材料研究与应用　2024,18(1):62-71
Materials Research and Application

http://mra.ijournals.cn
Email:clyjyyy@gdinm.com

DOI:10.20038/j.cnki.mra.2024.000108

激光选区熔化技术制备NiTi合金的研究进展与应用

汪良,张亮,吴文恒*
(上海材料研究所上海3D打印材料工程技术研究中心,上海 200437)

摘要: NiTi合金作为一种典型的形状记忆合金,除了具有独特的形状记忆效应,还拥有优异的超弹性、生物相容性和力学性能,广泛应用于医学、机械、微电子等领域。然而,由于该合金延展性过高、加工硬化、低热导等问题,传统的切削方法加工工艺复杂、成本高,限制了其工程化应用。增材制造技术(Additive manufacturing, AM)又称3D打印技术,以其独特的一体化成形的技术优势,有效地改善了传统加工方法存在的问题。对此,国内外学者对激光选区熔化(SLM)3D打印镍钛合金成形工艺进行了大量研究,并取得了丰硕成果。综述了近年来选区激光熔化镍钛的研究进展,简述了选区激光熔化和热处理工艺与镍钛合金的相变温度、组织结构、力学性能等映射关系,着重分析了SLM工艺参数对镍钛合金超弹性的影响规律,揭示了其影响机制,介绍了激光选区熔化镍钛合金的在医学领域的应用,并对未来NiTi合金的增材制造技术的发展提出了展望。

关键词: NiTi合金;形状记忆合金;增材制造;激光选区熔化;微观组织;相变温度;超弹性;研究进展
中图分类号:TU51　　**文献标志码:** A　　**文章编号:**1673-9981(2024)01-0062-10

引文格式:汪良,张亮,吴文恒. 激光选区熔化技术制备NiTi合金的研究进展与应用[J]. 材料研究与应用,2024,18(1):62-71.
WANG Liang,ZHANG Liang,WU Wengheng. Research Progress and Application of Laser Selective Melting Technology for Preparing NiTi Alloys[J]. Materials Research and Application,2024,18(1):62-71.

0　引言

近些年来,各种形状记忆合金(Shape Memory Alloys,SMA)得到了外界的关注并引起了学者广泛地研究。形状记忆合金是指材料在一定条件下适当变形后,在某一个温度范围下发生宏观变形,在另一个温度范围又能恢复原来宏观形状的特殊金属材料,如NiTi基、Cu基、Fe基合金在内的形状记忆合金较为成熟且性能也比较优异。其中,NiTi合金作为一种优异的形状记忆合金,其不仅具有良好的形状记忆效应和超弹性效应,还具有优异的生物相容性和耐腐蚀性,十分适合制备医疗植入器械[1]。在A_s温度以下时,对NiTi合金加上一定的载荷会产生塑性变形,而在载荷去除后随着温度上升至A_s温度以上,合金会逐渐恢复成原始形状,而这种独特的力学性质称为形状记忆效应。由于NiTi合金在A_s温度以下会发生奥氏体向马氏体的转变,而马氏体相在这一过程中不会发生宏观变形,对其施加外力使之发生宏观变形后马氏体会变成位向单一的马氏体,在温度升到A_s以上时会发生马氏体向奥氏体的转变,此时合金的形状开始慢慢的恢复,最终全部恢复完成。因此,NiTi合金在医疗、航空航天、微电子、机械等领域中具有广泛地应用。然而,传统加工方式在加工形状复杂的构件时需要进行繁琐的模具设计与加工,并且面临着成分不均匀、加工效率低等问题[2],这就导致用传统的加工方法很难加工出符合实际生产规格的NiTi合金,而增材制造技术的普及大大地改善了这一问题。

增材制造技术(Additive Manufacturing,AM)也就是常说的3D打印技术,可以对复杂的形状结构进行可控的一体化打印成形,因此可以大幅地提高材料利用率,将复杂的三维材料通过CAD软件来转化为二维切片进行层层打印加工,最终制备出所需的工件,因此使用该技术可以加工出传统方法难以加工的复杂形状材料。增材制造技术按照热源可以分为激光增材制造、电子束增材制造和电弧增材制造技术,其中激光增材制造技术又按照粉末送给方式分为铺粉和送粉两种类型[3],而选择性激光熔化技术属于铺粉送给方式。

对于金属材料来说,增材制造技术的普及和应用是十分必要的,常用的金属增材制造技术包括激光选区熔化(Selective Laser Melting,SLM)、电子束熔化(Electron Beam Melting,EBM)和激光熔覆沉

收稿日期:2023-06-12
基金项目:上海市优秀学术/技术带头人计划项目(22XD1430900)
作者简介:汪良,硕士研究生,研究方向为增材制造镍钛合金。E-mail:1053163523@qq.com。
通信作者:吴文恒,硕士研究生,研究方向为增材制造。E-mail:wwhwwh2004@126.com。

积技术(Laser Engineered Shaping,LENS),其中SLM技术的加工尺寸比较小、加工的精度也比较高,并且光斑尺寸也最小,这就导致SLM技术的成形精度高,与NiTi合金生产所需的高精度要求恰好匹配。因此,研究如何合理调控SLM成形工艺制备出符合条件的NiTi形状记忆合金,这是十分急需也十分必要的。

为了普及SLM技术在NiTi合金生产中的应用,已经有很多研究人员进行积极地研究,也取得了很大地进展,但仍有诸多关键问题尚未解决。(1)SLM成形材料的性能难以控制,受到扫描速度和激光功率等因素的影响,使成形材料的晶粒形貌特征及相组成等不稳定,最终会影响材料的相变温度和力学性能;(2)合金中Ni成分的含量难以有效调控,由于NiTi合金中Ti沸点是3 287 ℃,而Ni沸点仅为2 913 ℃,这就导致了Ni在生产过程中会更容易被烧损,从而显著地影响NiTi合金的相变温度及力学性能,甚至对产品的性能会产生很大影响。因此,在NiTi合金生产过程中如何控制好SLM工艺参数是关键的问题。如果所使用的SLM工艺参数不适宜,会产生裂纹、翘曲、孔洞等缺陷,对生产出的工件力学性能产生极大的影响,最终甚至会影响到工件的使用性能[4]。本文对SLM工艺参数对NiTi合金性能的影响规律进行了总结,为后续的研究做出铺垫。

1 SLM技术简介

SLM技术主要是利用高能量激光束,根据CAD分层后的二维数据来选择性地融化粉末,通过逐层铺粉、分层熔化凝固的方式成形样品。SLM技术是制备NiTi合金零件最常用的增材制造技术,通过该技术在无需任何热处理工艺的情况下,试样就可以表现出很好的超弹性及形状记忆效应等力学性能[5-6]。SLM技术是金属增材制造中很常用的一种增材制造工艺,该技术以高强度激光为能量源,将激光光斑集中于极微小的范围内,按照三维切片模型中规划的路径在金属粉末层中进行逐层扫描,在设置好各种激光工艺参数后,最终得到所需要形状的金属零件[7]。对于形状较为复杂的零件,需要在零件中设计一些支撑以防止打印过程中零件发生形变。图1为SLM原理示意图[8]。

SLM生产过程是一个极为复杂与精细的过程,多数情况下都会伴随着很多的物理和化学反应的发生,在SLM成形的过程中,如激光功率、扫描速度、扫描间距、扫描厚度在内的众多工艺参数,均会对NiTi合金的性能产生影响[8-9]。在SLM工艺生产过程中会形成很多的熔道和熔池,其中热传递和热对流都是很复杂的,而由于晶体生长的方向往往是散热方向相反方向,因此这些热力学参数都会影响到

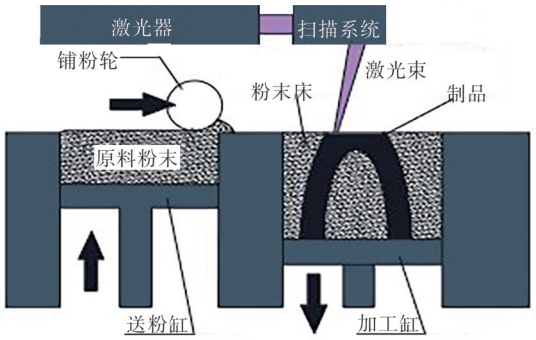


图1 SLM原理图

Figure 1 SLM schematic diagram

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、铺粉厚度均有关系。能量密度用公式$E=P/vht$表述,式中E为能量密度($J\cdot mm^{-3}$)、P为激光功率(W)、v为扫描速度($mm\cdot s^{-1}$)、h及t分别为扫描间距和层厚(mm)。

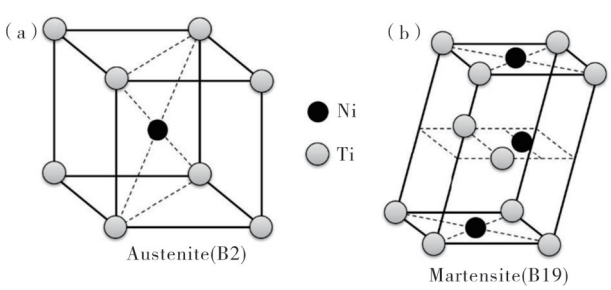
目前,在SLM成形NiTi合金的过程中还存在着很多的问题,不合适的SLM工艺参数往往会导致合金翘曲、孔洞、裂纹等,而这些问题不仅会影响材料的形貌特征、组织结构及相变温度,最终还会影响材料的力学性能,以及影响NiTi的超弹性和形状记忆效应[10-11],因此对现有SLM成形镍钛合金工艺进行总结,旨在为后续研究奠定基础。

2 SLM工艺研究进展

2.1 SLM参数对相变温度的影响

NiTi合金具有形状记忆效应和超弹性的独特力学性能,而这两种特征与其独特的相组成结构是密切相关的。NiTi合金主要有3种相组成,分别是B19马氏体相、B2奥氏体相及中间相R相。NiTi合金中B19相是单斜结构,而B2相是体心立方结构,二者相互转变是导致NiTi合金独特力学性能的主要原因。图2为NiTi合金晶体结构示意图[12]。

图3为典型的NiTi合金压缩-应力应变曲线[13]。阶段1表示的是相变温度在A_f以上时,向NiTi合金



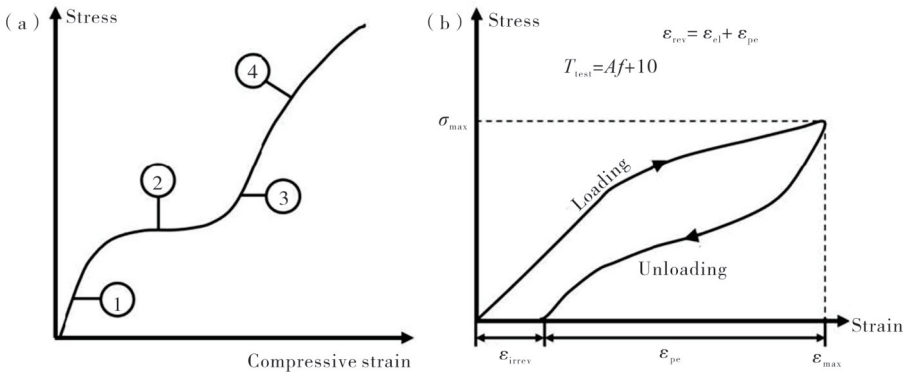
(a)—B2相;(b)—B19相。

(a)—B2 phase; (b)—Phase B19.

图2 晶体结构示意图

Figure 2 Schematic diagram of crystal structure

不断地施加载荷，此时处于奥氏体的弹性变形阶段，遵循胡克定律；当施加的载荷逐渐达到促进马氏体向奥氏体改变时进入阶段2，此时马氏体相在外加载荷的作用下逐渐转变，随着外加应力的增大奥氏体全部转变为去马氏体；进入阶段3，马氏体在外力的作用下逐渐发生弹性变形；进入阶段4，马氏体开始发生塑形变形，最终断裂。而超弹性表征的最大应力大多数在第三阶段，这样可以保证合金可以恢复形变。NiTi合金在降温时会发生相变，一般在固溶处理的情况下只发生一步相变，即B2相直接转变为B19相。然而，由于内应力场的存在往往会诱发NiTi合金的二步相变，即首先B2相转变为R相，然后再转变为B19相。因此，对NiTi合金的相转变温度进行合理的调控，这是非常重要的，这决定了NiTi合金的使用场合，一般使差式扫描量热技术（DSC）来测量。在SLM制备NiTi合金的过程中，研究人员们通过改变与能量密度有关的参数（如扫描速度、扫描间隙、激光功率等参数）来调节样品的相变温度。



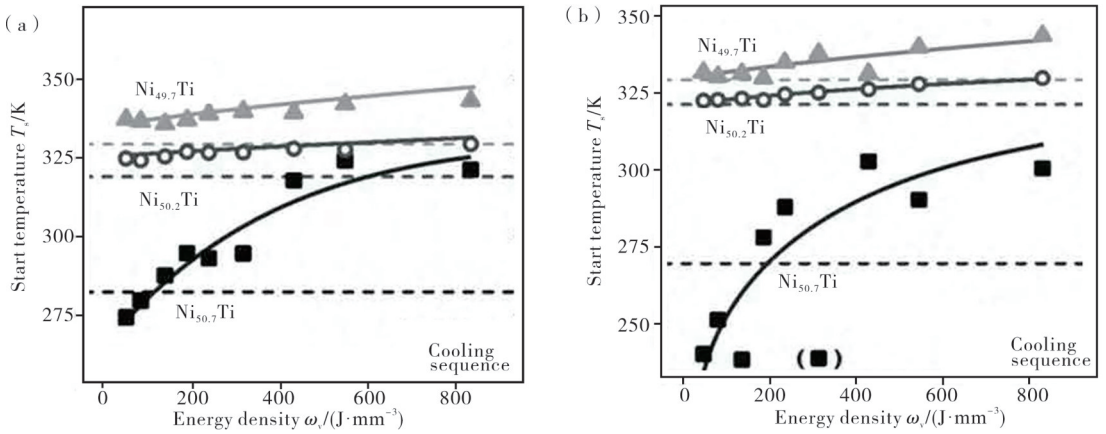
(a)—压缩曲线；(b)—超弹性机理图。

(a)—compression curve; (b)—hyperelastic mechanism diagram.

图3 NiTi合金应力-应变曲线

Figure 3 Stress-strain curve of NiTi alloy

不同的SLM工艺参数，会使得NiTi合金的相变温度发生很显著的变化。Haberland等[14]对3种不同镍钛比的NiTi合金进行加工并发现，随着能量密度的提高，3种不同镍钛比例的合金相变温度均会提高，其中$Ni_{50.7}Ti_{49.3}$的合金样品影响会更大（见图4）。通过控制变量的方法可以发现，扫描速度对NiTi合金相变温度有着很大的影响。Therese等[15]使用了4种不同的能量密度对$Ni_{51}Ti_{49}$进行成形发现，能量密度对NiTi合金的相变温度影响极大，其中A_s从－25 ℃变化为50 ℃，其余的相变温度也有着很大的变化。Moghaddam等[16]采用控制变量的方法（控制激光功率、扫描速度等变量），只改变扫描间距来进行增材制造，发现随着扫描速度的减小，SLM成形的NiTi合金的相变温度逐渐升高。



(a)—冷却过程；(b)—加热过程。

(a)—cooling process; (b)—heating process.

图4 相变温度随能量密度的升高而上升

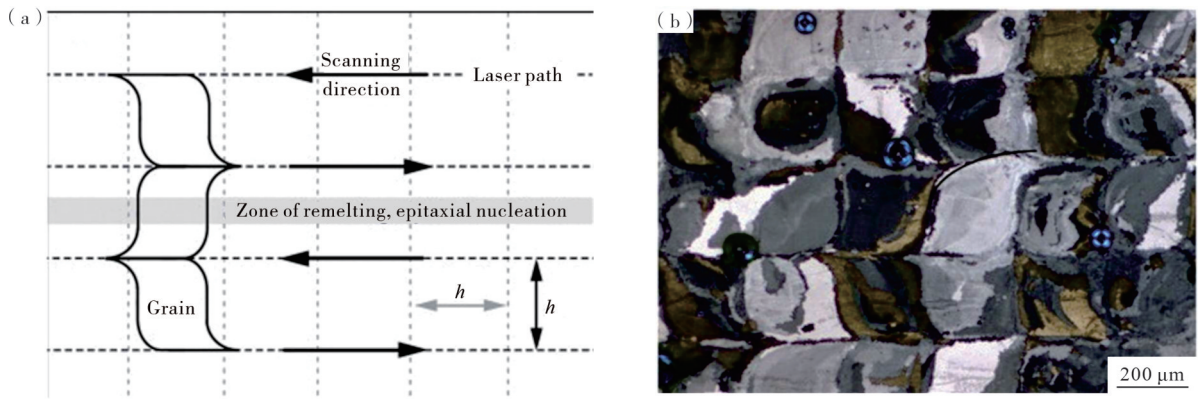
Figure 4 Phase transition temperature increases with the increase of energy density

综上所述可知,在SLM成形NiTi合金的过程中,其相变温度的变化并不只是受到某一激光工艺参数的影响,而是由多个激光工艺参数共同控制决定的。一般情况下,在控制其他变量不变的情况下,NiTi合金的相变温度与激光功率P成正比,与扫描速度v、扫描间隙t、层厚h成反比,这是因为Ni的沸点远低于Ti,较高的能量密度会导致Ni元素的烧损,进而影响Ni/Ti原子比,最终影响到合金的相变温度。

2.2 SLM参数对显微组织的影响

晶体的显微结构包括晶粒取向和晶粒大小,两者均是影响材料性能的重要因素。晶体生长的方向是沿着温度梯度为负的方向,在SLM工艺条件下晶粒经过多次扫描,其晶粒取向必会受到激光移动的影响。同时,冷却速度的不同也会得到不同的晶粒尺寸,从而影响织构的择优取向[4]。在不同的扫描速度下,可以明显的观察到晶粒显微结构的变化。文献[6,16]选用激光功率60 W、扫描速度300—480 mm·s^{-1}后发现:随着扫描速度的增加,B2相增加而B19相减少,同时位错密度会逐渐减小;随着激光能量密度的逐渐增加,晶粒中的<001>和<111>的织构明显增强。在SLM成形过程中,由于激光斑点总是在最上层,其成形的方向是从基板垂直向上,这就导致了<001>织构大量产生。文献[17-18]也在实验中发现,NiTi合金的晶粒大部分沿着<001>的方向即垂直于基板的方向进行生长,这是由于垂直于基板方向是温度梯度最大的方向。

扫描速度的大小也会直接影响到晶体冷却速度的大小,因而影响晶体的尺寸大小。文献[19]指出控制激光功率为80 W,使用不同扫描速度制备了4种样品,发现扫描速度在较小的范围内时,其对晶体尺寸的大小影响不大,而如果扫描速度变化很大时,晶体的尺寸会随着扫描速度的增加而逐渐减小。Raiyan等[20]观察了平行于基板方向上的晶粒形貌,发现晶体呈现独特的S形,而整体的晶界呈现棋盘状(见图5),这是由于SLM工艺的多次扫描,造成晶体反复出现熔化再结晶过程造成的。很多学者[16, 21]也发现了这一现象,SLM成形NiTi合金的显微结构主要受到温度梯度和冷却速率的影响。因此,通过调控使这参数在合理的范围内,来得到所需的NiTi合金组织[4]。



(a)—S形晶粒形成示意图;(b)—S形状晶粒的光学显微照片。

(a)—schematic diagram of S-shaped grain formation; (b)—optical micrographs of S-shaped grains.

图5 SLM制备的NiTi合金晶粒的形貌

Figure 5 NiTi grain morphology prepared by SLM

2.3 SLM参数对致密度的影响

对于SLM技术制备的金属构件来说,影响其成形质量的主要因素分别是表面粗糙度和致密度,前者决定了成形工件的表面质量,而后者则对工件力学性能的影响很大[22-24]。对于SLM制备高质量的NiTi合金,很多研究者已经做了大量的工作,其中高致密度是生产所需工件必不可少的前提。

在SLM成形过程中,采用不同的激光功率对成形工件的致密度有很大的影响。整体来看,在其他因素不变的情况下随着激光功率的增加,镍钛合金的致密度逐渐减小。于静雅[25]研究发现,在其他变量不变的情况下,当激光功率为80 W时合金的致密度达到最高值的98.99%,而当激光功率为160 W时致密度最小为96.93%。扫描速度对镍钛合金致密度的影响有所不同,随着扫描速度的提升镍钛合金的致密度先是很大幅度的增加。对扫描间隙的研究中发现,其对合金致密度的影响有限,影响幅度不大。

NiTi合金的致密度并非受单一工艺参数影响,而是受到多种SLM工艺参数的影响,即能量密度的影响。文献[13]的研究结果表明,只有在激光能量

密度至少达到200 J·mm^{-3}时才能得到致密度符合最基本生产要求的NiTi合金。在能量密度相同的情况下,不同组合的激光参数对NiTi合金的致密度也有着很大的影响。Saedi[26]等在SLM的NiTi合金实验中,基于体能量密度55.5 J·mm^{-3}设置了3组不同激光参数组合,结果表明:在P=200 W、v=1 000 mm·s^{-1}和P=100 W、v=500 mm·s^{-1}的条件下,所制备的2个试样的横截面都有较大的不规则孔洞;而在P=250 W、v=1 250 mm·s^{-1}的条件下,所制备的试样没有发现明显的孔洞或者其他缺陷。综上所述,SLM方法制备NiTi合金时,扫描速度对其显微组织的影响最大,然而扫描速度并不是唯一决定性因素,在实际生产过程中要结合多个参数,找到最优的组合才能得到致密度优异的构件,减少构件中的缺陷。

2.4 SLM参数对力学性能的影响

NiTi合金作为一种形状记忆合金,具有超弹性和形状记忆效应的独特力学性质[26]。通过激光选区熔化制备镍钛形状记忆合金时,最具挑战性的任务之一是生产具有良好功能和力学性能的镍钛合金零件。如何生产出力学性能优异的NiTi合金,是目前阻碍SLM制造NiTi零件实际应用的主要问题[24]。由于NiTi合金具有良好的超弹性,可以在较高的应变卸载后恢复初始的形状[27]。为了研究SLM激光工艺参数对NiTi合金力学性能的影响,很多学者[28]根据激光工艺参数对NiTi合金的相变温度及显微组织的影响规律,分析设计了不同的SLM激光工艺参数。

2.4.1 SLM参数对拉伸性能的影响

对于NiTi合金来说,拉伸性能是衡量其力学性能的重要指标,而在SLM成形NiTi合金的过程中,其拉伸性能受到多种激光工艺参数的影响,往往不同的扫描相位角度制备出的NiTi合金也会具备不同的拉伸性能。文献[29-31]采用67°的扫描相位角来制备$Ni_{50.4}Ti_{49.6}$,并对其进行拉伸断裂测试并发现:在应力700 MPa下其形变量可达到15.6%;当扫描相位角为90°时,其形变率远低于预期。这是由于激光扫描路径的角度差,形成了柱状晶组织,这些组织会沿着折线方向生长,从而改变了材料断裂失效方式,最终实现拉伸性能的提高[32]。同样,其余激光工艺参数(如激光功率、激光扫描速度、激光扫描间隙等)也会直接影响到成形试样的拉伸性能。于静雅[25]对60—200 W激光功率制备的NiTi合金试样的应力-应变曲线进行分析并发现:除了激光功率60 W的试样之外,其余的试样均表现出良好的拉伸性能;当单独改变激光扫描速度为400—1 200 mm·s^{-1}及单独改变扫描间隙从40—110um的时,所有试样均有良好的拉伸性能且延伸率均超过10%,表明SLM制备的NiTi合金具备很好的拉伸性能,并且具有良好的可重复性。激光工艺参数对NiTi合金的拉伸性能影响十分有限,在合理的参数范围内样品均可以表现出很好的力学性能。改变激光扫描路径可以很好地提升样品的力学性能,扫描相位角为67°所制备样品的拉伸性能比90°的样品要更好。

2.4.2 SLM参数对超弹性的影响

超弹性是NiTi合金的实际应用中十分重要的性质,当相变温度在A_f温度以上时在应力诱导下马氏体转变为奥氏体,而不同的SLM激光工艺会显著影响NiTi合金的相变温度,从而会影响NiTi合金的超弹性[33]。

NiTi合金的形变恢复率是指NiTi合金在超出奥氏体弹性极限下加载,在卸除外部载荷后能够恢复的比例,是衡量其超弹性重要的指标。Farbere[34]等在研究中发现,在控制其他变量不变的情况下,SLM成形NiTi合金的样品的形状恢复率随着激光扫描速度的增大而逐渐提高,随着激光功率的减小而逐渐增加,而对于其具体原因还需要进一步研究。扫描速度对NiTi合金的相变驱动力有一定的影响,会影响其应变恢复速率,最终直接影响NiTi合金的超弹性。Moghaddam[16]研究发现,随着扫描速度的提高试样的超弹性会得到提高,这是由于在低扫描速度下产生的B19′/B19′界面的驱动力要小于高速扫描下产生的B2/B19′界面的驱动力,从而在高速扫描下会产生更多B2相,B2相含量的增加会使样品在室温下表现出较好的应变恢复率。

由于SLM激光工艺受到多个变量的影响,很多学者使用了不同的激光工艺组合来制备NiTi合金,制备出了超弹性性能优异的样品。Dadbakhsh[36]研究发现,当P=250 W、v=1 100 mm·s^{-1}、h=60 μm、t=30 μm时,制备出的NiTi合金在3%形变时恢复率可达100%,在9%形变时其恢复率可达95%。Frenzel[37]等的研究成果表明,使用合适的激光工艺参数(P=77 W、v=200 mm·s^{-1}、h=120 μm、t=50 μm),制备出的NiTi合金在600 MPa的压力下压缩15次,每次的恢复率都接近95%。Saedi[26]对所制备的NiTi合金(P=100 W、v=125 mm·s^{-1}、h=120 μm、t=30 μm)进行测试发现:在应力800 MPa时产生了6.02%的形变,其形变恢复率可达98.2%,经过10次循环后仍有89%;随后,在应力1 000 MPa时产生了9.55%的形变,恢复率仅为32.9%。SLM工艺参数对NiTi合金的超弹性影响,主要是影响了NiTi合金的相变温度,导致其M_s温度发现变化,从而改变了马氏体相变的条件,最终影响了样品的超弹性

性能。

3 热处理工艺对SLM-NiTi合金性能的影响

热处理工艺是金属材料生产过程中必不可少的工艺之一,通过调控加热、保温和冷却时间,可以实现不同类型的热处理工艺,从而得到所需的组织,最终得以实现所需的性能。Rene-Patrock[37]等对NiTi合金进行退火热处理并发现,NiTi合金的力学性能及显微组织结构受到退火温度的影响,在再结晶温度(600 ℃)以上进行退火热处理,可以显著提升合金的力学性能。对于SLM-NiTi合金来说,由于在激光成形的过程中不可避免的会产生热应力而导致工件出现组织缺陷,因此对SLM-NiTi合金进行适当的热处理操作就显得尤为重要。后续热处理是调控SLM-NiTi合金微观结构和功能特性的重要途径,对合金进行固溶和特定温度的时效处理时,可以发现纳米沉积相的形成,而在其周围会形成一定的应力场,从而对SLM-NiTi合金的超弹性产生一定的影响。同时,热处理可以均匀成分、消除偏析,大大地提高合金的性能。

3.1 热处理对相变温度的影响

对于SLM-NiTi合金来说,固溶和时效处理是最常见的处理方式。固溶处理主要对NiTi合金中富Ni区的影响比较大[38],通过固溶处理可以有效地均匀合金组织的成分,另外还可以消除一定的残余应力[13, 39]。然而,固溶处理的效果往往不是很明显,对于成分均匀度太差的试样来说,往往使用固溶处理达不到很明显的效果[40]。对于时效处理来说,一般情况下当时效温度不变时,随着失效时间的延长Ni原子的比例会显著减小,导致Ni/Ti原子比下降,从而导致相变温度下降[41]。Therese[15]等采用800 ℃、保温25 min的方法对SLM-NiTi合金进行时效热处理,发现经过热处理后SLM-NiTi合金的相变温度有明显地降低。

由于相变温度的不同及不同成分的材料析出物不同,实际上可能会出现相变温度上升的情况。文世峰[42]等对$NI_{55.5}Ti_{44.5}$的SLM-NiTi合金进行时效热处理并发现,在300—700 ℃下对合金进行热处理,NiTi合金的马氏体和奥氏体转变温度呈现先上升后下降的变化趋势。Saedi[43]等对$Ni_{50.8}Ti_{49.2}$的SLM-NiTi合金样品进行固溶-时效处理,发现相变温度随着时效时间的延长而逐渐升高。在较低温度下时效,由于Ni元素的沸点较低挥发较为严重,导致了Ni/Ti原子比下降,最终导致合金相变温度的上升;在较高温度下时效,会导致相变析出物的成分被破坏,导致其连续性变差,使分布的均匀性被破坏,最终导致相变温度下降。

3.2 热处理对超弹性的影响

由于热处理工艺会显著影响NiTi合金的相变行为,从而影响到NiTi合金的相变温度,因此对NiTi合金的超弹性也会有一定的影响,合理的热处理工艺可以很好地改善样品的超弹性。Saedi[44]等研究发现:经过固溶热处理的样品,其超弹性可以得到很好地改善,甚至可以实现完全可逆的超弹性;经固溶处理的样品内部出现了强度较高的织构,这些织构的存在影响力马氏体相变,从而导致材料的超弹性有所提升。Haberland[45]等通过实验也验证了这一现象,经过时效处理可以显著提升样品的超弹性。Shahmir[46]等对样品加热到A_f+10 ℃时进行时效处理,发现时效处理对样品的力学性能尤其是超弹性性能有着明显的提升。Hamilton[47]等认为:在热处理过程中产生出一系列的析出物,而这些析出物会产生应变场,导致一些成分的取向发生了改变,最终对试样的超弹性产生了影响;这些析出物不仅与热处理的工艺有关,还受到试样加工时的空间位置的影响。

总的来说,通过固溶和时效热处理的方法可以在样品的晶界处生成富镍的析出物,从而起到颗粒增强的作用,使样品的强度和韧性得到提升,同时可以很好地改善样品的超弹性,提升样品的使用性能,而对于不同成分的样品则需要设计不同的热处理方案。

4 增材制造NiTi合金的应用

NiTi形状记忆合金因良好的生物相容性及独特的力学性能特性,被广泛应用于生物医学领域中[48-49],并且在1989年NiTi合金医疗器械获得美国食品和药物管理局(FDA)认证[50]。NiTi合金的产品涉及牙科、骨科、心血管科等多个领域。在医疗领域,NiTi合金主要应用在对精度和尺寸有很高要求的医用支架、固定器、矫正器等方面[51],,而传统加工方法难以实现,此时SLM工艺的独特优势便体现了出来[33]。

在牙科方面,文献[39,52-53]等通过SLM制备了口腔颌面修复的植入体,这种植入体受益于优异的生物相容性,不但在人体中没有明显的排斥反应,而且可以很好的调节尺寸,可以满足不同场合的需要,实现大部分患者的需求。在骨科方面,NiTi锯齿臂环抱内固定器,通过利用NiTi合金的形状记忆效应可以将断骨完美的固定住[54],这样使得二次受伤的风险降低,并且可以很好地促进断骨重生[55-57]。利用NiTi合金的形状记忆效应还能矫正脊柱侧弯。图6为利用NiTi形状记忆合金棒矫正脊柱侧弯前后的对比照片[58]。

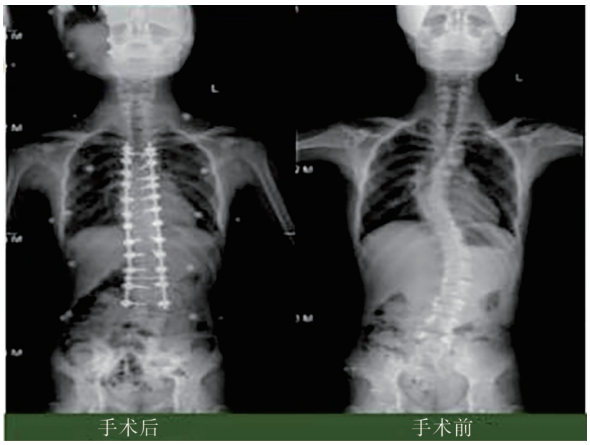
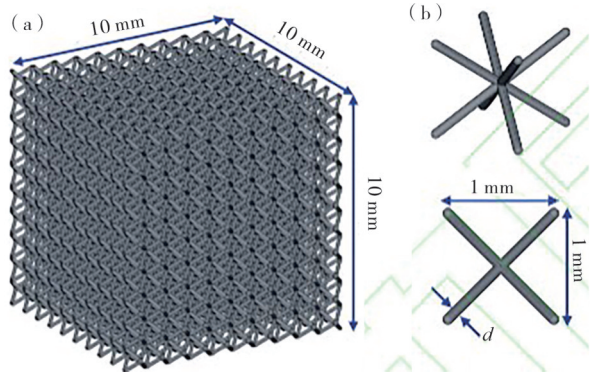


图6 NiTi合金产品进行脊柱侧弯纠正

Figure 6 Scoliosis correction of NiTi alloy products

目前,医用NiTi合金医疗器械主要是以环抱器和聚髌器为主,这些器械往往由丝、板、管等中间制品加工而成[59]。近年来,随着增材技术的迅速发展,一些具备复杂微观结构的新型骨骼植入体开始进入人们视线,这些植入体往往是点阵多孔结构,具备优异的力学性能,符合医用需求[60]。图7为NiTi合金植入体支架。在心血管科方面[61-62],SLM-NiTi血管支架体现出显著的优势。传统的颅内血管往往力学性能较差,容易产生弯曲现象,造成血管破裂的严重后果[63]。而NiTi合金支架优异的超弹性和柔顺性,其可存放于鞘管内,输送到病变部位恢复原形形成支撑[64-65]。因此,NiTi合金血管支架具有很好的发展前景[66-67]。图8为NiTi合金血管支架示意图。



(a)—BCC结构支架整体模型;(b)—BCC点阵单元特征。

(a)—BCC structural support overall model; (b)—BCC lattice unit features.

图7 NiTi合金支架结构特征

Figure 7 Structural characteristics of NiTi alloy bracket

总的来说,由于增材制造NiTi构件普及时间较晚,与传统方式制备的NiTi合金相比,其在力学性能上还存在一定差距,另外如何控制SLM工艺生产成本也是亟需解决的问题。因此,与传统方法加工

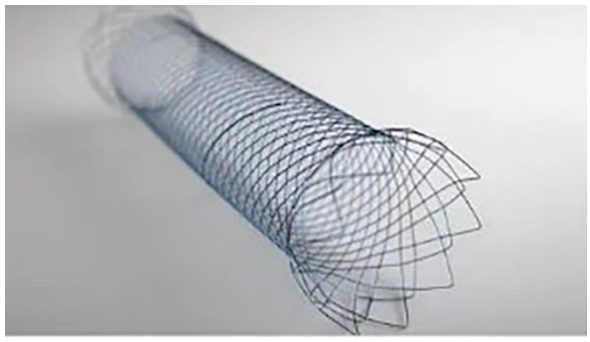


图8 NiTi合金血管支架示意图

Figure 8 NiTi alloy vascular stent diagram

NiTi构件相比,SLM制备的NiTi合金的实际应用相对较少。

5 结语

本文总结了SLM制备NiTi合金的一些研究进展,其中包括工艺参数等研究和实用性研究。LM成形的NiTi合金,其相变温度与激光能量密度成正比。SLM成形的NiTi合金具有棋盘状的晶界和S形的晶粒,扫描速度会影响其晶粒尺寸。热处理和激光工艺参数,显著影响NiTi合金的力学性能。

由于NiTi合金独特的性质(包括优异的生物相容性和形状记忆效应以及超弹性)十分适用于人体医学材料领域,然而如何制备出成分均匀、性能优异、符合实际生产需求的NiTi合金是很多学者在极力探索的问题。传统的加工方法难以制备尺寸精细、精度良好的NiTi合金,而SLM技术可以很好地制备出精度等级高、尺寸精细的NiTi合金。但是,SLM成形过程中难免会存在问题,如Ni的熔点低导致Ni烧毁而降低Ni的含量,致密度依然有待提高,以及如何提高生产效率。为了解决这些问题,设计出符合条件的SLM工艺参数尤为重要,只有这样才能真正地提高SLM成形NiTi合金的效率,做到工业化大批量的生产,从而使NiTi合金在各个领域中普及起来,改变人们的生活。

在未来的SLM成形NiTi合金的研究过程中,学者们还应该将重点放在成形工艺参数的设计方面,针对SLM-NiTi合金在不同参数下的性能规律的研究,实现SLM-NiTi合金的工业级大批量制备。对于SLM-NiTi合金的应用方面,主要还是集中在医疗领域及航空航天领域,要充分发挥NiTi合金独特的力学特性和生物学特性,按照不同的需求设计出不同的NiTi合金工件,最终要努力实现SLM制备NiTi合金的大规模应用。对于SLM-NiTi合金的未来展望方面,要结合其独特的形状记忆效应,开创性的进行4D打印方面的研究,即实现工件在空间和时间两个维度的可控性变化,充分发挥其形状记

忆效应的优势,真正制备出先进的智能材料。总之,SLM制备NiTi合金的过程任重而道远,有很大的发展空间。

参考文献:

[1] 朱雪洁,钟诗江,杨晓霞,等.NiTi基形状记忆合金弹热效应及其应用研究进展[J].材料工程,2021,49(3):1-13.

[2] NEERAJ S, JANGRA KAMAL K, RAJ T. Fabrication of NiTi alloy: A review[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2018, 232(3): 250-269.

[3] 王坤.NiTi形状记忆合金表面改性的探索与研究[D].广州:华南理工大学,2005.

[4] 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.

[5] XIEBIN W, KUSTOV S, VAN H 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): 211-221.

[6] ZEZHOU X, YUNTING G, YUTING L, et al. An extremely efficiency method to achieve stable superhydrophobicity on the surface of additive manufactured NiTi alloys: Ultrasonic fluorination [J]. Applied Surface Science, 2023, 612: 310-312.

[7] MOJTABA J, MOHAMMADI K, MOVAHHEDY MOHAMMAD R R, et al. SLM additive manufacturing of NiTi porous implants: A review of constitutive models, finite element simulations, manufacturing, heat treatment, mechanical, and biomedical studies [J]. Metals and Materials International,2020,21: 200-209.

[8] 徐汉权,陈泽鑫,路新,等.增材制造NiTi合金研究进展[J].粉末冶金技术,2022,40(2):159-171.

[9] 胡泽华,宋长辉,刘林青,等.镍钛合金激光选区熔化成形技术研究进展[J].中国激光,2020,47(12):104-115.

[10] TAO L, ZHIGANG W, WEI Z, et al. Quasilinear pseudoelasticity and small hysteresis in SLM-fabricated NiTi [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 933: 500-508.

[11] GUOLONG W, LIN L, MIN S, et al. Microstructural evolution and biological properties of PEO coating on SLM-prepared NiTi alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2023, 452: 100-108.

[12] CHAO Y, HAIZHOU L, HONGWEI M, et al. Research and development in NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59(1): 55-74.

[13] 余春风.激光选区熔化NiTi形状记忆合金成形工艺优化及性能研究[D].广州:广东工业大学,2020.

[14] 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): 311-321.

[15] THERESE B, RALF S, BERT M, et al. Tailoring selective laser melting process parameters for NiTi implants [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(12): 2519-2524.

[16] 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, 2019(9): 20-31.

[17] 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.

[18] SOHEIL S, ALI SADI T, ANDANI MOHSEN 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.

[19] SOHEIL 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] RAIYAN S, DAVID S, BING Z, 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.

[21] THERESE B, BERT M, MICHAEL S, et al. Microstructure of selective laser melted nickel-titanium [J]. Materials Characterization, 2014, 94:189-202.

[22] SHAYESTEH MOGHADDAM N, SAYED EHSAN S, AMIRHESAM 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.

[23] 赵兴科.镍钛记忆合金增材制造技术研究进展及其在航空领域的应用前景[J].航空制造技术,2016(12):34-41.

[24] SHAHADAT H, ALIN A, WAEL Z. Imperfections formation in thin layers of NiTi triply periodic minimal surface lattices fabricated using laser powder bed fusion [J]. Materials, 2022, 15(22) : 30-41.

[25] 于静雅.激光选区熔化NiTi形状记忆合金[D].青岛:山东大学,2020.

[26] SAEDI S, SHAYESTEH MOGHADDAM N, AMIRHESAM 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.
[27] NIGITO E, DIEMER F, HUSSON S, et al. Microstructure of NiTi superelastic alloy manufactured by selective laser melting[J]. Materials Letters, 2022, 324:80-89..
[28] HABIJAN T, HABERLAND C, MEIER H, et al. The biocompatibility of dense and porous Nickel-Titanium produced by selective laser melting [J]. Materials Science & Engineering C-materials for Biological Applications, 2013, 33(1): 419-426.
[29] AGNIESZKA C, BARTLOMIEJ ADAM W, ELZBIETA G, et al. Laser powder bed fusion (LPBF) of NiTi alloy using elemental powders: the influence of remelting on printability and microstructure [J]. Rapid Prototyping Journal, 2022, 28(10): 1845-1868.
[30] ZHIWEI X, ZHONGHAN L, ZHEN S, 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.
[31] 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]. Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2016, 674:125-134.
[32] BAGHERI A, MAHTABI M J, SHAMSAEI N. Fatigue behavior and cyclic deformation of additive manufactured NiTi[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 252:440-453.
[33] 赵蒙,张有智,王焕春,等.增材制造NiTi形状记忆合金的研究进展[J].金属加工(热加工), 2022(4): 1-11.
[34] FARBERE, ORLOV A, BORISOV E, et al. TiNi alloy lattice structures with negative poisson's ratio: Computer simulation and experimental results [J]. Metals, 2022, 12(9): 70-80.
[35] WANG X B, YU J Y, LIU J W, 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: 508-607.
[36] 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.
[37] 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.
[38] RENE-PATRICK VON M, STIEGLITZ T. The effects of annealing on mechanical, chemical, and physical properties and structural stability of parylene C [J]. Biomedical Microdevices, 2013, 15(5): 727-735.
[39] 文先哲,张旋.热处理工艺对NiTi形状记忆合金马氏体相变的影响[J].湖南有色金属, 1998(5): 21-24.
[40] WANG C, TAN X P, DU Z, et al. Additive manufacturing of NiTi shape memory alloys using pre-mixed powders [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 271:152-161.
[41] DUDEK K, GORYCZKA T, DULSKI M, et al. Functionalization of the implant surface made of niti shape memory alloy [J]. Materials, 2023, 16 (4) : 430-442.
[42] 文世峰,陈志桥,甘杰,等.热处理对激光选区熔化镍钛合金性能的影响[J].华中科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(12): 28-33.
[43] 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) : 409-420.
[44] SAEDI S, TURABI A S, ANDANI M T, et al. Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 686:1-10.
[45] HABERLAND C, MEIER H, FRENZEL J, et al. On the properties of NI-rich niti shape memory parts produced by selective laser melting[J]. Conference on Smart Materials,2012(2): 97-104.
[46] SHAHMIR H, NILI-AHMADABADI M, NAGHDI F. Superelastic behavior of aged and thermomechanical treated NiTi alloy at A (f) +10 degrees C [J]. Materials & Design, 2011, 32(1): 365-370.
[47] HAMILTON R F, BIMBER B A, PALMER T A. Correlating microstructure and superelasticity of directed energy deposition additive manufactured Ni-rich NiTi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 739:712-722.
[48] 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]. Materials Science and Engineering A—Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2016, 674:125-134.
[49] ES-SOUNI M, ES-SOUNI M, FISCHER-BRANDIES H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 381 (3): 557-567.
[50] HANG L, XINGJIANG L. Corrsion resistance and biocompatibility of FeMnSiCr shape memory alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007,

19(4): 293-295.
[51] JANI J M, LEARY M, SUBIC A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design, 2014, 56:1078-1113.
[52] DADBAKHSH S, SPEIRS M, VAN HUMBEECK J, et al. Laser additive manufacturing of bulk and porous shape-memory NiTi alloys: From processes to potential biomedical applications [J]. Mrs Bulletin, 2016, 41(10): 765-774.
[53] MANIKANDAN N, RAJESH P K, HARISH V. An analysis of the methods and materials for 4-dimensional printing[J]. Materials Today, 2021,34: 2167-2173.
[54] HUAIBO D, YUHUA C, SHUHAN L, et al. Research progress on the laser additive manufacturing technology of NiTi shape memory alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48 (12): 4119-4130.
[55] BIFFI C A, BASSANI P, FIOCCHI J, et al. Microstructural and mechanical response of NiTi lattice 3D structure produced by selective laser melting [J]. Metals, 2020, 10(6):120-129.
[56] 周毅,宋一民,栾瑞,等. 放射性镍钛合金内支架治疗晚期恶性胆管梗阻[J]. 中华肝胆外科杂志, 2003 (3): 32-35.
[57] 肖接承,华菲,朱江,等. 镍钛合金环抱器肋骨内固定在合并连枷胸的多发伤救治中的应用价值[J]. 中国急救医学, 2007(9): 806-808.
[58] 梁建辉,周星,彭品贤,等. 镍钛合金组合式人工食管替代食管的实验研究[J]. 中华外科杂志, 2006, (14): 952-955.
[59] 刘礼华,赵连城,杨恒,等. 镍钛形状记忆合金应用及产业化现状[J]. 新材料产业, 2002(8): 29-32.
[60] JOHN C W, MILLS A, GRANT K D, et al. Fracture fixation using shape-memory (ninitol) staples [J]. Orthopedic Clinics of North America, 2019, 50 (3): 367.
[61] 张博,高娜,席瑞等.增材制造NiTi合金支架组织性能研究[J].山东大学学报(医学版),2023,61(3):63-70.
[62] 孙晓宇,魏修亭,李志永,等. 电解抛光提高镍钛合金心血管支架表面性能[J]. 中国表面工程, 2021, 34 (1): 70-75.
[63] 黄朝霞. 镍钛合金心血管支架电解抛光工艺及生物兼容性研究[D]. 淄博:山东理工大学, 2020.
[64] 刘汉卿. 镍钛合金心血管支架电化学抛光工艺及表面性能研究[D]. 淄博:山东理工大学, 2021.
[65] 黄朝霞,李志永,柴明霞,等. 镍钛合金心血管支架电解抛光流场仿真及试验[J]. 有色金属工程, 2019, 9 (9): 56-61.
[66] 张晋烨. 镍钛合金心血管支架激光加工及表面性能分析[D]. 淄博:山东理工大学, 2019.
[67] 马嘉丽,于振华,朱明,等. 镍钛合金血管支架性能研究综述[J]. 金属功能材料, 2015, 22(2): 56-59.

Research Progress and Application of Laser Selective Melting Technology for Preparing NiTi Alloys

WANG Liang, ZHANG Liang, WU Wengheng*
(Shanghai Institute of Materials Shanghai 3D Printing Materials Engineering Technology Research Center, Shanghai 200437)

Abstract: NiTi alloy, as a typical shape memory alloy, exhibits excellent super elasticity, biocompatibility, and mechanical properties except for unique shape memory effects. It has been widely applied in fields of medicine, machinery, and microelectronics. However, traditional cutting methods face challenges such as complex processings and high costs due to the high ductility, work hardening, and low thermal conductivity of NiTi alloy, Additive Manufacturing (AM), also known as 3D printing technology, has a unique advantage in integrated shaping to effectively address these challenges. Consequently, significant researches have been conducted on the selective laser melting (SLM) process for nickel-titanium alloys, yielding fruitful achievements. This article provides an overview of recent advancements in the research on selective laser melting of nickel-titanium. It outlines the interrelationships between SLM process parameters, heat treatment processes, and the phase transition temperature, microstructure, and mechanical properties of nickel-titanium alloys. The focus is placed on analyzing how SLM process parameters influence the superelasticity of nickel-titanium alloys while uncovering the underlying mechanisms. Furthermore, the medical applications of SLM-NiTi alloys are discussed. Finally, an outlook on the future development of additive manufacturing technology for NiTi alloys are presented.

Keywords: NiTi alloy; shape memory alloy; additive manufacturing; selective laser melting; microstructure; phase transition temperature; super elasticity; research progress

(学术编辑:李艳辉)