DOI: 10.3901/JME.2020.15.001

4D 打印——智能构件的增材制造技术*

史玉升¹ 伍宏志¹ 闫春泽¹ 杨潇¹ 陈道兵¹ 张策¹
苏彬¹ 宋波¹ 李中伟¹ 庞盛永¹ 文世峰¹
梁波² 赵清亮³ 贺健康⁴ 张述泉⁵ 温银堂²

- (1. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074;
2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室 秦皇岛 066004;
3. 哈尔滨工业大学机电工程学院 哈尔滨 150001;
4. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710049;
5. 北京航空航天大学大型金属构件增材制造技术国家工程实验室 北京 100191)

摘要: 4D 打印技术自 2013 年提出以来就引起了学术和工业界的广泛关注,它属于智能构件的增材制造技术,是在材料、机械、力学、信息等学科高度交叉融合基础上产生的颠覆性制造技术。讨论了 4D 打印的概念与内涵;介绍了 4D 打印在航空航天、汽车、生物医疗和软体机器人等领域的应用前景;阐述了 4D 打印在智能构件设计、模拟仿真、数据处理与工艺规划、材料、成形工艺与装备和智能构件的功能评测等方面的发展现状以及目前存在的一些问题;提出了关于 4D 打印的研究思考,最后指出了 4D 打印的未来研究方向和研究重点。

关键词: 4D 打印;增材制造;智能构件

中图分类号: TF124

Four-dimensional Printing —— the Additive Manufacturing Technology of Intelligent Components

SHI Yusheng¹ WU Hongzhi¹ YAN Chunze¹ YANG Xiao¹ CHEN Daobing¹ ZHANG Ce¹
SU Bin¹ SONG Bo¹ LI Zhongwei¹ PANG Shengyong¹ WEN Shifeng¹
LIANG Bo² ZHAO Qingliang³ HE Jiankang⁴ ZHANG Shuquan⁵ WEN Yintang²

- (1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die& Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074;
2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004;
3. School of Mechatronic Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001;
4. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;
5. National Engineering Laboratory of Additive Manufacturing for Large Metallic Components, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract: 4D printing technology has aroused widespread attention in the academic and industrial communities since its conceptualization in 2013. It is an additive manufacturing technology for fabricating intelligent components and a revolutionary manufacturing technology based on the high degree of cross-integration of the disciplines including materials, mechanical engineering, dynamics, information, etc. This review paper clarifies the concept and connotation of 4D printing and introduces the application prospects of 4D printing in aerospace, automotive, biomedical and software robots. The state of the art of intelligent component design, simulation, materials, manufacturing processes & equipment, and functional evaluation of intelligent components in 4D

* 华中科技大学“4D 打印技术”学术前沿青年团队(2018QYTD04)资助项目。
20200228 收到初稿, 20200415 收到修改稿

printing are also describe. Some existing problems are pointed out, and the research thoughts on 4D printing are put forward. Finally, we propose the development direction and research focus of 4D printing in the future.

Key words: 4D printing; additive manufacturing (AM); intelligent component

0 前言

1988 年,美国 3D Systems 公司研发了世界上第一台基于光固化(Stereolithography, SLA)技术的 3D 打印机^[1],标志着 3D 打印技术的正式问世,这种基于构件 CAD 模型的通过离散材料逐层叠加成形得到三维实体的技术在学术上称为增材制造(Additive manufacturing, AM)技术,3D 打印通常被认为是增材制造技术的“俗称”。因此,在很长一段时间内乃至今日,很多人都认为“3D 打印”和“增材制造”是同一概念,具有完全相同的含义。然而,增材制造技术经过三十多年的发展,其含义逐渐发生变化,内涵逐渐丰富,随着 2013 年 4D 打印概念的提出^[2],我们认为增材制造和 3D 打印“同一性”的固有思维应该被打破,4D 打印技术是 3D 打印在三维坐标轴基础上增加了“时空轴”,也应当归入增材制造技术的范畴。

图 1 展示了增材制造技术的分类、发展历程以及技术特点。按照增材制造构件的发展历史,可将其分为结构构件、功能构件、智能构件、生命器官、智慧物体等。在 20 世纪 90 年代,增材制造能够实现材料的制备与成形一体化,即在制备材料的同时

也成形出所需形状,注重构件的形状和力学性能,其成形件称为结构构件,其形状和性能要求稳定;到了 2010 年前后,面向增材制造工艺的新材料大量涌现,构件的宏微观结构、力学性能及其它性能均受到关注,增材制造实现了材料-结构一体化成形,得到功能构件,其形状、性能和功能要求稳定;然而,随着高端制造领域对构件的要求越来越高,如今智能构件的材料-结构-功能一体化 4D 打印已成为增材制造技术的重要发展方向,其构件的形状、性能和功能要求可控变化。从图 1 可以看出,随着制造思维的进一步发散,制造领域构件的智能化、生命化、意识化是必然发展趋势,“5D 打印”、“6D 打印”的概念也进入了“增材制造的大家庭”中。自此,增材制造不再是 3D 打印的代名词,而包含了更高维度、更多方面、更深层次的含义。5D 打印已有实验室研究成果,尽管 6D 打印仅是新提出的概念,尚未进入实质性的研究阶段,但随着 4D 打印技术研究的逐渐深入,预示了更高维度打印方式的可能性,表明了增材制造领域的发展趋势,引起了对制造思想的再认识和再思考,极有可能引发制造技术的变革和颠覆。目前,4D 打印技术的研究已全面展开,为此,本文主要就 4D 打印技术进行论述。

图 1 增材制造分类、发展历程和技术特点

4D 打印的概念提出已近 7 年,图 2 是 Web of Science 关于 4D 打印技术研究论文发表情况的统计(统计时间段是 2013 年 1 月到 2019 年 12 月)。从图 2a 可以看出,关于 4D 打印的论文发表数量逐年增

多,图 2b 表明 4D 打印的论文引用量也在逐年增多,图 2c 说明关于 4D 打印的研究主阵地在美国,中国紧随其后,论文发表数量大约只有美国的一半。图 2d 显示目前研究 4D 打印的工艺以现有常见的 3D

打印工艺为主, 主要有熔融沉积成形(Fused deposition modelling, FDM)、光固化(Stereolithography, SLA)、墨水直写(Direct ink writing, DIW)、喷墨打印

(Inkjet)、数字光处理(Digital light processing, DLP)、激光选区烧结(Selective laser sintering, SLS)和激光选区熔化(Selective laser melting, SLM)。

图2 Web of Science 关于 4D 打印研究论文发表的统计数据

尽管在 4D 打印领域已有比较多的研究, 但 4D 打印的概念与内涵还存在争议: 是“3D 打印+时间”, 还是“3D 打印+智能材料”? 抑或“3D 打印+智能材料/结构”? 众说纷纭, 尚未达成共识。4D 打印是否“只能看、不能用”? 应当以什么思路进行研究? 现在发展到什么程度? 今后又该从哪些方面入手研究, 这些都是 4D 打印领域的研究者迫切想知道的问题。因此, 着眼于这些问题, 本文论述了 4D 打印的内涵, 介绍了 4D 打印的应用前景, 提出了 4D 打印的总体研究思路, 分析了 4D 打印的发展现状, 提出了关于 4D 打印今后研究的思考, 展望了 4D 打印的未来。

1 4D 打印的概念与内涵

1.1 智能构件与 4D 打印

智能构件的形状、性能和功能能够在外界特定环境的刺激下随时间或空间能发生预定的可控变

化, 智能构件即为具备这种“智能”特性的构件。以飞行器为例, 传统的以机械构件为主的飞行器的机动性能因主要依赖全机减重、气动优化和机电加强而逐渐发挥至极限, 但以智能构件为主的飞行器是飞行机器人, 具备智能化的特点: 能够根据飞行需要适应外界环境的不断变化, 实现自驱动的形状改变、性能改变和功能改变^[3]。

智能构件的前瞻性价值高, 前景涉及领域广, 能实现构件形状、性能和功能的可控变化, 其结构往往具有复杂化、精细化、轻量化等特点。但目前缺乏智能构件结构设计的基础理论和有效成形方法、缺少满足应用需求的材料体系、亟待建立科学体系框架。正因如此, 传统制造工艺很难甚至无法成形由多材料构成的结构复杂、精细智能构件。

增材制造技术是由新材料技术、制造技术、信息技术等多学科交叉融合发展的先进制造技术, 它基于构件的 CAD 模型, 通过逐层成形并叠加的原

理,能够实现任意复杂结构的成形。因此,增材制造技术尤其适用于结构复杂的智能构件的成形。智能构件的增材制造技术赋予传统增材制造构件以“智能”特性,给传统的 3D 打印工艺增加了时间和空间的维度(Dimension)。所以,智能构件的增材制造技术即是 4D 打印技术。

1.2 4D 打印的内涵

4D 打印的概念最初是由美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology, MIT)的 TIBBITS 教授^[2]在 2013 年的 TED (Technology, entertainment, design)大会上提出,他将一个软质长圆柱体放入水中,该物体自动折成“MIT”的形状,这一形状改变的演示即是 4D 打印技术的开端,随后掀起了研究 4D 打印的热潮。4D 打印在提出的时候被定义为“3D 打印+时间”,即 3D 打印的构件,随着时间的推移,在外界环境的刺激(如热能、磁场、电场、湿度和 pH 值等)下,能够自驱动地发生形状的改变。由此可见,最初的 4D 打印概念主要体现在现象演示方面,注重的是构件形状的改变,并且认为 4D 打印是智能材料的 3D 打印,关键要在 3D 打印中应用智能材料^[4-6]。

随着研究的深入,4D 打印的概念和内涵也在不断演变和深化。2016 年,华中科技大学史玉升教授组织国内的有关专家,在中国武汉召开了第一届 4D 打印技术学术研讨会,提出 4D 打印的内涵,即增材制造构件的形状、性能和功能能够在外界预定的刺激(热能、水、光、pH 值等)下,随时间发生变化。推动了 4D 打印技术由概念向内涵方向发展,相比于最初的 4D 打印概念,新提出的内涵表明 4D 打印构件随外界刺激的变化不仅仅是形状,还包括构件的性能和功能,这使得 4D 的内涵更丰富,有利于 4D 打印技术从现象演示逐渐走向实际应用,只有性能和功能发生了变化才满足功能化、智能化的定义,才具备应用价值。

然而,我们发现上述新提出的 4D 打印内涵仍然存在一定的局限性,尚未完全揭示 4D 打印的本质。为此,我们随后每年举行一次 4D 打印技术大会进行讨论和交流,目前已举办了三届,通过持续交流讨论,我们认为,4D 打印不仅是应用智能材料,还可以是非智能材料;也应当包括智能结构,即在构件的特定位置预置应力或者其它信号;4D 打印构件的形状、性能和功能不仅是随着时间维度发生变化,应当还包括随空间维度发生变化,并且这些变化是可控的。因此,进一步深化的 4D 打印内涵注重在光、电、磁和热等外部因素的激励诱导下,4D

打印构件的形状、性能和功能能够随时空变化而自主调控,从而满足“变形”、“变性”和“变功能”的应用需求。今后,随着 4D 打印研究的持续深入,其内涵也必将进一步得到升华。

1.3 4D 打印构件可控变化的三个方面

我们明确了 4D 打印构件能实现三个方面的可控变化,分别是形状变化、性能变化和功能变化,简称为“变形”、“变性”和“变功能”。这“三变”中只要实现了其中一个,便认为是实现了 4D 打印。图 3 展现了“三变”的实例。

如图 3a 所示,MIT 的赵选贺教授团队^[7]制备了多种具有可编程磁畴的二维平面结构,在外界磁场中,这些平面结构可以发生复杂的变形。如图 3b 所示,西安交通大学李涤尘教授团队^[8]研究了离子高分子-金属复合材料(Ionic polymer-metal composites, IPMC)的 4D 打印技术,通过控制不同电极电压的加载方式,可以使柱状的 IPMC 发生多自由度弯曲,同时材料的刚度也发生了变化。如图 3c 所示,以色列耶路撒冷希伯来大学的 ZAREK 教授等^[9]制备了基于形状记忆材料的电子器件,电子器件接入到电路中,通过温度控制器件的变形,进而控制电路的导通与断开。需要注意的是,这三者并非相互独立的,往往变功能是变形和变性所导致的结果,具体可以分为变形和变性共同导致变功能,以及变形、变性两者其一导致变功能。图 3a 所展示的磁性构件在磁场中的结构变化即是典型的“变形”,图 3b 中 4D 打印的 IPMC 构件在变形后刚度发生了变化,实现操作臂的弯曲与固定,这即为“变性”。图 3c 中通过形状记忆材料变形控制电路的通断,实现了“变功能”。

如图 4 所示,华中科技大学史玉升教授团队^[10]应用材料组合的思想,将增材制造的磁电材料相组合,制备了柔性磁电器件。该柔性磁电器件由高度相同的多孔结构和螺旋结构组成,多孔结构由于具有永磁性而产生磁场,导电性的螺旋结构(相当于导电线圈)处在该磁场中。在外界压力的作用下循环压缩/回复,在这一过程中,穿过线圈的磁通量发生变化,根据法拉第电磁感应定律可知在两块平行板之间会产生电压(电压曲线图如图 4b 所示)。所以,增材制造构件产生了压电性能和感知外界压力的功能,而这种性能和功能是磁性多孔结构和导电结构原本均不具备的,因此,增材制造构件的性能和功能均发生了变化,从而使变性能、变功能的 4D 打印得以实现。该工作丰富了变形、变性能、变功能的 4D 打印研究思路。

图 3 4D 打印构件变形、变性和变功能实例^[7-9] 图 4 增材制造材料组合思想制备柔性磁电器件^[10]

2 4D 打印的应用前景

4D 打印技术是在材料、机械、力学、信息等学科的高度交叉融合基础上产生的颠覆性制造技术,是制造复杂智能构件的有效手段。因此,4D 打印技术具备广阔的应用前景,必将推动高端制造领域的

发展^[11-13]。

2.1 航空航天领域

4D 打印技术不仅可解决航空航天领域部分构件结构复杂、设计自由度低、制造难的问题,而且其“形状、性能和功能可控变化”的特征在智能变体飞行器、柔性变形驱动器、新型热防护技术、航天功能变形件等智能构件的设计制造中将展现出巨

大的优势。下面以航空领域的智能变体飞机和航天领域的人造卫星天线为例阐述 4D 打印技术在航空航天领域的典型应用。

(1) 智能变体飞机。

美国国家航空航天局提出一种未来的智能变体飞机的设计构想(图 5)。该智能变形飞机的外形可随外界环境而产生自适应变化,能保持整个过程中性能最优,

舒适性高同时成本降低^[14]。飞机在巡航、起飞、降落和盘旋的时候,可以自动响应环境的变化分别变形至最佳形状,以获得各种状态下最优异的性能。比如,适当改变展长可以使得升阻比提高,从而增大航程和航时;改变弦长可以优化升阻比,提高飞行速度和机动性;改变机翼的弯度可以增强飞机的机动性。这是 4D 打印在航空领域典型的、极具前景的应用。

图 5 美国国家航空航天局提出的智能变体飞机的概念设计

(2) 人造卫星天线。

4D 打印技术还可用于成形折叠式卫星天线(图 6)。形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA)是一种具有变形回复能力的智能金属材料,常用于 4D 打印工艺,用来成形结构复杂的智能构件,这种折叠式的卫星天线就是一例典型应用^[15-16]。图 6a 展示的是 4D 打印 TiNi 形状记忆合金的人造卫星天线变形过程的示意图,当卫星在地面尚未发射时,将用形状记忆合金丝 4D 打印成形的天线在冷却条件下

揉成团状,等卫星发射后进入太空,天线受到太阳的辐射而温度升高,即能回复到原来的初始形状。图 6b 展现了折叠式天线在太空中的展开过程。这种 4D 打印的折叠式可展开天线可具备复杂的空间结构,其性能能够人为定量控制,这是传统制造工艺无法实现的。并且天线可以在发射前以折叠的形式放在卫星舱体内,使得卫星的空间可以得到很好的利用,关键是相对于传统卫星的太阳能电池板和天线,折叠式天线还具备体积小、重量轻的优点。

图 6 形状记忆合金成形的人造卫星天线

2.2 汽车领域

在汽车领域,智能自修复材料可以大显身手。汽车凭借智能材料,可以“记住”自身原来的形状,甚至可以在汽车发生事故后实现“自我修复”的功

能,还可以改变汽车的外观和颜色。4D 打印构件组成的汽车会具有可变的外形,比如可调节的天窗和扰流板,汽车可以根据气流改进其空气动力学结构,提升操纵性能。丰田公司采用 TiNi 基形状记忆合金

成形的散热器面罩活门, 当发动机的温度低于形状记忆合金的响应温度时, 形状记忆合金弹簧处于压缩状态, 则活门关闭; 当发动机温度升高至响应温度以上时, 弹簧则为伸长状态, 从而活门打开, 冷空气可以进入发动机室内。

2.3 生物医疗领域

生物支架经常用在外科手术中。如血管支架, 起到扩充血管的作用。支架在植入时所占空间较小, 处于收缩状态, 当植入到指定位置时再撑开以实现扩充血管的功能。支架一般是多孔结构, 这些特点使得 4D 打印技术尤其适用于生物支架的成

形。如图 7a 所示, 是一种采用光固化成形具有形状记忆功能的气道支架的过程, 图 7b 展示了个性化气道支架的宏观形状记忆行为, 即从临时形状到永久形状(功能实现)的形变过程, 试验结果表明整个过程需要 14 s^[17]。图 7c 是采用形状记忆聚氨酯材料成形的血管支架从植入到定点展开的过程。除了生物支架, 接骨器(图 7d~7f)也是 4D 打印技术的重要应用, 和生物支架具有相同的形状记忆原理, 4D 打印形状记忆合金成形的多臂环抱型锁式接骨器, 在温度刺激下发生变形, 撑开以实现骨骼的固定。

图 7 4D 打印技术在生物医疗领域的应用^[17]

2.4 软体机器人领域

软体机器人也是 4D 打印技术的典型应用之一^[18]。软体机器人广泛采用仿生结构设计技术, 模仿自然界中的软体动物, 由可承受大应变的柔软材料成形, 可以在大范围内任意地改变自身形状和尺寸, 具有无限多自由度和连续变形的能力。4D 打印软体机器人不需要复杂的驱动机构, 并具有多种功能属性, 包括传感、自修复和自组装等功能。图 8a 和 8b 是哈佛大学

在 2014 年采用高弹性硅胶材料成形的仿海星软体机器人, 利用压缩空气提供软体机器人运动的驱动力。图 8c 是利用橡胶材料成形的气动肌肉, 通过气泵对肌肉充气促使其发生形变。图 8d 和图 8e 是采用光固化成形的形状记忆光敏树脂^[19], 通过加热至材料的玻璃化温度以上, 具有形状记忆效应的高分子由于弹性势能的释放能从临时形状回复至初始形状, 从而实现一个抓取的动作, 实现了软体机器人的雏形。

图 8 4D 打印技术在软体机器人领域的应用^[19]

3 4D 打印的研究思路

4D 打印技术具有重要的科学研究价值和广阔的应用前景,因此有必要对其进行深入地研究。为此,我们提出了 4D 打印研究思路及未来可预期的研究成果,如图 9 所示。首先,基于 4D 打印理论进行智能构件的设计,建立智能构件带有材料-结构-功能-刺激信号的多信息三维模型,进而对该三维模型 4D 打印过程及其服役过程的变形、变性和变功能行为进行模拟仿真,从而对三维模型进行优化。然后,对优化的多信息三维模型进行切片处理,设定数据处理与工艺规划方案,研究相应的成形工艺与装备;根据工艺、装备与材料的匹配性原则,研究用于上述工艺、装备的 4D 打印原材料设计与制备方法。智能构件成形后,探究相应的评测方法与仪器,对 4D 打印智能构件形状、性能和功能的可控变化进行评测。最后,对 4D 打印智能构件进行技术验证。通过上述研究,预期的成果主要包含 4D 打印设计软件、模拟仿真软件、数据处理与工艺规划软件、系列材料与成形装备、相关评测方法与仪器、技术验证方法与流程等。

图 9 4D 打印技术总体研究思路及预期成果

4 4D 打印技术的发展现状

4D 打印的概念自 2013 年提出以来,就引起了广泛的研究兴趣。国内外很多学者在智能构件设计、模拟仿真、材料、制造工艺与装备和智能构件评测等方面对 4D 打印智能构件展开了初步研究。4D 打印智能构件的形状变化、性能变化和功能变化是 4D

打印的三个方面,然而,现在 4D 打印技术的总体现状是:研究集中在将智能材料应用到增材制造工艺中^[20-22],仍然仅处于形状变化的现象演示阶段,至于如何实现性能变化和功能变化,目前报道极少,并且尚未形成可靠的、具体的研究思路。4D 打印技术的研究目前仅处于起步阶段,诸多方面亟待研究。目前缺乏针对智能构件设计的理论与方法体系,缺乏材料与工艺的匹配性研究,尚无对智能构件功能

的评测与验证方法。

基于上述对 4D 打印总现状的阐述, 我们可以总结出关于 4D 打印技术的重点科学问题和技术问题。其中, 科学问题主要包括材料的功能性、工艺与材料的匹配性和智能结构与功能的关系; 技术问题包括 4D 打印材料、工艺与装备、材料可成形工艺性、结构精度和功能的可实现性等。

对于 4D 打印技术具体的研究与发展现状, 下文分别从智能构件设计、模拟仿真、材料、成形工艺与装备、智能构件评测这几个层面详述。

4.1 4D 打印智能构件设计

4D 打印智能构件的设计主要包括正向设计和逆向设计, 其中正向设计主要依靠个人本身掌握的知识和经验等为基础, 进行 4D 打印智能构件的设计。正向设计能够以系统工程理论、方法和过程模型为指导, 面向复杂智能构件的技术研发和原创设计等为场景, 旨在提升 4D 打印智能构件的

自主创新能力和设计制造一体化能力。4D 打印智能构件的逆向设计主要为仿生设计, 主要是以自然界的动植物等为原型, 进行 4D 打印智能构件的设计活动。

(1) 正向设计。

荷兰代尔夫特理工大学的 JANBAZ 等^[23]设计了具有自由形状表面装饰的折纸网格(图 10a), 他们提出从最初的平面状态折叠而来的晶格结构, 并证明它们可以承受任意复杂的不同尺度的表面装饰。图 10b 演示了平面结构到三维晶格的连续自折叠, 即 4D 打印构件的自折叠变形。利用金属销和若干弹性橡皮筋将增材制造的面板铰接在一起, 利用储存的弹性势能作为编程顺序自折叠的参数。自折叠晶格的设计包括最初的平面结构和最终的折叠状态; 铰链的设计提供了一个封闭的空间, 在自折叠后锁住不同的“楼层”, 从而确保格子的完整性和提供承载能力。

图 10 4D 打印智能构件的结构设计^[23]

通过构件的结构设计, 使 4D 打印的晶格结构从最初的平面状态折叠为三维立体结构。然而, 现有构件的设计主要从力学角度考虑微观结构的变形行为, 对于如何将微观变形与构件宏观功能调控相结合进行一体化设计缺乏研究。

新加坡科技设计大学的 DING 等^[24]提出了一种在高分辨率三维结构中 4D 打印复合高分子的工艺, 这种结构可以通过加热直接快速转换为新的永久性结构。构件由玻璃态形状记忆高分子和一个弹性体组成, 通过控制结构和工艺参数的设计实现编程, 由于在光聚合作用下有一个内置的压缩应变, 构件在加热后, 形状记忆高分子软化, 释放对应变弹性体的约束, 使物体转换成一个新的永久形状。如图 11 所示, 构件可以在编程/温度刺激下重构为不同的形状。和对 3D 打印构件的编程不同, 这种 4D 打印

的方式编程发生在打印的过程中, 通过控制工艺参数和材料组分, 在温度的刺激下, 形状记忆高分子的形变导致弹性体储存能量的释放, 使构件发生永久变形, 减少了对构件编程的环节。但值得注意的是, 现有 4D 打印构件仅仅关注构件物理形状的变化, 尚未建立 4D 打印智能构件形状/性能/功能一体化可控/自主变化的方法。

(2) 逆向设计。

瑞士苏黎世联邦理工学院的 FABER 等^[25]采用仿生设计方法, 设计了具有双稳态弹性自折叠仿生蠼螋飞翼结构。他们首先对蠼螋高比率弹性自折叠的膜翅进行研究, 探究其高比率自折叠的原理, 双稳态弹性自折叠构型, 弹性自折叠触发机制等。结构表明蠼螋膜翅折叠部位主要由具有超弹性的节肢弹性蛋白和较硬的翅脉构成(图 12), 通过合理的排

布形成弹性的三浦折叠结构,从而使得螳螂膜翅具有双稳态的弹性自折叠性能,在飞行时膜翅展开,承受空气垂直于膜翅的气动力稳定飞行而不会折叠;收缩折叠时,受到平行膜翅的收缩力能够迅速回弹。在对螳螂膜翅高折叠比率双稳态弹性自折叠原理研究的基础上,他们采用多材料 4D 打印的方法,对螳螂膜翅的双稳态弹性自折叠功能进行了仿生再现。他们以刚性的聚乳酸 PLA 作为仿生翅脉和弹性的 TPU 为仿生连接弹性体,采用 FDM 多材料

打印机进行打印成形。

华中科技大学史玉升团队和吉林大学韩志武团队^[26]在受生物体自感知功能的启发下,通过 4D 打印的方法将超敏仿蝎子缝感受器结构与导电形状记忆材料相结合,实现了器件的温度自感知、应变自感知功能(图 13),能够模拟类似手指主动触碰手机屏幕的功能,将触碰信号通过电阻进行反馈。该成果有望为未来轻盈灵动的类人机器人研究提供新原理和新方法。

图 11 多材料复杂构件的 4D 打印, 实现在温度刺激下形状的控制^[24]

图 12 4D 打印仿生高折叠比率蠓蝶双稳态弹性自折叠膜翅^[25] 图 13 4D 仿生自感知智能构件^[26]

4.2 4D 打印模拟仿真

现有的研究中,针对 NiTi 等典型形状记忆合金的 SLM 成形是金属 4D 打印最常见的实现方式,具有非常大的应用前景。然而,目前针对 4D 打印的模拟仿真研究在国内尚属空白,国外的报道也较少,缺少有效的仿真分析工具对 4D 打印过程进行定量分析,从而无法获取具有理论依据的工艺优化参数。因此,形状记忆合金 SLM 成形过程的模拟仿真模型、算法及成套软件成为亟待解决的问题。

由于不同环境压力粉末熔化物理过程复杂,在成形过程中粉末受热熔化蒸发、熔池内部金属流动、堆积体内部热应力及变形等影响最终成形质量的关键特征,使得形状记忆合金的 SLM 成形过程的仿真建

模极其复杂;同时,粉末的尺度(微米级)、熔池的尺度(毫米级)以及最终构件的尺度(分米级)相差可以达到 10^4 倍,这种跨尺度问题会造成海量的计算数据,因而实现高精度、高效率计算特别困难。

华中科技大学史玉升教授团队对此做了开局性的工作。他们建立了包含表面压力、金属蒸汽反作用力、热毛细力等因素的计算流体力学模型,并结合八叉树自适应网格技术,成功实现了粉末熔化流动过程的仿真(图 14)。

针对计算量大、难以高精高效求解的难题,该研究团队创新性地将每一层中多道扫描的移动热源等效为一次性加载的线状热源,建立了 4D 打印温度-应力-变形热弹塑性有限元模型和单层线状热源模型,实现了多层多道堆积过程的高效仿真(图 15)。

图 14 粉末熔化流动过程的仿真

图 15 某构件 SLM 成形过程的仿真结果

在 4D 打印构件超弹性和相变行为方面,该研究团队建立了基于 4D 打印构件的微观组织激励响应的唯象理论本构模型,实现了 4D 打印构件超弹性和相变行为的仿真模拟。目前绝大多数针对 4D 打印的仿真模拟都局限于成形过程,而对智能构件的服役过程模拟仿真在国际上几乎没有任何报道。4D 打印智能构件在形状、性能以及功能上的变化,其本质在于材料本身在一定外界刺激下发生上述三个方面的变化。通过对相应的变化机理建立分析模

型,可以定量地分析在外界刺激下构件产生的变化。因此,未来可能会产生一系列针对智能构件服役过程的模拟仿真分析研究。

智能构件的响应速度,决定了智能构件的敏捷性。速度越快,智能构件对刺激反应速度越敏感。在需要快速响应的领域中,例如航空航天或者机器人领域,快速响应可以提升构件的变化能力,从而更快速地适应环境的改变;同时在生物医疗领域,过快的响应速度可能造成人体不适等

问题。因此,控制智能构件的响应速度是关键问题。通过对外界刺激下构件内部组织相变速度的预测,结合通用的固体力学模拟仿真算法,可以有效地预测出在一定的刺激条件下,智能构件的响应速度。

智能构件的带负载能力决定了构件能在什么样的环境下进行服役。材料在进行刺激形变之前、变形中以及形变之后,其内部材料属性都会发生变化,当载荷过大会使得材料发生不可逆转的永久变形,甚至超过构件强度造成其失效。根据材料特性,加入实时的受力分析,预测在具体负载条件下,构件内部的应力、应变以及构件整体变形情况。同时,对于应力可能造成相变的特殊材料,也需要加以考虑。

智能构件成形过程中,由于受到多重热循环作用,成形后构件内部的相组成和应力分布状态及其复杂,同时在服役过程中,循环载荷的作用将使构件在应力值远小于断裂强度的情况下发生疲劳失效断裂。实现智能构件疲劳寿命的准确预测,提高智能构件的服役寿命和性能,是未来 4D 打印智能构件领域的重要研究方向。大多数构件疲劳寿命预测是基于疲劳试验而来,但由于传统的疲劳试验成本高和周期长,具有很大的不确定性,因此开展新技术研究变得越加迫切。而数值模拟仿真技术可对智能构件的疲劳寿命进行准确预测,是 4D 打印的关键技术之一。

构件的寿命不仅仅指其疲劳性能,构件在长时间服役下,内部组织的响应速度、负载能力等等都会产生变化,可能出现响应速度变慢或者变形无法达到设计指标等问题。

4.3 4D 打印材料

为实现 4D 打印的智能构件的形状、性能和功能的可控变化,合理的材料设计和应用是关键。目前,实现这种可控变化的材料设计方法主要有两种。

(1) 采用本身能够感知环境变化并通过自我判断得出结论和执行相应指令的智能材料^[27]。例如,形状记忆合金是一种变形后可在外界刺激(如温度或磁场变化)下恢复到初始形状的智能材料,利用其独特的形状记忆效应可实现温度或磁场作用下的可控形状变化。

(2) 采用本身不具备激励响应能力的传统材料(非智能材料),通过对其组分、结构的编码设计实现在外界激励作用下的可控变化^[28]。例如, Ni20Mn6 和 Ni36 为两种非智能金属材料,它们本身并不具备响应对外界刺激响应的能力,但利用两者热膨胀系数

(Ni20Mn6 合金: $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Ni36 合金: $<1.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 差别较大的特点,对这两种材料的结构、位置、比例进行编码设计,同样可以实现温度作用下的可控形状变化(图 16)。由此可见,4D 打印材料可以是智能材料,也可以是非智能材料。为实现预期智能变化,合理的材料组分和结构设计至关重要。

图 16 通过对传统 Ni20Mn6 和 Ni36 合金的编码设计实现可控变形的原理图

除此之外,4D 打印材料还应具备良好的可打印性,即材料能够通过增材制造技术成形的可行性。材料的可打印性是 4D 打印实现的前提^[29]。与传统 3D 打印类似,4D 打印材料可打印性的评测指标也主要取决于所采用的增材制造技术。例如,在以 SLA 技术为成形手段的 4D 打印中,材料应为固化速度较快、固化收缩率较小、黏度较低、投射深度适当的光敏型液材(主要为液态光敏树脂);在以 SLM 技术为成形手段的 4D 打印中,材料应为粒径细小且分布均匀、球形度高、流动性好、松装密度高的粉材;在以 FDM 为成形手段的 4D 打印中,材料应为丝径均匀适中、熔融温度低、流动性好、黏度低、收缩率低、粘接性好的丝材。在 4D 打印过程中,为保证智能构件的高质量成形,应根据材料的性能特点预选合适的增材制造技术,再根据拟选用的增材制造技术对材料可打印性的要求,选择和应用合适的材料制备工艺,从而实现具有高可打印性 4D 打印材料的制备。

目前,4D 打印材料按照物理化学属性可分为高分子及其复合材料、金属及其复合材料、陶瓷及其复合材料。合理的材料设计和应用是 4D 打印实现的基础。4D 打印材料的性能特点决定着 4D 打印构件的智能行为、服役能力和应用领域。因此,本节将对 4D 打印高分子及其复合材料、金属及其复合材料、陶瓷及其复合材料的研究现

状分别进行介绍。

4.3.1 高分子及其复合材料

高分子及其复合材料具有价格低廉、密度低、成形工艺简单等优点,部分还具有良好的生物相容性和生物可降解性,因此已成为 4D 打印领域应用最广泛的材料。根据 4D 打印材料的激励机制,目前 4D 打印高分子及其复合材料主要包括水响应型、热响应型、磁响应型和光响应型高分子及其复合材料。

(1) 水响应型高分子及其复合材料^[30-34]。

吸水后能发生膨胀的亲水性高分子及其复合材料是目前最常用的水响应型 4D 打印材料。这类高分子及其复合材料本身并不具有智能特性,但通过对其溶胀行为的编码设计却可以实现水作用下的可控变形。2013 年,美国麻省理工的 TIBBITS 等采用一种遇水能膨胀至自身体积两倍的亲水性高分子材料和一种遇水不发生膨胀的刚性高分子材料,通过对两种材料形状、位置、比例的编码设计,成功设计并制备了一种放入水中可发生可控变形的 4D 打印高分子复合材料(图 17a)^[30]。该复合材料构件的变形原理是:当放入水中时,亲水性高分子材料发生膨胀,从而带动与之连接的刚性高分子材料发生折叠变形;当临近的刚性高分子材料相接触时会产生阻力使变形停止,材料稳定在新的形状;改变亲水性高分子材料和刚性高分子材料的形状、位置和比

例可实现对材料折叠变形角度和方向的调控。随后,美国约翰霍普金斯大学的 JAMAL 等^[31]采用分阶段光交联的方法制备了由不同分子量光交联聚乙二醇组成的 4D 打印层状水凝胶材料。由于不同分子量光交联聚乙二醇层的溶胀能力不同,该层状材料将由于层间的差异膨胀而发生弯曲变形(图 17b)。2016 年,受到自然界中松果、小麦芒等植物的细胞壁因存在特定取向的刚性纤维素而具有各向异性膨胀特性的启发,美国哈佛大学的 LEWIS 等^[32]将从木浆中提取的纤维素纤维和丙烯酰胺水凝胶混合,通过水凝胶挤出剪切作用获得特定的纤维取向,成功制备了 4D 打印短纤维混合水凝胶。由于水凝胶的溶胀行为随着纤维素纤维排列方式的改变而变化,他们通过对纤维素纤维取向、间距、比例等的编码设计实现了对短纤维混合水凝胶各向异性溶胀行为的编码设计,进而实现了材料在水驱动下的可控形状变化(图 17c)。受到相同的启发,苏黎世理工大学的 SCHIMIED 等^[34]通过外加磁场来控制短纤维的排列和取向,设计和制备了在水作用下可发生可控形状变化的短纤维混合水凝胶。2019 年,华中科技大学的 SONG 等^[33]制备了适用于 DIW 技术的碳纳米管增强聚乙烯醇/聚乙二醇双网络水凝胶复合材料。碳纳米管的加入既能保持双网络水凝胶复合材料溶胀性能,又能提高材料的粘弹性,从而提高材料的可打印性(图 18)。

图 17 水响应 4D 打印材料

图 18 碳纳米管增强聚乙二醇/聚乙二醇双网络水凝胶复合材料^[33]

(2) 热响应型高分子及其复合材料。

热响应型形状记忆高分子及其复合材料是一类能够在温度作用下恢复到初始形状的智能材料。凭借其独特的热响应型形状记忆效应和价格低廉、可打印性好、输出应变大、密度低、变形编程设计简单等诸多优点，热响应型形状记忆高分子及其复合材料已成为目前研究最多的热响应型 4D 打印材料。热响应型形状记忆高分子及其复合材料通常由记忆初始形状的固定相和能够随温度变化发生可逆固化和软化反应的可逆相组成。固定相为具有较高软化温度(T_h)的物理交联结构或化学交联结构，可逆相为具有较低软化温度(T_s)的物理交联结构。其形状记忆原理是：将具有一定初始形状的热响应型形状记忆高分子材料加热至可逆相的软化温度区间时($T_s < T < T_h$)，可逆相软化；此温度通过外力作用将材料变形后，保持应力并将材料冷却至 T_s 以下，可逆相硬化，变形后的临时形状保持下来；当再次加热

至 T_s 以上时，可逆相软化，固定相在回复应力的作用下回复，从而使材料恢复到初始形状(图 19)。利用热响应型形状记忆高分子及其复合材料可实现具有温度响应能力的智能变形构件的 4D 打印。2016 年，中国香港大学的 YANG 等^[35]采用商用 DiAPIEX MM-4520 型热响应型形状记忆高分子微丸，通过挤出成形制备了可用于 FDM 成形的 4D 打印热响应型形状记忆高分子丝材，并利用该材料成功打印了加热可发生闭合的花朵和加热可抓取笔帽的机械手。新加坡科技与设计大学和美国麻省理工学院^[36]联合研发了一种可用于 SLA 成形的 4D 打印热响应型形状记忆高分子材料，该材料由甲基丙烯酸酯基单体和交联剂、光引发剂(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)、光吸收剂(苏丹和罗丹明 B)组成。利用该材料，他们实现了可随温度发生可控变化的螺旋弹簧、埃菲尔铁塔、花朵和机械手等模型的 4D 打印。美国佐治亚理工学院的 WU 等^[37]则采用具有

图 19 热响应型形状记忆高分子及其复合材料的形状记忆原理

不同玻璃化温度的形状记忆高分子材料,通过对它们形状、尺寸、分布、排列的编程设计,成功制备具有多种可控变形行为的4D打印复合材料(图20)。2019年,华中科技大学的WU等^[38]以丙烯酸叔丁酯单体为软相、二丙烯酸1,6-己二醇酯交联剂为硬

相、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦为光引发剂,设计并制备了适用于DLP工艺的4D打印热响应型形状记忆高分子材料,该材料经外力变形和冻融处理获得临时形状后,在73℃水浴中可自动恢复至初始形状(图21)。

图20 利用不同玻璃化温度的形状记忆高分子材料编码设计,实现可控变形行为的4D打印复合材料^[37]

图21 丙烯酸酯体系热响应型形状记忆光敏树脂的制备原理图^[38]

(3) 磁响应型高分子及其复合材料。

在分子及其复合材料基体中嵌入分立磁体或加入磁性颗粒是目前4D打印磁响应型高分子复合材料的主要设计及制备方法。2017年,哈尔滨工业大学的WEI等^[39]通过在聚乳酸中加入磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒制备了一种可以通过磁场驱动的形状记忆复合材料,利用该材料成形的螺旋状支架结构可在磁场作用下自动展开。2018年,美国麻省理工学院的KIM等^[7]将铁磁微粒嵌入硅橡胶基体内,通过磁化打印机喷嘴来控制微粒的排列,

对打印材料的不同区域进行设定,从而制备了具有非均匀极性的磁响应型高分子复合材料(图22)。在外加磁场作用下,该材料的不同区域可以对磁荷做出不同的响应,从而产生特定的形变。他们利用这种材料打印了一个6腿软体机器人,该机器人可在不同磁场作用下实现折叠、爬行、滚动、输送药物等运动和功能。2019年,俄亥俄州立大学的ZE等^[40]将微米级 Fe_3O_4 和 NdFeB 颗粒加入基于聚丙烯酸酯的形状记忆高分子基体中,研发出了一种集远程快速可逆驱动、形状记

忆和可重构变形等特性于一体的磁响应型形状记忆高分子复合材料。材料基体提供了刚度可调的特性, 材料的杨氏模量在玻璃转化温度上下会发生剧烈变化, 在 25°C 到 85°C 区间内可以从 3 GPa 变化为 2 MPa, 为材料同时实现低温形状记忆和

高温快速驱动提供了可能; Fe_3O_4 颗粒在高频磁场作用下会产生很高的磁滞损耗, 被用作远程加热材料; NdFeB 颗粒具有高剩磁和磁化特性可编辑的特点, 在外部低频或者直流磁场作用下可以使材料产生可重构的快速可逆变形(图 23)。

图 22 磁响应型高分子复合材料的组成和制备原理示意图^[7]

图 23 磁响应型形状记忆高分子复合材料的组成和变形原理示意图^[38]

(4) 光响应型高分子及其复合材料。

光响应型高分子及其复合材料是一类可在光作用下发生化学或物理反应从而实现形状、性能和功能变化的智能材料。2018 年, 英国诺丁汉大学的 WALES 等^[41]开发了一种光敏分子: 当光线照射时, 它会从无色变为蓝色; 当暴露在氧气中时, 它将通过氧化还原反应使已改变的颜色发生逆转。随后, 他们将这种具有独特光致变色和氧化还原特性的光敏分子与定制的高分子材料相结合, 制备出一种可用于可逆信息存储的 4D 打印光敏高分子复合材料。东华大学的 MU 等^[42]将三种光敏材料(PETMP、

MDTVE 和 EGDMP)按照 1 : 5 : 4 的质量百分比混合, 并按照混合液质量的 1% 加入光引发剂 Irgacure 184 和 Irgacure 819, 制备了适用于 SLA 成型的光响应型复合高分子材料。利用该材料和 NOA65 光固化胶成形的三明治复合结构可在光照作用下发生弯曲变形。

4.3.2 金属及其复合材料

相较于高分子及其复合材料而言, 金属及其复合材料一般具有更为优良的力学性能, 可实现承载和变形、变性、变功能等智能变化的多功能集成。目前 4D 打印金属及其复合材料主要包括各类形状

记忆合金及其复合材料。

形状记忆合金是一类变形后可在外界激励作用(温度或磁场)下恢复初始形状的智能材料。这种现象被称为形状记忆效应。根据激励类型,形状记忆合金的形状记忆效应主要分为温控形状记忆效应和磁控形状记忆效应。温控形状记忆效应的产生机制主要有两种。

(1) 应力诱发马氏体相变及其逆相变——处于母相奥氏体态的合金在外加应力作用下发生应力诱发马氏体相变而产生宏观变形;卸载后应力诱发马氏体保留,合金保持在新的形状;加热时,应力诱发马氏体逆转变为母相奥氏体,形状恢复。

(2) 应力诱发热马氏体的再取向——处于马氏体态的合金在外加应力作用下发生热诱发马氏体的再取向(产生孪晶马氏体)而发生宏观变形;卸载后应力诱发孪晶马氏体保留,合金保持在新的形状;加热时,应力诱发孪晶马氏体逆转变为母相奥氏体,形状恢复。

与温控形状记忆效应类似,磁控形状记忆效应的产生机制也主要包括磁诱发马氏体相变及其逆相变和磁诱发热马氏体的再取向。此外,在一定温度下,形状记忆合金还可以呈现另一种形状记忆行为,即超弹性。超弹性是材料在外加应力下变形,当外加应力去除时变形恢复(无需外界激励)的现象。超弹性的产生机制是:当温度高于马氏体逆转变的结束温度 A_f 但低于应力诱发马氏体相变发生的最高温度 M_d 时,形状记忆合金在外力作用下将发生应力诱发马氏体相变而产生宏观变形。卸载时,应力诱发马氏体是不稳定的,将逆转变为母相奥氏体,因此合金恢复初始形状。形状记忆合金因其独特的形状记忆效应和超弹性,可实现传感、驱动和换能等多种功能,在 4D 打印智能变形件、智能传感器、智能驱动件等智能构件中具有广阔的应用前景。目前形状记忆合金的 4D 打印主要是采用基于粉末的增材制造技术,如 SLM 和激光近净成形(Laser engineered net shaping, LENS)等。形状记忆合金粉末的制备方法主要有气体雾化法、等离子旋转电极法等。

在现有形状记忆合金中,Ni-Ti 形状记忆合金的形状记忆效应和超弹性最好,且具有高的回复应力和驱动能量密度、优良的耐蚀性能和生物相容性,因此已成为目前 4D 打印领域研究最广、应用最多的形状记忆合金。美国卡塔基大学的 SAEDI 等^[43]通过 SLM 成形出致密度接近 99%,在 $A_f+10^\circ\text{C}$ 压缩变形时可回复变形量为 5.77% 的 Ni-49.2Ti(原子分数,%)合金。随后,他们系统研究了固溶处理和时

效处理对 SLM 成形 Ni-49.2Ti 合金超弹性的影响,结果表明:固溶处理可以显著提高 SLM 成形 Ni-Ti 合金的超弹性; $350^\circ\text{C}\times 18\text{ h}$ 和 $450^\circ\text{C}\times 10\text{ h}$ 时效处理可以进一步提高固溶态 SLM 成形 Ni-Ti 合金的超弹性^[44]。印度卡纳塔克邦国家技术研究所的 MARATTUKALAM 等^[45]研究了 $500^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$ 和 $1\,000^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$ 退火对 LENS 成形 Ni-44.8Ti(质量分数,%)合金形状记忆效应的影响,结果表明:室温压缩变形 10% 时,未经热处理的 LENS 成形 Ni-44.8Ti 合金的可回复变形量约为 7%~8%; $500^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$ 退火可以进一步提高其可回复变形量至 8.6%~10%;但 $1\,000^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$ 退火处理反而降低其可回复变形量至 3.8%~6.6%。华中科技大学的史玉升等通过气雾化法制备了三种不同成分的 Ni-Ti 形状记忆合金粉末,研究了不同质量分数的 Ni 含量(50.73%、50.93%和 51.27%)对 SLM 成形 Ni-Ti 形状记忆合金马氏体相变温度、力学性能、微观组织的影响,结果表明:随着 Ni 含量的增加,SLM 成形 Ni-Ti 合金试样的马氏体相变温度显著降低,晶粒尺寸略微增加,织构强度先增大后减小,硬度逐渐增加。

相较于 Ni-Ti 基形状记忆合金,Cu 基形状记忆合金价格低廉。同时,Cu 基形状记忆合金还具有较好的形状记忆效应和超弹性、优良的导热和导电性。因此,学者们就 Cu 基形状记忆合金的 4D 打印技术也展开了一定研究。2014 年,巴西圣卡洛斯联邦大学的 MAZZER 等^[46]利用 SLM 成形出致密度接近 97%、无裂纹的 Cu-Al-Ni-Mn 合金。德国复杂材料研究所的 GUSTMANN 等^[47]也通过 SLM 成形出致密度接近 99% 的 Cu-Al-Ni-Mn 形状记忆合金。2019 年,华中科技大学的史玉升等设计并采用气雾化制备了适用于 SLM 成形的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 形状记忆合金粉末,利用该粉末 SLM 成形的 U 型件在外力作用下变形后,可在加热过程中回复初始形状(图 24)^[48]。

4.3.3 陶瓷及其复合材料

陶瓷材料具有稳定的物理化学性质、优良的耐磨和耐蚀性、优良的电绝缘性能,因而在航空航天、生物医疗、环保节能、电子通讯等诸多领域有着广阔的应用前景。但是传统陶瓷材料脆性大,增材制造之后难以实现可控形状变化。为了克服传统陶瓷材料变形困难的限制,香港城市大学的吕坚教授团队开发了一种二氧化锆纳米颗粒掺杂的聚二甲基硅氧烷基复合弹性体材料^[49]。这种材料柔软且具有弹性,可通过简单的 DIW 构建出陶瓷的前驱体,编程变形后经热处理可转变为陶瓷。利用该复合弹性体材料他们首次实现了陶瓷构件的 4D 打印:通过特

制的自动拉伸装置将弹性体基体拉伸, 从而产生预应力; 在预拉伸的弹性体基体上打印主结构; 当预应力

释放后, 主结构发生变形, 形成所需的 4D 打印构件; 变形后的主结构经热处理后转化为陶瓷(图 25)。

图 24 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 形状记忆合金 U 型件的形状回复过程 I

图 25 利用复合弹性体材料实现陶瓷构件 4D 打印的原理图^[49]

总体看来,目前 4D 打印材料的种类仍很少,变形、变性、变功能模式仍比较简单,激励方式也比较少,尚不能完全满足实际工程应用对 4D 打印智能构件的要求。研究提升现有 4D 打印材料性能的新方法,开发 4D 打印新材料将是 4D 打印技术发展的重要方向之一。

4.4 4D 打印成形工艺与装备

受到植物系统的启发,哈佛大学 GLADMAN 等^[50]设计了一种水凝胶复合墨水,采用凝胶挤出的工艺成形了复合水凝胶结构,这些结构是由纤维素原纤维在预定的 4D 打印路径上的排列,从而控制局部的、各向异性的膨胀行为。这些水凝胶结构可以在浸入水中时改变形状,产生复杂的三维形态。这种 4D 打印的方式依赖于材料和几何结构的组合,能够在时间和空间上控制。实际上,还是只实现了构件的 4D 打印形状变化,其材料的种类、组分、力学变形性能等难以满足智能构件的功能需求。

新加坡科技设计大学的 GE 等^[19]提出了一种新的 4D 打印方法,该方法可以创建高分辨率(高达几微米)的多材料形状记忆高分子(Shape memory polymer, SMP)体系结构。该方法基于高分辨率投影微立体光刻(Projection micro stereolithography, PμSL)工艺,并使用一系列基于光固化甲基丙烯酸酯的共聚物网络。他们设计的成分和组成表现出优异

的热力学行为(包括橡胶模量,玻璃化转变温度和破坏应变,其大于 300%且大于任何现有可印刷材料)和形状记忆行为。

德州农工大学的 MA 等^[51]采用 SLM 工艺成形 Ni-Ti 形状记忆合金以实现 4D 打印,该合金的刺激响应特性具有可控的空间变化,这是成形过程中工艺参数的合理变化导致的与位置相关的热历史造成的。

我们发现,现有的 4D 打印方法仍以传统的 3D 打印工艺和装备为主,具体的总结在表 1 中。目前缺乏多种成形手段的协同创新,尚未研究出针对 4D 打印的专用工艺以及相应装备。而且,变形的驱动方式单一,驱动源主要是温度场,即温度的变化引起构件形状的变化。这种驱动形式不可避免地会出现许多限制:① 驱动温度受限,若构件的响应温度过高(如高达几百摄氏度),难以获得均匀的温度场,常见的液态介质传热将不适用;② 驱动距离受限,温度场驱动往往要求构件与传热介质相接触或与热源的距离很近,因而难以实现远距离的驱动变形;③ 难以实现可控驱动,即难以建立形变量与驱动温度间定量的数值关系;④ 温度场反应缓慢,难以适应快速响应的场合。因此,我们需要探索其它驱动方式,如磁场、电场、光和化学环境等多种驱动方式,以实现远距离的快速定量可控驱动变形。

表 1 目前 4D 打印研究所采用的工艺与装备

年份	参考文献编号	工艺(所用材料)	装备
2013	[20]	Polyjet(形状记忆高分子纤维/弹性体复合材料)	Polyjet (Object Connex 260, Stratasys)
2015	[52]	SLA (PDMS, 聚二甲硅氧烷)	SLA (XC 11122, WaterShed)
2016	[53]	SLA (大豆油丙烯酸酯)	商业化的 SLA 打印机
2016	[54]	FDM (聚乳酸)	商业化的 FDM 打印机 MakerBot Replicator 2, MakerBot
2016	[55]	SLA (甲基丙烯酸酯基形状记忆高分子)	商业化的 SLA 打印机
2016	[56]	SLM (81.95Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn 形状记忆合金)	商用 SLM 打印机
2018	[57]	SLM (Cu-Al-Ni 形状记忆合金)	EOS M 290
2018	[49]	DIW (墨水)	DIW 3D printer (Regenovo Biotechnology Co. Ltd.).

4.5 4D 打印智能构件评测

4D 打印智能构件的评测是 4D 打印的重要环节,也是重要的研究方向。但是目前针对 4D 打印智能构件的评测研究在国内外均非常少。由于 4D 打印过程和 3D 打印过程具有很多共性,目前针对 3D 打印过程的在线测量技术可为后续 4D 打印过程的在线测量提供借鉴和参考。

当下 3D 打印过程在线测量的研究热点主要在

于检测熔融层的几何形貌、熔池的尺寸和温度场。对熔融层几何形貌的研究包括对截面轮廓、几何参数和表面缺陷进行检测,同时还包括对每层成形结果的记录,这些都为最终的质量追溯提供基础数据。宾夕法尼亚州立大学的 FOSTER 等^[58]从熔融层的光学图像中提取轮廓,并堆叠形成三维实体模型,除了包含构件的尺寸信息外,还直观揭示了粉末床不平整的问题(图 26)。

图 26 熔融层图像、三维重构模型及粉末床异常

熔池广泛存在于粉末床熔融等多种增材制造工艺中, 激光或电子束熔化粉末形成熔池, 熔池凝固后形成构件的实体截面, 其尺寸在很大程度上决定着构件的质量。鲁汶大学的 KRUTH 团队^[59-60]采用传感通道与成形激光束通道重叠的同轴方案, 由高速互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)相机成像, 可以提取熔池的面积、长度和宽度等几何信息, 有效地侦测出悬空结构成形时产生的球化、U 形扫描时转角处的凸包以及铺粉故障等工艺问题。

多数的 3D 打印工艺都是一种热加工过程, 记

录和分析温度场及其变化过程, 对理解工艺内在机理和验证仿真模型具有重要价值。阿拉巴马大学的 CHENG 等^[61]研究了扫描速度、电子束束流以及束斑直径等工艺参数对熔池纵向(沿着扫描方向)温度分布和熔池尺寸的影响, 并利用测量的温度分布和熔池尺寸验证了仿真模型。

华中科技大学史玉升教授团队^[62]研究了基于视觉和面结构光扫描的粉床 3D 打印过程在线测量技术, 实现了打印过程中每层轮廓度和凹陷深度的在线测量(图 27), 探索了基于深度学习的 3D 打印过程在线监测和工艺调控技术, 显著提高了粉床 3D 打印装备的成形精度。

图 27 4D 打印过程的监测内容

4D 打印过程的检测与 3D 打印过程类似,但 4D 打印构件服役过程的监测是难点,因为其结构、性能和功能是变化的,对于这个变化过程的监控和分析是十分重要的。我们可以对处于变形过程中不同阶段的构件进行取样,并结合几何精度、温度场、位移应变场、内部形貌等的测量结果,对工艺设计阶段的模拟仿真结果进行比较,从而对模拟的精度进行验证和评测。

5 关于 4D 打印的研究思考

4D 打印技术是成形复杂智能构件的有效途径。本文概述了 4D 打印技术的内涵定义、应用前景和发展现状,可见目前 4D 打印技术尚处于前沿研究、概念验证阶段,在诸多方面还处于起步阶段,甚至是空白。针对前述 4D 打印技术各方面的研究现状,我们提出以下几点思考。

(1) 智能构件设计理论与方法体系。材料、结构和功能的设计是智能构件 4D 打印技术的基础,是智能构件实现可控变形、变性、变功能的保证,目前 4D 打印智能构件变形、变性、变功能的形式简单,驱动方式单一。我们应当设计具有多种变形、多种驱动方式的智能构件,探求智能构件设计的理论依据。

(2) 模拟仿真技术。模拟仿真是 4D 打印研究的重要工具,新材料、新工艺的出现,必将对 4D 打印的模拟仿真提出新的挑战,我们需要建立新的有限元模型,设计新的算法,实现智能构件变形、变性和变功能的准确表达和成形过程的精确仿真。

(3) 4D 打印数据处理与工艺规划技术。这一环节直接决定了智能构件是否能成形出来。为此,我们应当建立全生命周期、全维度、全工艺信息模型,以同时表达几何、材料、结构、内应力和预置信号等信息。

(4) 4D 打印材料。目前仍然主要以传统的智能材料为主。然而智能材料在增材制造后不一定具有智能功能,因此我们需要开发 4D 打印新材料,研究在 4D 打印后具有智能特性的材料。进一步地,要深入研究新材料和其成形工艺的匹配性,研究其可编程和复合材料的可成形性。

(5) 4D 打印工艺与装备。目前依赖于传统的 3D 打印工艺和装备。我们需要研究专用于 4D 打印的新工艺与新装备,建立材料-工艺-性能-功能的关联模型,满足智能构件的变形、变性和变功能的需求。

(6) 智能构件的评测与验证方法。建立有效的

评测方法与验证体系,包含以精度和表面完整性为主的“变形评测”、以成形件性能为主的“变性评测”和以功能特性为主的“变功能评测”。具体地,我们要研究 4D 打印过程中每层的尺寸精度、温度场等关键参数的在线监测技术,探索不同打印工艺参数对成形精度的影响规律和基于计算机断层扫描(Computed tomography, CT)图像和太赫兹(THz)图像的智能构件在受力状态下内部体应变三维测量技术,探索智能构件内外部形状和性能随时间的变化规律。

6 结论与展望

本文阐明了 4D 打印的最新概念与内涵,4D 打印在 3D 打印的基础上引入了时间和空间的维度,通过对材料和结构的主动设计,使构件的形状、性能和功能在时间和空间维度上能实现可控变化,满足变形、变性和变功能的应用需求。3D 打印技术要求构件的形状、性能和功能稳定,而 4D 打印技术要求构件形状、性能和功能可控变化。4D 打印这种极具颠覆性的新兴制造技术在航空航天、汽车、生物医疗和软体机器人等领域具备广阔的应用前景,由此可知 4D 打印不只是“能看”,而且要“能用”。对 4D 打印的深入研究必将推动材料、机械、力学、信息等学科的进步,为智能材料、非智能材料和智能结构的进一步发展提供新的契机。4D 打印研究尚处于现象演示阶段,对构件变形、变性和变功能的可控应当成为 4D 打印研究的重点,今后我们需要研究:4D 打印智能构件的设计理论与方法、4D 打印仿真模拟技术、4D 打印数据处理与工艺规划技术、4D 打印材料并建立 4D 打印材料-工艺-性能-功能的关联模型、4D 打印工艺与装备、智能构件的有效评测方法和集成验证体系。

参 考 文 献

- [1] 江洪, 康学萍. 3D 打印技术的发展分析[J]. 新材料产业, 2013(10): 36-41.
JIANG Hong, KANG Xueping. Development analysis of 3D printing technology[J]. New Materials Industry, 2013 (10): 36-41
- [2] TIBBITS S. The emergence of 4D printing[C/OL]// [2013-02] http://ted.com/talks/skylar_tibbits_the_emergence_of_4d_printing.
- [3] KUANG X, ROACH D J, WU J, et al. Advances in 4D printing: Materials and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(2): 1805290.

- [4] MOMENI F, LIU X, NI J. A review of 4D printing[J]. *Materials & Design*, 2017, 122: 42-79.
- [5] LI X, SHANG J, WANG Z. Intelligent materials: A review of applications in 4D printing[J]. *Assembly Automation*, 2017, 37(2): 170-85.
- [6] ZHONG X K, TEOH J E M, LIU Y, et al. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing[J]. *Virtual & Physical Prototyping*, 2015, 10(3): 103-22.
- [7] KIM Y, YUK H, ZHAO R, et al. Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials[J]. *Nature*, 2018, 558(7709): 274-279.
- [8] LIU J, WANG Y, ZHAO D, et al. Design and fabrication of an IPMC-embedded tube for minimally invasive surgery applications[C]// *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2014*. International Society for Optics and Photonics, 2014, 9056: 90563K.
- [9] ZAREK M, LAYANI M, COOPERSTEIN I, et al. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4449-4454.
- [10] WU H, ZHANG X, MA Z, et al. A material combination concept to realize 4D printed products with newly emerging property/functionality[J]. *Advanced Science*, 2020, 7: 1903208.
- [11] SHIN D G, KIM T H, KIM D E. Review of 4D printing materials and their properties[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2017, 4(3): 349-357.
- [12] ZHOU Y, HUANG W M, KANG S F, et al. From 3D to 4D printing: Approaches and typical applications[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2015, 29(10): 4281-4288.
- [13] MITCHELL A, LAFONT U, HOŁYŃSKA M, et al. Additive manufacturing—A review of 4D printing and future applications[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 24: 606-626.
- [14] 许云涛. 智能变形飞行器进展及关键技术研究[J]. *战术导弹技术*, 2017(2): 26-33.
- XU Yuntao. Research on the progress and key technology of intelligent deformable aircraft[J]. *Tactical Missile Technology*, 2017(2): 26-33.
- [15] CHEN Y, MOLNÁROVÁ O, TYC O, et al. Recoverability of large strains and deformation twinning in martensite during tensile deformation of NiTi shape memory alloy polycrystals[J]. *Acta Materialia*, 2019, 180: 243-259.
- [16] CAPUTO M P, BERKOWITZ A E, ARMSTRONG A, et al. 4D printing of net shape parts made from Ni-Mn-Ga magnetic shape-memory alloys[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 579-588.
- [17] ZAREK M, MANSOUR N, SHAPIRA S, et al. 4D printing of shape memory based personalized endoluminal medical devices[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(2): 1600628.
- [18] TRUBY R L, LEWIS J A. Printing soft matter in three dimensions[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 371-378.
- [19] GE Q, SAKHAEI A H, LEE H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31110.
- [20] GE Q, QI H J, DUNN M L. Active materials by four-dimension printing[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(13): 131901.
- [21] HUANG L, JIANG R, WU J, et al. Ultrafast digital printing toward 4D shape changing materials[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(7): 1605390.
- [22] KUKSENOK O, BALAZS A C. Stimuli-responsive behavior of composites integrating thermo-responsive gels with photo-responsive fibers[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(1): 53-62.
- [23] JANBAZ S, NOORDZIJ N, WIDYARATIH D S, et al. Origami lattices with free-form surface ornaments[J]. *Science Advances*, 2017, 3(11): eaao1595.
- [24] DING Z, YUAN C, PENG X, et al. Direct 4D printing via active composite materials[J]. *Science Advances*, 2017, 3(4): e1602890.
- [25] FABER J A, ARRIETA A F, STUART A R. Bioinspired spring origami[J]. *Science*, 2018, 359(6382): 1386-1391.
- [26] CHEN D, LIU Q, HAN Z, et al. 4D printing strain self-sensing and temperature self-sensing integrated-sensor-actuator with bio-inspired gradient gaps[J]. *Advanced Science*, 2020, 2000584.
- [27] ZHANG Z, DEMIR K G, GU G X. Developments in 4D-printing: A review on current smart materials, technologies, and applications[J]. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2019, 10(3): 205-224.
- [28] CASTRO N J, MEINERT C, LEVETT P, et al. Current developments in multifunctional smart materials for 3D/4D bioprinting[J]. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 2017, 2: 67-75.
- [29] 卢海洲, 罗炫, 陈涛, 等. 4D 打印技术的研究进展[J]. *航*

- 空材料学报, 2019, 39(2): 5-13.
- LU Haizhou, LUO Xuan, CHEN Tao, et al. Research progress of 4D printing technology[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39 (2): 5-13.
- [30] DAN R, ZHAO W, MCKNELLY C, et al. Active printed materials for complex self-evolving deformations[J]. Scientific reports, 2014, 4: 7422.
- [31] JAMAL M, KADAM S S, XIAO R, et al. Tissue Engineering: Bio-origami hydrogel scaffolds composed of photocrosslinked PEG bilayers[J]. Advanced Healthcare Materials, 2013, 2(8): 1066-1066.
- [32] SYDNEY GLADMAN A, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. Nature Materials, 2016, 15(4): 413-418.
- [33] NURLY H, YAN Q, SONG B, et al. Effect of carbon nanotubes reinforcement on the polyvinyl alcohol-polyethylene glycol double-network hydrogel composites: A general approach to shape memory and printability[J]. European Polymer Journal, 2019, 110: 114-122.
- [34] SCHMIED J U, LE FERRAND H, ERMANNI P, et al. Programmable snapping composites with bio-inspired architecture[J]. Bioinspiration & Biomimetics, 2017, 12(2): 026012.
- [35] YANG Y, CHEN Y, WEI Y, et al. 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 84(9-12): 2079-2095.
- [36] GE Q, SAKHAEI A H, LEE H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31110.
- [37] WU J, YUAN C, DING Z, et al. Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24224.
- [38] WU H, CHEN P, YAN C, et al. Four-dimensional printing of a novel acrylate-based shape memory polymer using digital light processing[J]. Materials & Design, 2019, 171: 107704.
- [39] WEI H, ZHANG Q, YAO Y, et al. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(1): 876-883.
- [40] ZE Q, KUANG X, WU S, et al. Magnetic shape memory polymers with integrated multifunctional shape manipulation[J]. Advanced Materials, 2020, 32(4): 1906657.
- [41] WALES D J, CAO Q, KASTNER K, et al. 3D-printable photochromic molecular materials for reversible information storage[J]. Advanced Materials, 2018, 30(26): 1800159.
- [42] 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研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2018(12): 1-12.
- CHEN Hualing, LUO Bin, ZHU Zicai, et al. Research progress of 4D printing-smart materials and structural additive manufacturing technology[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018(12): 1-12.
- [43] SAEDI S, MOGHADDAM N S, AMERINATANZI A, et al. On the effects of SLM process parameters on microstructure and thermomechanical response of Ni-rich NiTi SMAs[J]. Acta Materialia, 2017: S1359645417309394.
- [44] 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.
- [45] MARATTUKALAM J J, BALLA V K, DAS M, et al. Effect of heat treatment on microstructure, corrosion, and shape memory characteristics of laser deposited NiTi alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 337-346.
- [46] MAZZER E M, KIMINAMI C S, GARGARELLA P, et al. Atomization and selective laser melting of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy[C]// Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2014, 802: 343-348.
- [47] GUSTMANN T, SCHWAB H, KÜHN U, et al. Process optimization, microstructures and mechanical properties of a Cu-based shape memory alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials and Design, 2018, 153: 129-138.
- [48] TIAN J, ZHU W, WEI Q, et al. Process optimization, microstructures and mechanical properties of a Cu-based shape memory alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 754-764.
- [49] LIU G, ZHAO Y, WU G, et al. Origami and 4D printing of elastomer-derived ceramic structures[J]. Science Advances, 2018, 4(8): eaat0641.
- [50] SYDNEY G A, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. Nature Materials, 2016, 15(4): 413-418.
- [51] MA J, FRANCO B, TAPIA G, et al. Spatial control of functional response in 4D-printed active metallic

- structures[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46707.
- [52] AU A K, BHATTACHARJEE N, HOROWITZ L F, et al. 3D-printed microfluidic automation[J]. Lab on a CHIP, 2015, 15(8): 1934-1941.
- [53] MIAO S, ZHU W, CASTRO N J, et al. 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 27226.
- [54] ZHANG Q, ZHANG K, HU G. Smart three-dimensional lightweight structure triggered from a thin composite sheet via 3D printing technique[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22431.
- [55] GE Q, SAKHAEI A H, LEE H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31110.
- [56] GUSTMANN T, NEVES A, KÜHN U, et al. Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2016, 11: 23-31.
- [57] IMAI K, IKESHOJI T T, NAKAMURA K, et al. Fabrication of Cu-Al-Ni shape memory alloy by selective laser melting process[C]// Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2018, 941: 1570-1573.
- [58] FOSTER B K, REUTZEL E W, NASSAR A R, et al. Optical, layerwise monitoring of powder bed fusion[C]// Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, Aug. 2015: 10-12.
- [59] CRAEGHS T, BECHMANN F, BERUMEN S, et al. Feedback control of layerwise laser melting using optical sensors[J]. Physics Procedia, 2010, 5: 505-514.
- [60] CLIJSTERS S, CRAEGHS T, BULS S, et al. In situ quality control of the selective laser melting process using a high-speed, real-time melt pool monitoring system[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2014, 75(5-8): 1089-1101.
- [61] CHENG B, PRICE S, LYDON J, et al. On process temperature in powder-bed electron beam additive manufacturing: model development and validation[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2014, 136(6): 061018.
- [62] LI Z, XINGJIAN L, SHIFENG W, et al. Insitu-3D monitoring of geometric signatures in the powder-bed-fusion additive manufacturing process via vision sensing methods[J]. Sensors, 2018, 18(4): 1180.

作者简介: 史玉升, 男, 1962 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为增材制造、材料合成与加工和塑性成形。

E-mail: shiyusheng@hust.edu.cn

闫春泽(通信作者), 男, 1975 出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为增材制造和材料合成与加工。

E-mail: c_yan@hust.edu.cn