

DOI: 10.3901/JME.2020.15.065

# 激光扫描速度对 4D 打印钛镍形状记忆合金 相转变和超弹性的影响\*

卢海洲<sup>1</sup> 马宏伟<sup>1</sup> 罗炫<sup>1</sup> 杨超<sup>1</sup> 李元元<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心 广州 510640;

2. 华中科技大学材料科学与工程学院 武汉 430074)

**摘要:** 通过调控激光扫描速度,运用 4D 打印技术制备出具有不同相转变温度和微观结构的钛镍形状记忆合金。结合 XRD、DSC、SEM 和循环压缩等分析方法研究了不同扫描速度对 4D 打印钛镍合金相组成、相转变、微观结构和超弹性的影响。结果表明,当激光扫描速度从 80 mm/s 到 150 mm/s 时,4D 打印钛镍合金中马氏体相(B19')含量减少,奥氏体相(B2)含量增加;马氏体转变开始温度( $M_s$ )和奥氏体转变结束温度( $A_f$ )随激光扫描速度增加而降低。奥氏体状态下循环压缩试验结果表明:激光扫描速度为 80 mm/s 时,4D 打印钛镍合金具有良好的超弹性,10 次循环压缩后稳定的可回复应变达到 4.99%,高于目前文献报道的回复应变 2.64%;激光扫描速度为 150 mm/s 时,在 3 次循环压缩后回复应变几乎保持在 4.55% 不变。

**关键词:** 4D 打印; 形状记忆合金; 相转变; 超弹性; 微观结构

**中图分类号:** TF124

## Influence of Laser Scanning Speed on Phase Transformation and Superelasticity of 4D-printed Ti-Ni Shape Memory Alloys

LU Haizhou<sup>1</sup> MA Hongwei<sup>1</sup> LUO Xuan<sup>1</sup> YANG Chao<sup>1</sup> LI Yuanyuan<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center of Near-net-shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** By adjusting laser scanning speed during 4D printing, Ti-Ni shape memory alloys (SMAs) with different phase transformation temperatures and microstructures are manufactured. The influences of laser scanning speed on phase component, phase transformation temperature, microstructure and superelasticity of 4D-printed Ti-Ni SMAs are analyzed by various methods of XRD, DSC, SEM and cyclic compression experiment. The results show that the volume fraction of martensite (B19') in 4D-printed TiNi SMAs decreases together with the gradually increased volume fraction of austenite (B2) when the laser scanning speed increases from 80 mm/s to 150 mm/s. Meanwhile, the martensite transformation start temperature ( $M_s$ ) and the austenite transformation finish temperature ( $A_f$ ) decrease with the increase of laser scanning speed. At the laser scanning speed of 80 mm/s, the cyclic compression experiments under austenite state (B2) show that the 4D-printed Ti-Ni SMAs have good superelasticity, exhibiting the stable recovery strain of 4.99% after ten times cyclic compression. It's much higher than the recovery strain of 2.64%, which have been reported. With the increased laser scanning speed to 150 mm/s, the recovery strain remains at 4.55% after three cycle compressions.

**Key words:** 4D printing; shape memory alloy; phase transformation; superelasticity; microstructure

## 0 前言

近年来,4D 打印的概念不断发展延伸,4D 打

印技术通过对智能结构或智能材料的增材制造技术(也称“3D 打印技术”),实现构件的形状、性能或功能在时间和空间维度上的可控,满足变形、变性和变功能的应用需求。在传统的研究中,材料的合成、结构的设计、功能的实现均为独立的环节,而 4D 打印则以功能需求为导向,实现了材料—结构—功能的一体化制造<sup>[1-2]</sup>。目前,适用于 4D 打印技术

\* 中央军委科技委创新特区、国家自然科学基金面上(51574128)和国家自然科学基金重大科研仪器研制(51627805)资助项目。20190914 收到初稿,20191228 收到修改稿

的智能材料主要包括形状记忆合金、仿生材料、自组装复合材料、形状记忆高分子等<sup>[2]</sup>。

钛镍合金具有优异且稳定的形状记忆效应和超弹性行为,兼具优异的耐腐蚀性能、生物相容性、高阻尼特性、低弹性模量以及优良的储能减震功能,是目前应用最为广泛的形状记忆合金,具有良好的商业应用前景<sup>[3-5]</sup>。然而,钛镍合金化学活性高、导热率低、弹性回弹效果明显,采用机加工方法较为困难,这使得复杂且具有薄壁的钛镍合金零件难以成形,因而其应用范围受到限制<sup>[6-7]</sup>。为制备具有高强度、综合性能优良的钛合金、钛镍基合金等,研究人员从设计理念、成形方法等方面<sup>[8-9]</sup>进行了广泛而深入的研究,为性能调控提供了理论支撑。

目前,针对复杂结构的钛镍合金,研究人员逐步采用 4D 打印技术成形,研究其结构性能及功能实现途径。LI 等<sup>[10]</sup>通过选区激光熔化技术(Selective laser melting, SLM)技术,基于富 Ti 的  $\text{Ti}_{55.7}\text{Ni}_{44.3}$  合金粉末,实现了具有负泊松比结构的形状记忆合金制备;SAEDI 等<sup>[11]</sup>采用不同的 SLM 工艺参数制备了  $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$  合金零件,研究了激光功率与扫描速度对零件硬度、超弹性、成型织构等的影响,结果表明与高激光功率成形的样品相比,低激光功率成形的样品具有更高的应变回复率;MA 等<sup>[12]</sup>通过 SLM 技术制备了  $\text{Ti}_{49.1}\text{Ni}_{50.9}$  合金零件,采用两种不同的工艺参数,制备出“U”形试样件,其不同温度阶段,实现不同的形态变化,具有明显的温度驱动效应。CLARE 等<sup>[13]</sup>探索了 SLM 技术制备的 TiNi 合金在微电子机械系统领域的潜在应用,对比了钛镍合金粉末成形前后的相组成情况,发现随着激光功率的增大,基体中 R 相的含量增加,通过形状记忆训练后,SLM 技术制备的复杂且精密的钛镍构件存在应用前景。

激光扫描速度对 SLM 技术制备的金属构件的可成形性、微观结构和力学性能存在显著影响<sup>[6-7]</sup>,迄今,关于这一工艺参数对 4D 打印钛镍合金性能以及微观结构的影响研究较少。有鉴于此,本工作研究了不同激光扫描速度对 4D 打印钛镍合金相组成、相转变、微观结构以及超弹性的影响,以求为后续运用 4D 打印技术制备复杂形状或结构的钛镍合金零件提供帮助和指导。

## 1 试验过程与结果

### 1.1 试验材料

采用旋转电极感应雾化法制备的  $\text{Ti}_{50.6}\text{Ni}_{49.4}$  (原子百分数)合金粉末作为原材料进行 4D 打印成

形,粉末颗粒表面较光滑,呈球形或椭球形,没有空心粉末,存在小尺寸粉末团聚,或吸附在大尺寸粉末表面形成“卫星粉”(图 1),这是因为制粉过程中雾化压力较大,大尺寸金属液滴被击碎成小液滴粘附在已凝固的粉末上,快速凝固导致<sup>[14]</sup>。图 2 表明粉末粒径分布均匀,  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  和  $D_{90}$  分别为 21  $\mu\text{m}$ 、37  $\mu\text{m}$  和 61  $\mu\text{m}$  (图 2),流动性较好,适合进行 SLM 工艺成形。

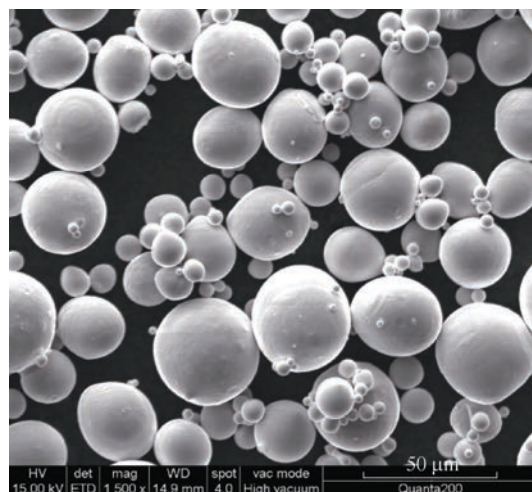


图 1 电极感应雾化法制备的钛镍合金粉末形貌

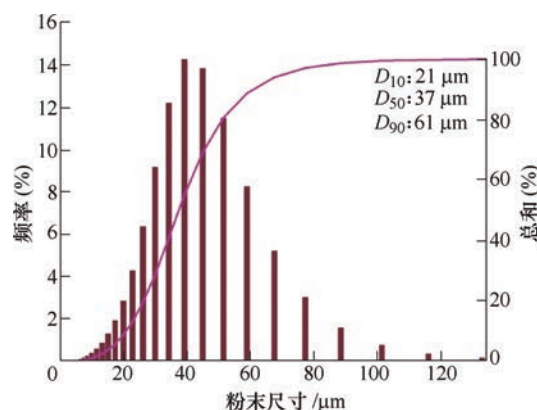


图 2 钛镍合金粉末粒度分布情况

### 1.2 试验方案

4D 打印钛镍合金的制备基于 Concept Laser M2 Cusing 金属 3D SLM 打印机,在高纯氩气氛围保护下进行成形,能够有效降低成形件的杂质元素含量,表 1 为采用的工艺参数。运用表中参数制备 8 mm×8 mm×8 mm 方块试样,激光扫描策略为对角线正交型。采用 SmartLab 系列 X 射线衍射仪表征钛镍合金的物相组成。采用差示扫描量热法(DSC, Netzsch 204F1)测试钛镍合金的马氏体相变起始、结束和峰值温度( $M_s$ 、 $M_f$ 、 $M_p$ )以及逆相变的起始、结束和峰值温度( $A_s$ 、 $A_f$ 、 $A_p$ ),升温/降温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。用 360#(40  $\mu\text{m}$ )、600#(23  $\mu\text{m}$ )、800#(18  $\mu\text{m}$ )、1000#(13  $\mu\text{m}$ )和 1200#(10  $\mu\text{m}$ )的金相砂纸研磨后,

再用  $2.5\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m}$  和  $0.5\ \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为磨料进行抛光, 采用 50%  $\text{H}_2\text{O}$  + 40%  $\text{HNO}_3$  + 10%  $\text{HF}$ (%体积分数)的侵蚀剂腐蚀, 最后用 Leica DM 15000M 设备对试样进行金相显微分析。利用 Philips XL-30 FEG 场发射扫描电子显微镜观察钛镍合金粉末形貌、成形试样的微观结构。

表 1 4D 打印工艺参数

试样 编号	参数类别			
	功率/W	扫描速度/(mm/s)	铺粉厚度/ $\mu\text{m}$	扫描间距/mm
1#	70	80	30	100
2#	70	105	30	100
3#	70	120	30	100
4#	70	150	30	100

针对超弹性性能的表征, 先从方块试样上用线切割的方法获得  $\phi 3 \times 6\ \text{mm}$  的圆柱体, 之后用砂纸(360#、600#、800#、1000#)打磨试样, 接着在 INSTRON 8862 设备上循环压缩试验。通过加热箱将圆柱体试样加热到  $A_f + 15\ ^\circ\text{C}$ , 保温 3 min, 使试样温度均匀, 之后以  $0.18\ \text{mm/min}$  的应变速率进行加载和卸载, 循环加压—卸载 10 次, 应力最大值控制为  $800\ \text{MPa}$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 4D 打印钛镍合金的物相组成和相转变分析

图 3 为扫描速度  $80\ \text{mm/s}$ 、 $105\ \text{mm/s}$ 、 $120\ \text{mm/s}$  和  $150\ \text{mm/s}$  下试样的物相组成。由图 3 可见,  $80\ \text{mm/s}$  试样几乎只能观察到单斜结构 B19' 马氏体相的衍射峰,  $105\ \text{mm/s}$ 、 $120\ \text{mm/s}$  和  $150\ \text{mm/s}$  试样中存在明显的 B19' 马氏体相、B2 奥氏体相的衍射峰。此外, 随着扫描速度增加, B2 奥氏体相的衍射峰(110)和(200)强度增大。这表明激光扫描速度越低, 即能量密度越高, 4D 打印钛镍合金的马氏体含量增加, 奥氏体含量减少。采用 Jade 6 软件分析并计算马氏体和奥氏体的相对含量变化, 结果如表 2 所示。在  $80\ \text{mm/s}$  时, 马氏体的体积分数接近 98%, 在  $150\ \text{mm/s}$  时, 马氏体的体积分数减少到 75%。4D 打印钛镍合金室温条件下的相含量与其相转变温度密切相关, 下文会详细讨论。

表 2 4D 打印钛镍合金相含量变化

试样 编号	体积分数(%)	
	马氏体	奥氏体
1#	98	2
2#	95	5
3#	90	10
4#	75	25

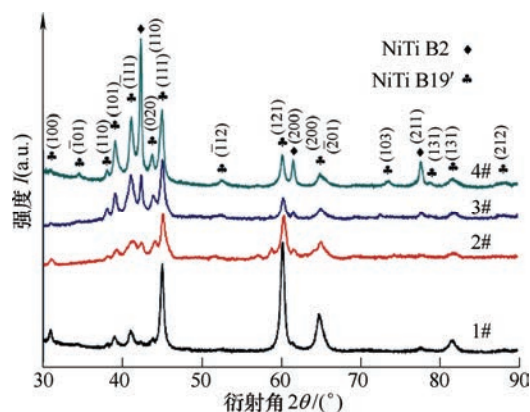


图 3 不同扫描速度下成形的钛镍合金 XRD 图

图 4 为不同激光扫描速度下钛镍合金的 DSC 曲线。图中给出了各个特征相转变温度、焓变( $\Delta H$ )的确定方法<sup>[15]</sup>。由图 4 可见, 相转变峰值温度( $A_p$  和  $M_p$ )随激光扫描速度增大而明显降低。此外, 还可以发现相转变峰的锋利程度逐渐减弱, 马氏体相变和奥氏体相变的峰宽增大, 这是由于 SLM 成形时, 熔融金属液与固态层之间形成了极大的温度梯度, 熔池以极快的冷却速率凝固, 可能会促使某些亚稳相的形成, 使得钛镍合金组织和成分不均匀, 进而导致钛镍合金相变过程在较大的温度范围内发生, 引起相变峰宽化。

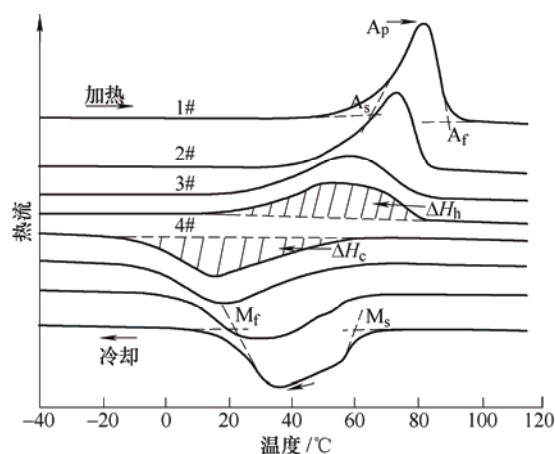


图 4 不同扫描速度下成形钛镍合金的 DSC 曲线

图 5 为  $M_s$ 、 $M_f$ 、 $A_s$ 、 $A_f$  的变化趋势曲线, 当扫描速度为  $80\ \text{mm/s}$  时, 各相变温度最高,  $M_s = 62.6\ ^\circ\text{C}$ 、 $M_f = 18.3\ ^\circ\text{C}$ 、 $A_s = 65.5\ ^\circ\text{C}$  和  $A_f = 89.6\ ^\circ\text{C}$ 。扫描速度为  $150\ \text{mm/s}$  时, 相变温度最低,  $M_s = 49.2\ ^\circ\text{C}$ 、 $M_f = -6.5\ ^\circ\text{C}$ 、 $A_s = 28.9\ ^\circ\text{C}$  和  $A_f = 80.1\ ^\circ\text{C}$ 。通过图 5 的曲线可以表明: (1)随着扫描速度增大, 相变温度逐渐降低, 但当扫描速度达到  $120\ \text{mm/s}$  后, 进一步增大扫描速度到  $150\ \text{mm/s}$ , 相变温度变化很小; (2)室温( $25\ ^\circ\text{C}$ )位于  $M_f$  和  $A_s$  温度之间, 可知在此温度区间马氏体转变未完全进行, 所以马氏体与奥氏体共存(图 3), 此外由于  $M_f$  和  $A_s$  温度随扫



描速度增加而减小,使得马氏体相变的进行程度减弱,故而导致基体中奥氏体含量增加。

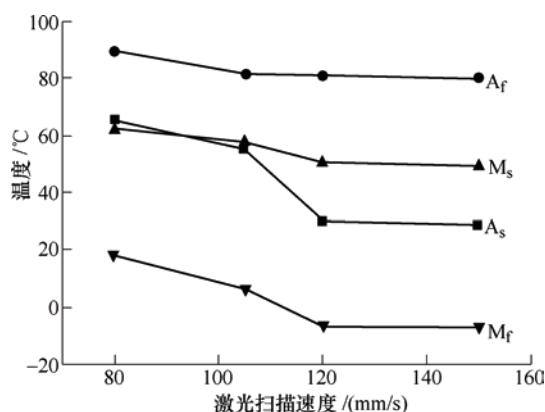


图5 不同扫描速度下钛镍合金的相转变温度变化

相关研究表明钛镍合金相变温度与合金化学成分、沉淀相析出、R相的存在和热处理温度等密切相关, HABERLAND 等<sup>[16]</sup>研究表明镍元素每减少1% (原子分数), 相变温度相应提高大约 83℃; KOCKAR 等<sup>[17]</sup>研究表明外加应力会使钛镍合金相转变升高。本研究中, 采用的原料粉末钛含量较高, 在 SLM 技术制备钛镍合金中, 激光能量密度高, 使得熔池温度高、冷却速度快, 导致在基体中形成细小的  $Ti_2Ni$  沉淀相, 使基体的钛镍原子比发生变化, 进而影响其相转变温度。激光扫描速度增加, 熔池能量密度减小, 镍元素挥发较少, 导致基体镍含量相对较高, 相转变温度减小; SLM 成形过程中, 由于冷却速度能够达到  $10^3 \sim 10^5$  K/s, 高的冷却速度会导致残余热应力大, 也会影响相转变过程; 此外, 不同扫描速度参数下, 4D 打印钛镍合金的晶粒尺寸和微观结构具有明显差异, 这也是影响相转变温度的一个重要因素。

在升温过程中, 由马氏体→奥氏体的相变是吸热过程( $\Delta H_h$ ); 在降温过程中, 由奥氏体→马氏体的相变是放热过程( $\Delta H_c$ )<sup>[18]</sup>。通过图6还能观察到相转变过程中发生的焓变( $\Delta H_h$  和  $\Delta H_c$ )随扫描速度增加而逐渐减小。值得注意的是, 在相同扫描速度下,  $\Delta H_h$  始终小于  $\Delta H_c$ , 这是由于在 DSC 测试过程中, 会发生马氏体与奥氏体之间的转变, 相变过程中会有弹性应变能存储于界面, 马氏体相变与逆马氏体相变的不同在于, 马氏体相变中弹性应变能是阻力, 抑制相变, 故而需要更大的能量来引发相变; 而在逆马氏体相变中弹性应变能是动力, 诱发逆相变, 从而减少了转变需要的能量, 因而导致  $\Delta H_h < \Delta H_c$ 。此外, 在进行 DSC 测试时, 部分马氏体在低温下变得稳定, 在随后的升温过程中无法转变为奥氏体, 使得参与转变的马氏体体积分数减少, 也会使得焓

变的绝对值减小。焓变的单一变化趋势则与 4D 打印钛镍合金成形过程中的残余应力和微观结构的变化存在联系, 其具体相关性有待深入研究。奥氏体转变和马氏体转变的温差( $A_p - M_p$ )随激光扫描速度的增加而减小, 表明相转变的热滞减小。

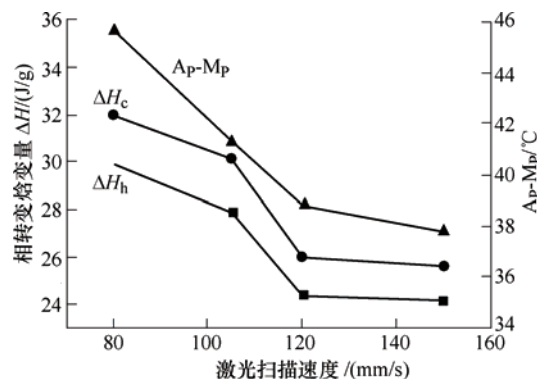


图6 不同扫描速度下钛镍合金的焓变和热滞变化

## 2.2 4D 打印钛镍合金的微观组织和超弹性

由于 SLM 工艺逐层制造的成型特点, 成形试样的顶面和侧面在微观组织形貌上有较大的差异。在 SLM 成型过程中, 高能激光束扫描粉末表面形成微观熔池, 与周围环境形成的温度梯度大, 冷却速度快, 散热存在一定的方向性, 容易形成柱状晶和细小的等轴晶粒<sup>[19]</sup>。图8是扫描速度为 80 mm/s 成形试样的顶面和侧面形貌。顶面熔池边界清晰, 相互垂直的熔池痕迹如图7a双向箭头所示, 相邻熔池中心之间距离约为 100  $\mu m$ , 这与激光扫描间距相符; 从图7b可以看出, 熔池底部痕迹清晰, 柱状晶沿成形方向生长, 这是由于此方向上温度梯度最大, 试样沿此方向散热促进了柱状晶的生长<sup>[20-21]</sup>。图8为激光扫描速度为 150 mm/s 时的顶面和侧面形貌。由于扫描速度增大, 激光能量密度减小, 熔池宽度与深度较小, 相邻熔池距离减小(图7b和图8b), 可以发现 80 mm/s 试样的相邻熔池距离约 63  $\mu m$ , 而 150 mm/s 试样的相邻熔池距离约 32  $\mu m$ 。比较图7和8可以发现, 颜色较深的细晶区减少且分布在熔池边缘, 这是由于熔池在凝固过程中, 边缘区域厚度较小、且与先前已经凝固的区域接触, 导致其冷却速度更大, 形核率增大, 进而形成细晶区。激光扫描速度的变化导致 4D 打印钛镍合金的微观结构发生明显变化, 因此通过调整激光扫描速度能够有效调控成型零件的微观结构。

图9为 80 mm/s 和 150 mm/s 条件下成形试样的循环压缩曲线图。由于测试温度为  $A_f + 15$  °C, 此时试样完全处于奥氏体状态, 可以有效表征其超弹性行为。最大应力控制在 800 MPa, 曲线表明钛镍合金此时已经发生了应力诱发的马氏体转变。从图9

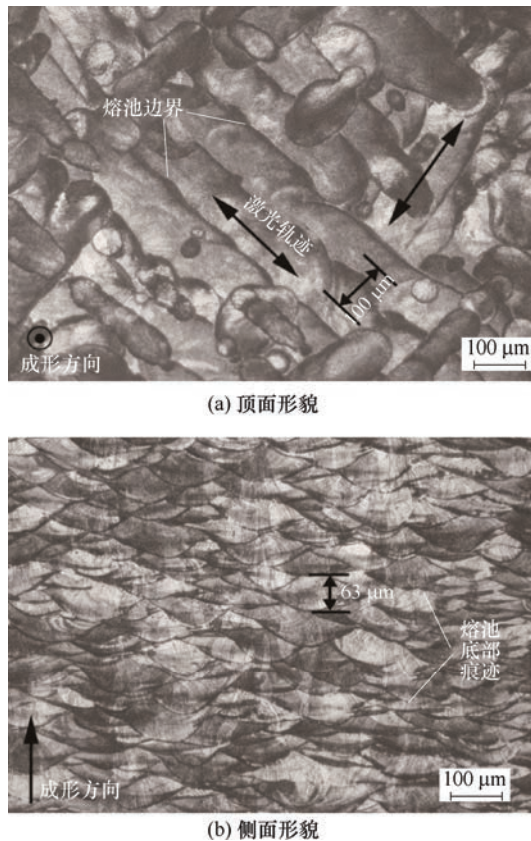


图 7 80 mm/s 成形试样的形貌

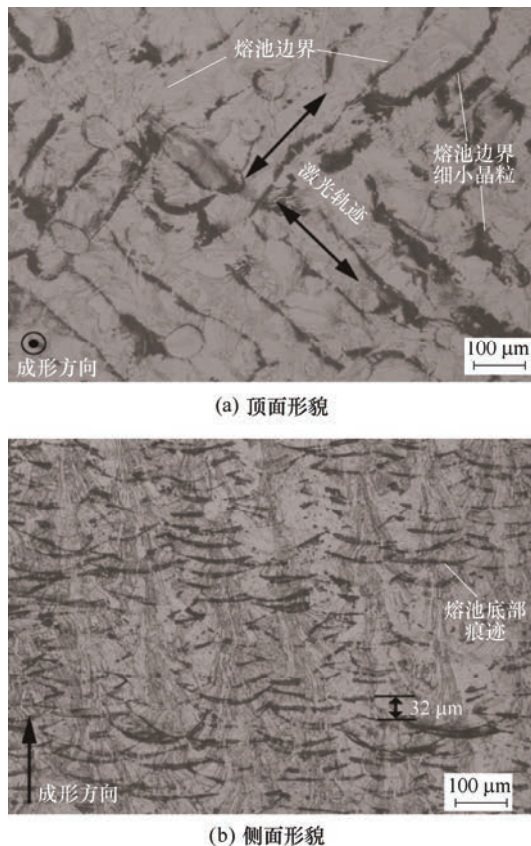


图 8 150 mm/s 成形试样的形貌

中可以发现在第一次压缩过程中产生的不可回复应变(塑性变形)最大,这可能是由于在 4D 打印钛镍合

金中存在着少量的微裂纹、微孔洞等缺陷,这些缺陷消失或减弱,导致不可回复应变的大量积累,后续加压一卸载过程中,发生奥氏体与应力诱导马氏体之间的相互转变,使得回复应变稳定<sup>[6-7]</sup>。

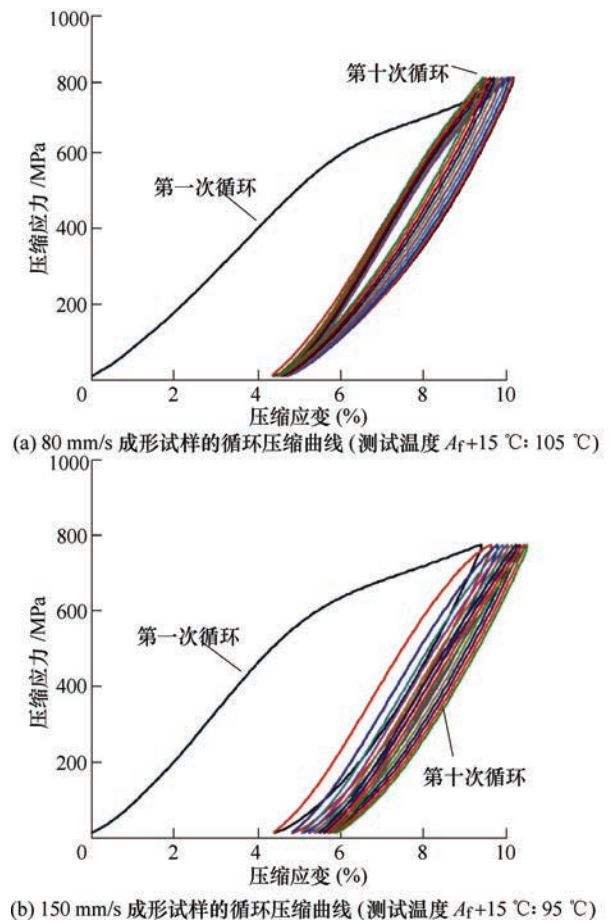


图 9 4D 打印钛镍合金的超弹性表征

从图 9 中可以发现对 80 mm/s 的试样而言,其总应变随着循环次数增大而减小,这是由于其基体组成为细小的柱状晶,在受力过程中加工硬化明显,且在循环加载过程中产生大量位错,由于晶粒小,位错移动困难,阻碍了基体的变形,使得总应变减小<sup>[22]</sup>;对于 150 mm/s 的试样,其总应变随循环次数增大而单调增加,这是由于其基体由少量的细晶区和大量的粗晶区组成(图 8),粗大的晶粒在压缩过程中抵抗变形的能力弱,形成的位错在大晶粒内部发生移动,对变形的阻碍较小,导致其最大应变逐渐增加<sup>[23]</sup>。此外,150 mm/s 试样的塑性变形在循环过程中的积累也是导致其最大应变发生变化的因素之一。

图 10 为 80 mm/s 和 150 mm/s 条件下成形试样的可回复应变( $\epsilon_{\text{rec}}$ )随循环次数( $N$ )的变化趋势图。可以看到针对两种不同参数的样品,最大可回复应变均发生在第一次压缩过程中,80 mm/s 试样的  $\epsilon_{\text{rec}}$  达到 5.78%,150 mm/s 试样的  $\epsilon_{\text{rec}}$  达到 4.92%;在十次循环压缩后,80 mm/s 试样的  $\epsilon_{\text{rec}}$  达到 4.99%,



150 mm/s 试样的  $\varepsilon_{\text{rec}}$  达到 4.55% (表 3); 随着循环次数增多, 两个试样的可回复应变均减少, 10 次循环后, 80 mm/s 和 150 mm/s 试样的可回复应变分别减少 0.79% 和 0.37%。采用本文中的工艺参数制备的钛镍合金获得的回复应变值与 SAEDI 等<sup>[11]</sup>获得的研究结果相当, 表现出良好的超弹性行为; 同时文中所报道的回复应变值远大于 HABERLAND 等<sup>[16, 23]</sup>的研究结果, 其通过 SLM 制备的  $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.3}$  合金在十次循环后, 回复应变约为 2.64%。通过对比分析, 可以发现采用文中的工艺参数运用 4D 打印技术能够制备高性能的钛镍合金。

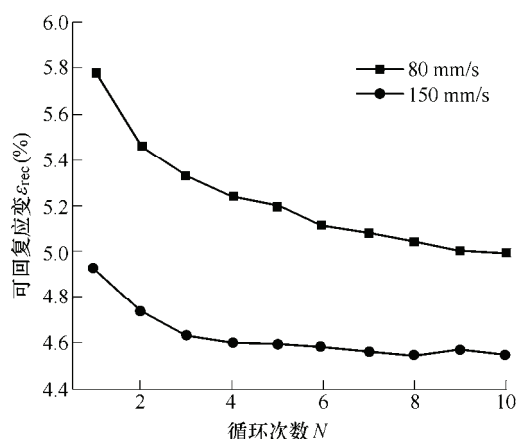


图 10 可回复应变的变化趋势

在循环压缩过程中, 由于位错形成产生塑性变形, 以及位错形成使得部分在压缩过程中形成的马氏体变得更加稳定, 使其在卸载过程中无法转变为奥氏体, 进而导致可回复应变的减少<sup>[23-24]</sup>。此外, 从二者曲线的变化趋势来看, 150 mm/s 试样的变化幅度更小、更平稳, 在 3 次循环后几乎保持稳定不变的可回复应变(图 10)。结合图 9 和图 10 可以发现, 4D 打印合金在一定温度条件下, 进行一次预压—卸载试验后, 再次进行加压—卸载, 可以获得近乎 100% 的回复应变, 这为其产业应用提供了可能。

表 3 不同扫描速度下 4D 打印钛镍合金超弹性性能总结(%)

试样 编号	第 1 次循环			第 10 次循环		
	$\varepsilon_{\text{tot}}$	$\varepsilon_{\text{rec}}$	$\varepsilon_{\text{irrec}}$	$\varepsilon_{\text{tot}}$	$\varepsilon_{\text{rec}}$	$\varepsilon_{\text{irrec}}$
1#	10.16	5.78	4.38	9.44	4.99	4.45
4#	9.33	4.92	4.41	10.42	4.55	5.87

### 3 结论

(1) 在扫描速度从 80 mm/s 到 150 mm/s 时, 试样中奥氏体相含量增加, 相转变温度减小, 这为通过工艺参数调控 4D 打印钛镍合金的相转变温度提供了坚实基础。

(2) SLM 工艺逐层制造的成形特点, 使得 4D 打印钛镍合金试样的顶面主要由细小胞状晶和树枝晶组成, 侧面则主要由沿成形方向的柱状晶组成。

(3) 超弹性测试表明激光扫描速度为 80 mm/s 时, 试样具有更大的可回复应变, 一次循环可回复应变可达 5.78%, 十次循环后可回复应变稳定在 5% 左右; 通过回复应变曲线的变化趋势, 可以发现采用 150 mm/s 扫描速度制备的 4D 打印钛镍合金经过三次压缩后能够表现出更加稳定的超弹性性能, 稳定的回复应变可以达到 4.55%。

### 参 考 文 献

- [1] 宋波, 卓林蓉, 温银堂, 等. 4D 打印技术的现状与未来[J]. 电加工与模具, 2018, 343(6): 1-7.  
SONG Bo, ZHUO Linrong, WEN Yintang, et al. The status and future of 4D printing technology[J]. Electromachining & Mould, 2018, 343(6): 1-7.
- [2] 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): 1-9.  
LU Haizhou, LUO Xuan, CHEN Tao, et al. Recent progress of 4D printing technology[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(2): 1-9.
- [3] CAI W, MENG X L, ZHAO L C. Recent development of TiNi-based shape memory alloys[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005, 9(6): 296-302.
- [4] MOHD J 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.
- [5] ELAHINIA M H, HASHEMI M, TABESH M, et al. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(5): 911-946.
- [6] DADBAKSH 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.
- [7] ELAHINIA M, SHAYESTEH M N, TAHERI A M, et al. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83: 630-663.
- [8] KANG L M, YANG C. A review on high-strength titanium alloys: Microstructure, strengthening, and properties[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 1801359.
- [9] YANG C, KANG L M, LI X X, et al. Bimodal titanium alloys with ultrafine lamellar eutectic structure fabricated by semi-solid sintering[J]. Acta Materialia, 2017, 132: 491-502.

- [10] LI S, HASSANIN H, ATTALLAH M M, et al. The development of TiNi-based negative Poisson's ratio structure using selective laser melting[J]. *Acta Materialia*, 2016, 105: 75-83.
- [11] SAEDI S, SHAYESTEH M 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.
- [12] 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.
- [13] CLARE A T, CHALKER P R, DAVIES S, et al. Selective laser melting of high aspect ratio 3D nickel-titanium structures two way trained for MEMS applications[J]. *International Journal of Mechanics & Materials in Design*, 2008, 4(2): 181-187.
- [14] 金莹, 刘平, 史金光, 等. 雾化压力对电极感应熔炼气雾化 TC4 粉末形貌与性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2018, 23(3): 312-317.
- JIN Ying, LIU Ping, SHI Jinguang, et al. Effects of gas-atomized pressure on morphology and properties of TC4 powder prepared by electrode-induced gas atomization[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2018, 23(3): 312-317.
- [15] MA J, KARAMAN I, NOEBE R D. High temperature shape memory alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(5): 257-315.
- [16] 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.
- [17] KOCKAR B, KARAMAN I, KIM J I, et al. Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(14): 3630-3646.
- [18] 谢致薇, 白晓军, 王国庆, 等. NiTi 形状记忆合金加热相变过程的 DSC 研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(10): 46-49.
- XIE Zhiwei, BAI Xiaojun, WANG Guoqing, et al. DSC analysis of heating transformation in NiTi shape memory alloys[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(10): 46-49.
- [19] 刘婷婷, 张长东, 廖文和, 等. 激光选区熔化成形悬垂结构熔池行为试验分析[J]. *中国激光*, 2016, 43(12): 70-76.
- LIU Tingting, ZHANG Changdong, LIAO Wenhe, et al. Experimental analysis of pool behavior in overhang structure fabricated by selective laser melting[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(12): 70-76.
- [20] YANG C, ZHAO Y J, KANG L M, et al. High-strength silicon brass manufactured by selective laser melting[J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 169-172.
- [21] 赵玉珍, 赵海燕, 史耀武. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢焊接熔池的组织模拟[J]. *焊接学报*, 2008, 29(12): 13-16.
- ZHAO Yuzhen, ZHAO Haiyan, SHI Yaowu, et al. Microstructure simulation in welding 1Cr18Ni9Ti steel[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 29(12): 13-16.
- [22] KIM B, CHAN H P, KIM H S, et al. Grain refinement and improved tensile properties of Mg-3Al-1Zn alloy processed by low-temperature indirect extrusion[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 76(1): 21-24.
- [23] SAEDI S, TURABI A S, TAHERI A M, et al. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 677: 204-210.
- [24] DADBAKSH S, VRANCKEN B, KRUTH J P, et al. Texture and anisotropy in selective laser melting of NiTi alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 650: 225-232.

作者简介: 卢海洲, 男, 1993 年出生, 博士研究生。主要研究方向为 4D 打印钛镍合金。

E-mail: mehzlu@mail.scut.edu.cn

杨超(通信作者), 男, 1977 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为金属新材料的制备与成形。

E-mail: cyang@scut.edu.cn