADROITSEV I A, SMUROV I Y. Manufacturing three-dimensional nickel titanium articles using layer-by-layer laser-melting technology [J]. *Technical Physics Letters*, 2013, 39 (12): 1081-1084.
- [19] MAHMOUDI M, TAPIA G, FRANCO B, et al. On the printability and transformation behavior of nickel-titanium shape memory alloys fabricated using laser powder-bed fusion additive manufacturing[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, 35: 672-680.
- [20] YANG Yongqiang, HUANG Yanlu, WU Weihui. One-step shaping of NiTi biomaterial by selective laser melting [J]. *P Soc Photo-Opt Ins*, 2008, 6825: 96-102.
- [21] WALKER J M, HABERLAND C, TAHERI ANDANI M, 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.
- [22] SAEDI S, MOGHADDAM N S, 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.
- [23] YANG Y, ZHAN J B, SUN Z Z, et al. Evolution of functional properties realized by increasing laser scanning speed for the selective laser melting fabricated NiTi alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804: 220-229.
- [24] SAEDI S, TURABI A S, ANDANI M T, et al. Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys[J]. *Mat Sci Eng a-Struct*, 2017, 686: 1-10.
- [25] SEEDE R, SHOUKR D, ZHANG B, et al. An ultra-high strength martensitic steel fabricated using selective laser melting additive manufacturing: Densification, microstructure, and mechanical properties[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 199-214.
- [26] SHAYESTEH MOGHADDAM N, SAGHAIAN 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.
- [27] DADBAKHS 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.
- [28] WANG Xiebin, YU Jingya, LIU Jiangwei, et al. Effect of process parameters on the phase transformation behavior and tensile properties of NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36.
- [29] NISHIDA M, WAYMAN C M, HONMA T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1986, 17(9): 1505-15.
- [30] SAEDI S, SAGHAIAN S E, JAHADAKBAR A, et al. Shape memory response of porous NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting[J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2018, 29(4): 40.

- [31] SAEDI S, TURABI A S, ANDANI M T, 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.
- [32] MOGHADDAM N S, SAEDI S, AMERINATANZI A, et al. Influence of SLM on compressive response of NiTi scaffolds[J]. *Proc Spie*, 2018, 10596.
- [33] KHOO Z X, AN J, CHUA C K, et al. Effect of heat treatment on repetitively scanned SLM NiTi shape memory alloy [J]. *Materials (Basel)*, 2018, 12 (1): 77.
- [34] XIONG Zhiwei, LI Zhonghan, SUN Zhen, et al. Selective laser melting of NiTi alloy with superior tensile property and shape memory effect[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(10): 2238-2242.
- [35] BIMBER B A, HAMILTON R F, KEIST J, et al. Anisotropic microstructure and superelasticity of additive manufactured NiTi alloy bulk builds using laser directed energy deposition[J]. *Mat Sci Eng a-Struct*, 2016, 674: 125-134.
- [36] BAGHERI A, MAHTABI M J, SHAMSAEI N. Fatigue behavior and cyclic deformation of additive manufactured NiTi[J]. *J Mater Process Tech*, 2018, 252: 440-453.
- [37] DADBAKHS S, VRANCKEN B, KRUTH J P, et al. Texture and anisotropy in selective laser melting of NiTi alloy[J]. *Mat Sci Eng a-Struct*, 2016, 650: 225-232.
- [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] FIGUEIRA N, SILVA T M, CARMEZIM M J, et al. Corrosion behaviour of NiTi alloy [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(3): 921-926.
- [40] IBRAHIM H, JAHADAKBAR A, DEHGHAN A, et al. In vitro corrosion assessment of additively manufactured porous NiTi structures for bone fixation applications[J]. *Metals-Basel*, 2018, 8(3): 164.
- [41] ELAHINIA M H, HASHEMI M, TABESH M, et al. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review [J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57(5): 911-946.
- [42] SHISHKOVSKY I V, VOLOVA L T, KUZNETSOV M V, et al. Porous biocompatible implants and tissue scaffolds synthesized by selective laser sintering from Ti and NiTi [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(12): 1309-1317.
- [43] SEITZ J M, DURISIN M, GOLDMAN J, et al. Recent advances in biodegradable metals for medical sutures: a critical review [J]. *Adv Healthc Mater*, 2015, 4(13): 1915-1936.
- [44] MOHD JANI J, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities [J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014, 56: 1078-1113.
- [45] ZENG Zhi, OLIVEIRA J P, AO S S, et al. Fabrication and characterization of a novel bionic manipulator using a laser processed NiTi shape memory alloy [J]. *Optics and Laser Technology*, 2020, 122: 105876.
- [46] HAGEMANN R, NOELKE C, RAU T, et al. Design, processing, and characterization of nickel titanium micro-actuators for medical implants[J]. *J Laser Appl*, 2015, 27(S2): S29203.
- [47] YABLOKOVA G, SPEIRS M, VAN HUMBEECK J, et al. Rheological behavior of beta-Ti and NiTi powders produced by atomization for SLM production of open porous orthopedic implants [J]. *Powder Technol*, 2015, 283: 199-209.
- [48] DADBAKHS S, SPEIRS M, KRUTH J P, et al. Influence of SLM on shape memory and compression behaviour of NiTi scaffolds [J]. *Cirp Ann-Manuf Techn*, 2015, 64(1): 209-212.
- [49] SHABALOVSKAYA S A. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys [J]. *Bio-Med Mater Eng*, 1996, 6(4): 267-289.
- [50] KUJALA S, RYHANEN J, DANILOV A, et al. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute [J]. *Biomaterials*, 2003, 24 (25): 4691-4697.
- [51] MA Chenglong, GU Dongdong, LIN Kaijie, et al. Selective laser melting additive manufacturing of cancer pagurus' s claw inspired bionic structures with high strength and toughness[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 469: 647-656.
- [52] 郑玉峰, 赵连城. 生物医用镍钛合金[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

Progress in the preparation of NiTi alloy by selective laser melting

REN Qianhong^{1,2}, CHEN Chaoyue¹, LU Zhanjun³, LIU Yi², LI Hua², SUO Xinkun⁴, SHUAI Sansan¹, HU Tao¹, LI Xia¹, WANG Jiang¹, REN Zhongming¹

1. *State Key Laboratory of Advanced Special Steel, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*; 2. *Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*; 3. *Digestive Department, Shanghai General Hospital, Shanghai 200080, China*; 4. *Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China*

Abstract: Nickel-titanium shape memory alloys are widely used in various fields, especially in the biomedical field, because of its good mechanical properties, biocompatibility, and corrosion resistance. At the same time, applications such as cardiovascular stents and bone implants have great demands on the structure and precision of the molded parts. Therefore, this paper reviews the preparation of NiTi alloy by metal 3D printing technology such as selective laser melting (SLM), and the influence of process parameters on the quality, microstructure, phase transition temperature, and mechanical properties of the drip molding. Some examples of the application of NiTi alloy prepared by 3D printing in the biomedical field are listed. Finally, the existing problems in SLM preparation of NiTi alloy were summarized, and the development trend of SLM preparation has prospected.

Key words: nickel-titanium alloy; shape memory alloy; 3D printing technology; selective laser melting