DOI: 10.3901/JME.2019.10.042

NiTi 形状记忆合金激光焊接的研究进展*

王晓南¹ 汪 杰² 陈夏明¹ 胡增荣³ 刘珍光⁴ 周 健¹

- (1. 苏州大学沙钢钢铁学院 苏州 215021;
2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100191;
3. 苏州大学轨道交通学院 苏州 215021;
4. 江苏科技大学材料科学与工程学院 镇江 212003)

摘要: NiTi 形状记忆合金因具有良好的形状记忆效应、超弹性、耐蚀性及生物相容性等被应用于生物医疗、航空航天及汽车等领域。激光焊接作为材料连接领域的重要技术之一,在 NiTi 形状记忆合金上的应用也受到了广泛关注。详细总结及分析国内外研究工作中关于 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的显微组织、力学性能、耐蚀性及生物相容性等方面的研究进展,同时分析如何提升 NiTi 形状记忆合金激光焊接质量的措施与机理。激光焊接过程中焊缝处镍元素的蒸发及热影响区内含镍金属间化合物的析出是导致焊接接头质量降低的根本原因,尽管通过工艺控制、焊缝合金化或焊后热处理等可提高焊接接头质量,但从目前结果来看仍有进一步提升的空间和需求。最后,结合现有研究进展及课题组的实际工作,给出 NiTi 形状记忆合金激光焊接未来可能的研究方向,旨在为后续的研究提供参考与借鉴。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 激光焊接; 形状记忆效应; 超弹性; 生物相容性

中图分类号: TG146

Research Progress of NiTi Shape Memory Alloy Laser Welding

WANG Xiaonan¹ WANG Jie² CHEN Xiaming¹ HU Zengrong³
LIU Zhengguang⁴ ZHOU Jian¹

- (1. Shagang School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215021;
2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191;
3. School of Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215021;
4. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003)

Abstract: NiTi shape memory alloys have been widely used in biomedical, aerospace and automotive fields due to their shape memory effect, superelasticity, good corrosion resistance and biocompatibility. Laser welding is one of the most important technologies in the field of material connection, and its application in NiTi shape memory alloys has attracted wide attention in recent years. The research progress on the microstructure, mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibility of NiTi shape memory alloy laser welded joints at home and abroad is summarized and analyzed in detail. Meanwhile, the measures and mechanism of how to improve the quality of NiTi shape memory alloy laser welding are also analyzed. The evaporation of nickel in fusion zone and the precipitation of nickel-containing intermetallic in heat-affected zone are the basic reasons for the quality reduction of welded joints during laser welding. Although the quality of welded joints can be improved by process control, weld alloying or post-weld heat treatment, there is still room and demand for further improvement from the present results. Finally, the possible future research directions of laser welding of NiTi shape memory alloys are given based on the current research progress and the practical work of the research group in order to provide some reference for the follow-up research.

Key words: NiTi alloy; laser welding; shape memory effect; corrosion resistance; biocompatibility

* 国家自然科学基金(51775102)和中国博士后特别基金(2018T110542)资助项目。20180726 收到初稿, 20190124 收到修改稿

0 前言

形状记忆合金因具有良好的形状记忆效应、超弹性、耐蚀性及生物相容性^[1], 在航空航天、汽车工业、生物医疗等领域有着广泛的应用。如将形状记忆合金制造成温控水阀、火灾检查阀门、飞机机翼支撑架、宇宙卫星天线等设备; 制造减震器、汽车轮胎等器件; 制造牙齿矫形器、人造血管、脊柱侧弯矫形器等器件^[2-4]。经历了几十年的研发, 现有的形状记忆合金主要包括: NiTi 基合金、Au 基合金、Cu 基合金、Ag 基合金、NiAl 基合金、Co 基合金以及 Fe 基合金^[5-11]。统计表明, NiTi 形状记忆合金占形状记忆合金使用总量的 90% 以上^[12-13]。

在实际使用及制造过程中, 难免会涉及对 NiTi 形状记忆合金进行焊接。不同于普通的合金(如铝、钢、钛合金), NiTi 形状记忆合金的焊接除了要求焊接接头无缺陷、力学性能达到一定要求外, 还必须保证焊接接头的形状记忆效应、超弹性等功能特性满足需求^[14], 因此其焊接接头质量更难把控。目前, 用于 NiTi 形状记忆合金的焊接工艺主要有: 钨极气体保护焊、激光焊、等离子束焊、电子束焊、电阻焊、超声波焊、爆炸焊、摩擦焊、钎焊以及反应扩散焊^[15]。其中, 激光焊由于具有焊接速度快、热影响区小及焊接接头成形好等优点而特别适用于各种形状(线、薄板、管^[16-18])NiTi 形状记忆合金的焊接。

因此, 本文对以激光作为热源的 NiTi 形状记忆合金焊接方面的研究工作进行总结, 着重分析 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的组织性能演变规律及调控机理。

1 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的组织及性能

1.1 显微组织及相转变

NiTi 形状记忆合金组织形貌一般为等轴状。其基体相结构可分为三类: ① 近似 CsCl 结构的体心立方晶体结构, 称为奥氏体相(B_2 相); ② 低对称性的单斜晶体结构, 称为马氏体相($B_{19'}$ 相); ③ 菱形晶体结构, 称为 R 相。具体相组成与合金所处的环境温度有关。环境温度高于合金的 M_s 点(马氏体相变起始温度)时, 组织为奥氏体相; 环境温度低于 M_f 点(马氏体相变终止温度)时, 组织为马氏体相; 环境温度介于 $M_s \sim M_f$ 之间时, 组织为奥氏体相 +

马氏体相。

图 1^[19]给出了 NiTi 合金激光焊接接头的宏观形貌。焊接接头主要包括焊缝、熔合线和热影响区。由于熔合线尺寸非常小, 所以研究者更多关注焊缝和热影响区的显微组织形貌及相转变。

图 1 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头显微组织

焊缝区在激光焊接过程中经历了熔化及凝固过程, 由于激光焊接热输入或激光焊接工艺参数影响着焊缝区的温度梯度(G)、过冷度(ΔT)和晶体生长速率(R), 而 G/R 和 $G \cdot R$ 分别决定着晶粒的形貌及尺寸^[20], 即激光焊接工艺参数会影响焊缝区晶粒的形貌及尺寸。CHAN 等^[21]利用光纤激光器对 NiTi 形状记忆合金薄板进行了对接拼焊, 研究了焊接工艺参数对焊缝晶粒形貌的影响。如图 2 所示^[21], 熔合线为平面状组织, 随着距焊缝中心距离的减小, 组织形貌转为胞状, 再由胞状转为树枝状。且随着距焊缝中心距离的减小, 熔池的冷却速度逐渐增大, 所以胞状晶或树枝晶的尺寸逐渐减小, 至焊缝中心处达到最小($2.5 \sim 4.8 \mu m$)。焊接功率和焊接速度对焊缝晶粒的形貌和尺寸也有影响, 如固定焊接速度, 提高焊接功率由于会减小熔池的温度梯度, 即 G/R 减小, 所以导致焊缝组织形貌由胞状转为树枝状或等轴状; 而降低焊接功率与焊接速度之比, 由于能提升熔池的冷却速度, 所以能细化焊缝晶粒。

图 2 焊接接头焊缝边界处晶粒的形貌

热影响区在焊接过程中未发生化学成分的改变, 只是在焊接热循环的作用下发生了升温 and 冷却过程, 其组织形貌与母材的原始状态有关。若母材焊前未经历过热处理, 则热影响区中可能出现晶粒

尺寸改变、第二相析出及再结晶等现象。由图 1 可见, 靠近熔合线的母材组织在焊接热循环的作用下发生了再结晶, 晶粒得到了细化^[19]。而若母材在焊接前经历过热处理, 则焊接接头中不会出现热影响区, 其原因在于焊前热处理已使该区域组织发生改变, 改变后的组织在热力学上为稳定态, 所以焊接过程中的温升将不能导致显微组织再次发生改变^[22-23]。

激光焊接过程中, 在高能量密度激光的作用下, 焊接熔池温度高于镍元素沸点, 镍元素发生蒸发, 从而导致焊缝区的镍元素含量降低。同时, 在焊缝和热影响区内含镍金属间化合物(如 NiTi_2 、 Ni_3Ti 和 Ni_4Ti_3)^[20,24-30]的析出也会造成基体中镍含量的下降。研究表明^[31], 镍含量的改变对相变温度的影响非常显著, 镍含量下降 0.1% 就能引起相变温度上升约 20 K。OLIVEIRA 等^[11]及 IJIMA 等^[32]均得出了类似的结果, 如图 3 所示^[11], 焊接接头相变温度相对于母材有所上升, 从而在室温时就出现了马氏体转变。

图 3 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头 X 射线衍射结果

焊接接头的晶粒尺寸相对于母材发生改变也是其相变温度不同于母材的原因之一。这是因为晶粒尺寸越小, 晶界面积越大, 则马氏体相变的形核点会越多, 所以马氏体相变温度越高^[33]。

若焊接过程中如果引入了杂质原子(如氧原子), 则可能导致焊接接头的相变温度出现不同方向的偏移。如在 HSU 等^[23]的研究中, 母材和焊接接头焊缝处的氧含量(质量分数)分别为 0.3‰、0.5‰, 而对比 DSC 曲线可以发现, 焊接接头的 M_s 点约为 32 °C, 低于母材(~38 °C)。他们的报道中虽然未给出析出相的种类及含量(可能因为含量较小而无法检测出), 但在 FRENZEL 等^[34]的研究中可以看出, 氧的引入会使再凝固的 NiTi 形状记忆合金中析出 Ti_2NiO_x 相, 导致基体中镍含量发生改变。他们给出了 NiTi 形状记忆合金基体中镍含量与引入氧含量的关系, 如下式所示^[34]

$$x_{\text{Ni}}^{p,o,c} = \frac{1-x_o-x_c}{1-7x_o-2x_c} \cdot x_{\text{Ni}}^p - \frac{2x_o}{1-7x_o-2x_c}$$

式中, $x_{\text{Ni}}^{p,o,c}$ 为基体中的镍含量; x_{Ni}^p 为合金的名义镍含量(>50%); x_o 为引入的氧含量; 含量为质量分数。从公式中可以看出, 基体中镍含量随氧含量的增加而增加, 所以导致了相变温度负向偏移。

激光焊接除了引起焊接接头的相变温度相比于母材发生变化之外, 还可能引起相变行为的改变。原因在于激光焊接相当于对母材进行固溶退火处理^[35], 能消除焊前冷加工或热处理对母材相变行为的影响, 所以焊接接头表现出与母材不同的相变行为。图 4 所示为 FALVO 等^[36]对母材及焊接接头的 DSC 测试结果。可以看出, 虽然在加热过程中, 母材和焊接接头均表现为一步相变: 马氏体→奥氏体。但在冷却过程中两者出现了不同, 母材表现为两步相变, 奥氏体→R 相^[37]→马氏体, 而焊接接头仅表现为一步相变, 奥氏体→马氏体。

图 4 DSC 曲线

1.2 焊接接头的力学性能

1.2.1 单向拉伸性能

通常情况下, NiTi 形状记忆合金的拉伸应力-应变曲线包含四个阶段: I 弹性变形阶段; II 马氏体相变阶段; III 马氏体弹性变形阶段; IV 塑性变形阶段。图 5^[16]给出了 NiTi 形状记忆合金的拉伸应力-应变曲线。

图5 NiTi 形状记忆合金的拉伸应力-应变曲线

拉伸应力-应变曲线中第 II 阶段的变形机制是受到拉伸温度的影响。LIU 等^[16]研究表明: ① 当拉伸温度低于 M_f 点时, 由于此时 NiTi 形状记忆合金的组织为马氏体, 因此变形依赖于马氏体变体的再取相, 而马氏体变体再取向临界应力是不随应变而变化的, 所以该阶段表现为恒定应力平台, 如图 5 中曲线(1)所示; ② 当拉伸温度介于 M_s 点 $\sim T_d$ 点(奥氏体塑性变形临界温度)时, 由于此时合金的组织为奥氏体, 因此变形依赖于应力诱导马氏体相变, 同样应力诱导马氏体相变临界应力是不随应变而变化的, 所以该阶段也表现为恒定应力平台, 如图 5 中曲线(2)所示; ③ 当拉伸温度高于 T_d 时, 合金在第 I 阶段结束后将发生塑性变形直至试样断裂, 如图 5 中曲线(3)所示。

对于图 5 曲线(1)、(2)中第 III 阶段的变形机制目前尚不统一, 大多数人认为该阶段只发生马氏体的弹性变形。但是, MIYAZAKI 等^[17]认为该阶段同时发生马氏体的弹性变形和应力诱导残余奥氏体相变。所以该阶段更确切的变形机制还需要未来更深入的研究。

在 GUGEL 等^[18]的试验结果中, NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的抗拉强度仅为母材的 70%, 延伸率也显著低于母材。与之相比, CHAN 等^[21]得到的结果较为理想: 焊接接头的抗拉强度达母材的 95%, 延伸率也达母材的 93%。焊接接头抗拉强度相对于母材降低的主要原因在于激光焊接过程中基体中镍含量下降。镍含量的下降使得马氏体相变温度升高, 焊后冷却过程中较多的奥氏体转变为了马氏体, 而已有研究表明^[38], NiTi 形状记忆合金中马氏体相的强度要低于奥氏体相, 所以焊接接头的强度较母材降低。

然而在现有文献中, 也有少量 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的强度高于母材的报道。例如 HSU 等^[23]的试验结果显示: 焊接接头的延伸率虽然低于母材, 但抗拉强度显著高于母材。主要原因如前所

述, 焊接过程中杂质原子(如氧原子)的引入使基体中的镍含量升高, 使得马氏体的相变温度发生了负向偏移, 从而焊接接头中马氏体含量低于母材。

1.2.2 超弹性性能

形状记忆合金在外力作用下的可恢复变形能力为其他金属的几十倍, 普通金属的弹性应变一般在 0.5% 以下, 而形状记忆合金可达 5%~20%^[39], 该特性则为超弹性。超弹性源于应力诱导马氏体相变, 即所施加的载荷超过马氏体相变临界应力时, 发生马氏体相变, 去除载荷后, 马氏体发生逆相变, 应变也随之消失。

NiTi 形状记忆合金的超弹性可通过应力诱导马氏体相变临界应力、拉伸后残余应变及能量存储率来评价。其中, 最为常用的评价指标是应力诱导马氏体相变临界应力。

在采用应力诱导马氏体相变临界应力方面, CHAN 等^[40]对 NiTi 形状记忆合金母材和激光焊接接头进行了循环拉伸测试(循环次数为 100, 施加应变量为 4%), 循环载荷条件下的应力-应变曲线如图 6 所示^[40]。与母材相比, 由于激光焊接使焊缝和热影响区内产生了残余应力, 且使两区域显微组织相对于母材发生了改变, 所以这两区域的应力诱导马氏体相变临界应力均低于母材, 反映在拉伸应力-应变曲线上即为图 6b 中箭头所指的应力诱导马氏体相变核峰(由低至高依次为焊缝、热影响区、母材)。

图6 循环载荷条件下的拉伸应力-应变曲线

CHAN 等^[21]采用单次拉伸后的残余应变变量评价了母材和焊接接头的超弹性。结果表明,不同试验条件下,焊接接头的残余应变变量均高于母材。其主要原因在于焊缝和热影响区内析出的金属间化合物抑制了马氏体的再取向,导致残余应变变量上升。

相比于应力诱导马氏体相变临界应力和残余应变变量的评价方法,能量存储率 η 是评价 NiTi 形状记忆合金超弹性更直观的指标,其计算式^[41]为

$$\eta = E_2 / (E_1 + E_2)$$

式中, E_1 为加载过程中合金本身消耗的能量, E_2 为合金在加载过程中能够存储或在卸载过程中能够释放的能量,拉伸应力-应变曲线中 E_1 、 E_2 的含义如图 7 所示^[23]。

图 7 加载-卸载曲线中 E_1 、 E_2 示意图

从 KHAN 等^[42]的循环拉伸(循环次数为 50 次,施加应变量为 6%)结果中可以看出,焊接接头能量存储率 η 的变化规律与母材不同。虽然最终达到为与母材相同的水平,但在前 5 次循环内,焊接接头的能量存储率均高于母材。其主要原因在循环初始阶段,由于焊缝和热影响区的应力诱导马氏体相变临界应力低于母材,所以在拉伸过程中焊接接头内产生了塑性变形,这相当于对焊接接头进行了冷加工变形,所以其能量存储率有所提高^[41],之后焊接接头内塑性变形程度逐渐达到稳定,能量存储率逐渐与母材一致。

由上可见,尽管采用了不同的方法对焊接接头和母材的超弹性进行了评价,但是几种评价方法的本质却是类似的,均为焊接接头内产生了残余应力或显微组织相对于母材发生了变化。

施加应变变量、试验温度、拉伸样品形状等试验条件对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的超弹性也有一定程度的影响。

FERNANDES 等^[43]分别对 NiTi 形状记忆合金母材和激光焊接接头进行了循环拉伸测试(循环次数为 30,施加应变变量分别为 4%、6%、8%)。结果表明,当施加应变变量低于 6%时,焊接接头的残余

应变变量约为 0.7%,高于母材(~0.5%);而当施加应变变量高于 6%时,焊接接头的残余应变变量约为 2.4%,显著低于母材(~4.4%)。需要注意的是,该试验结果与 CHAN 等^[21]的不同,原因可能与该循环拉伸试验中所用的变形速率(0.05%/s)与 CHAN 等的(0.003%/s)不同有关。由此可以看出,在一定的试验条件下,焊接接头也能表现出超弹性优于母材的结果。

TUISSI 等^[44]研究了试验温度对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头超弹性的影响(施加应变量为 4%)。结果表明,温度为 30℃时,焊接接头的超弹性较差(残余应变变量约为 1.5%),而温度为 50℃和 60℃时,焊接接头的超弹性有所提升(残余应变变量均为 0.7%)。其主要原因是在较低的温度下,位错滑移的临界应力低于马氏体相变临界应力,在发生马氏体相变前试样内产生了不可恢复的塑性变形,导致最终残余应变变量增加。

拉伸试样中焊缝体积的不同也可能对试验结果产生影响。在 HSU 等^[23]的工作中,所采用的拉伸样品的焊缝是平行于样品长度方向的(其他研究中焊缝是垂直于样品长度方向的),故焊缝占整个拉伸样品的 66%。他们发现了一些不同于其他研究的结果,如在整个循环拉伸过程中焊接接头的应力诱导马氏体相变临界应力始终高于母材。且在循环变形过程中(循环次数为 50 次,施加应变量为 3%),焊接接头的能量存储率始终高于母材,如图 8 所示^[23]。他们仅从循环拉伸应力-应变曲线(图 9^[23])中进行了分析:由于焊接接头的 E_1 值略小于母材, E_2 值略大于母材,所以 η 值略高于母材。出现上述异常现象的原因可能是拉伸样品中较大的焊缝体积(占样品 66%)使试样内形成了更高比例的组织缺陷(偏析、杂质原子及粗大枝晶),抑制了马氏体相变。

图 8 能量存储率 η 随循环次数的变化

综上所述,激光焊接虽然改变了焊接接头的超弹性,但焊接接头超弹性性能的体现还与外界条件有关,因此在实际应用时还应考虑外界条件的影响。

图9 不同循环次数下的应力应变曲线

1.3 焊接接头的形状记忆效应

形状记忆效应是 NiTi 形状记忆合金的特殊性质, 源于热弹性马氏体相变。如图 10 所示^[45], 高温奥氏体相冷却至 M_s 点温度以下时发生马氏体相变, 呈自适应形态排布的马氏体变体在相变过程中形状变化能相互抵消, 所以相变过程中材料形状不发生任何改变。随后加载过程中, 处于有利位向的马氏体变体通过消耗其他不利位向的变体长大, 最终形成单一位向的变体且沿外加应力方向应变最大。加载结束后单一位向的马氏体变体在热力学上是稳定的, 卸载后不发生逆向转变, 应变也保持不变。随后对材料加热, 当温度达到 A_s 点时发生奥氏体相变, 至 A_f 点(奥氏体相变结束温度)时奥氏体相变完成, 但由于马氏体的对称性较低, 故只能转变为初始母材的位向, 材料也恢复至初始形状。此外, NiTi

图10 形状记忆效应示意图

形状记忆合金经过“训练”处理还能产生双程形状记忆效应, 即能同时记忆高温($>A_f$)形状和低温($<M_s$)形状^[45]。

激光焊接改变了合金的显微组织, 从而影响了马氏体相变和逆相变过程, 所以焊接接头的形状记忆效应相对于母材会有所改变。从对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头和母材的弯曲试验(弯曲角度为 90°)^[46]结果中可以看出, 焊接接头的形状恢复率仅为 67%, 显著低于母材(100%)。原因在于激光焊接破坏了焊接接头中部分马氏体变体界面的有序性, 导致这些马氏体变体的可动性降低, 不再满足形状记忆效应的晶体结构制约条件。

施加应变量的大小对焊接接头的形状记忆效应也有一定的影响。如 FALVO 等^[36]分别对 NiTi 形状记忆合金母材和激光焊接接头进行循环拉伸测试, 对比了两试样循环变形过程中热诱导形状恢复量的变化。结果表明, 初始阶段(施加应变量为 $<5\%$), 焊接接头和母材的热诱导形状恢复量相等且均随施加应变量的增加而增大; 但当施加变形量超过 5% 时, 焊接接头的热形状恢复量出现了下降。OLIVEIRA 等^[11]通过弯曲试验(施加应变量为 2% 、 4%)也得到了相同的结果, 在较小的施加应变下 NiTi 形状记忆合金的形状记忆效应不会受到焊接的影响, 焊接接头的形状恢复率能达到母材的水平。主要原因在于较小的施加应变下不足以引起位错滑移, 从而不会产生永久应变。因此可以看出, 在较小的施加应变下, 焊接不会恶化 NiTi 形状记忆合金的形状记忆效应, 焊接接头的形状记忆效应能达到母材水平。

此外, 激光焊接可能会影响 NiTi 形状记忆合金的双程形状记忆效应, 如从 FALVO 等^[47]的循环拉伸试验(为防止断裂, 母材的循环次数设为 8, 焊接接头的设为 7, 施加应变均设为 3.5%)中可以看出, 焊接接头的双程形状恢复量表现为与母材不同。焊接接头的双程形状恢复量先随循环次数的增加而增加, 随后出现下降, 而母材的双程形状恢复量一直随循环次数的增加而增加。并且在循环拉伸过程中焊接接头的双程形状恢复量始终低于母材。其原因可能是激光焊接改变了合金的显微组织, 焊接接头在循环拉伸过程中产生了更高的塑性变形量, 从而双程形状记忆效应出现了降低。

1.4 焊接接头的耐腐蚀性及生物相容性

近年来利用 NiTi 形状记忆合金制造的心脏支架^[48]、牙齿矫正丝^[49]等生物医疗器件受到了广泛的关注。NiTi 形状记忆合金能用于生物医疗领域的前提条件是其在人体内环境中具有良好的耐腐

蚀性及生物相容性。由于激光焊接技术适用于生物医疗微型器件的连接,所以对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头耐腐蚀性及生物相容性的研究极其必要。

激光焊接过程中,焊缝和热影响区分别经历了熔化/凝固、加热/冷却过程,显微组织相对于母材发生了改变。在 CHAN 等^[50]的试验结果中,焊缝及热影响区晶粒尺寸均较母材大,即晶界面积较母材小。在 Ni 基合金中,晶界是阻碍腐蚀发生的屏障^[51],晶界面积的减小会降低耐腐蚀性,所以最终焊接接头的耐腐蚀性差于母材。金属间化合物对 NiTi 形状记忆合金的耐腐蚀性也有一定影响。HSU 等^[23]的报道称,金属间化合物是钝化膜的优先击穿位置,会优先发生腐蚀。由于焊接接头金属间化合物的形成趋势较母材大,所以更易于腐蚀。因此,焊接 NiTi 形状记忆合金时应尽可能地调整焊接工艺参数以避免焊接接头中晶粒粗化及有害金属间化合物的析出,从而从源头上降低焊接过程对 NiTi 形状记忆合金耐腐蚀性的影响。

NiTi 形状记忆合金的耐腐蚀性源于表面形成的钝化膜,焊接接头的表面形貌及表面化学成分会影响在腐蚀环境中形成的钝化膜的形态,从而影响合金的耐腐蚀性。通过调整表面形貌及表面化学成分,焊接接头的耐腐蚀性能得到改善。例如 YAN 等^[52]就得到了焊接接头的耐腐蚀性优于母材的结果。其主要原因在于他们得到的焊接接头相比于母材表面有更高的光洁度、内部的碳化物含量更少且 Ti/Ni 比更高,从而表面形成了相比于母材更佳的钝化膜。

在应力的作用下, NiTi 形状记忆合金会发生马氏体/奥氏体相变,而相变对合金的耐腐蚀性也有一定的影响。

图 11 给出了 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头在载荷作用下的开路电位(OCP)曲线,所处介质为 Hank's 溶液^[50]。可以看出,拉伸过程中 OCP 曲线可分为四个阶段,第 I 阶段随应变量的增加 OCP 仅有微小幅度的降低,说明该阶段施加的应变不足破坏拉伸试样完整的钝化膜。第 II 阶段随应变量的增加 OCP 急剧降低,这是由于焊缝和热影响区中应力诱导马氏体相变所致,因为马氏体的腐蚀电位是低于奥氏体的^[53]。第 III 阶段由于钝化膜自愈合过程会增大腐蚀电位,所以随应力诱导马氏体相变的进行 OCP 降低的幅度减小。第 IV 阶段应力诱导马氏体相变结束,且试样中出现了塑性变形,导致拉伸试样的钝化膜破裂,所以 OCP 再一次急剧降低。拉伸过程中试样的钝化膜被破坏后,裸露的金

属会与水反应形成新的氧化膜和氢,而产生的氢部分会被试样吸收导致其在拉伸过程中提前断裂,所以从图 11^[50]中可以观察到,焊接接头在 Hank's 溶液中的延伸率低于在油中的延伸率。

图 11 焊接接头的应力应变曲线及 OCP 变化曲线

目前,关于 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头人体生物相容性的研究相对较少。CHAN 等^[54]研究了 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的人体生物相容性,得到了较好的结果,如图 12 所示^[54]。NiTi 形状记忆合金与人体生物相容性通常通过人体细胞在合金上的形貌及覆盖率进行评价,而人体细胞在合金上的形貌及覆盖率受合金表面粗糙度、表面形貌以及表面化学成分的影响。因此他们研究了这三方面因素对间质干细胞(MSC)在焊接接头上的形貌、覆盖率的影响。结果表明,焊缝组织对 MSC 在基体上的形貌具有导向作用,即 MSC 会沿焊缝组织排布方向进行排列;焊接接头表面的沟槽对 MSC 的形貌也具有导向作用,即 MSC 也会沿沟槽排布方向进行排列;焊接接头表面粗糙度虽然对 MSC 的形貌影响不明显但对 MSC 的覆盖率影响较明显,粗糙度越高,则覆盖率越高。相比于热影响区和母材,焊缝由于具有更高的 Ti/Ni 比,有利于钝化膜的形成^[55],所以 MSC 在焊缝处的覆盖率较高。

图 12 细胞在基体上的覆盖率

2 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头组织性能调控

综上所述, NiTi 形状记忆合金进行激光焊接后, 由于镍元素的蒸发或金属间化合物的析出, 焊缝及热影响区的固溶镍含量发生了变化, 所以焊接接头的各种性能往往弱于母材。调控 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的显微组织及化学成分是提高其性能的关键。因此, 国内外学者在焊缝合金化^[29,56-58]和焊后热处理^[59-62]方面开展了诸多有价值的研究工作。

2.1 焊缝合金化

ZHAO 等^[56-58]以 Ce 为中间层, 对 NiTi 形状记忆合金进行了激光拼焊, 研究了焊接接头的显微组织及性能。Ce 的添加使焊缝组织由方向性明显的柱状晶转变为类似于经过热处理的组织。拉伸试验结果显示, 含 Ce 焊接接头的抗拉强度为 780 MPa(为母材的 150%), 延伸率为 30%(为母材的 200%)。其主要原因在于 Ce 的添加细化了焊缝组织, 强化了晶粒间的连接。焊接接头相变行为及超弹性如图 13 所示, Ce 对焊接接头相变行为的影响不明显, 相变过程及相变温度几乎不发生改变。这可能是因为所添加的 Ce 含量(<1%)不足以引起相变行为或相变温度的改变。拉伸试验结果如图 14 所示, 相比于母材

图 13 DSC 曲线^[58]

图 14 拉伸应力-应变曲线^[58]

和无中间层焊接接头, 含 Ce 焊接接头的应力-应变曲线中出现了罕见的双应力平台, 这是因为 Ce 的添加使焊缝中的马氏体类型发生了改变, 从而诱导产生了多步应变恢复行为。

LI 等^[29]在研究 Cu 对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头显微组织及性能的影响时发现, Cu 的添加使焊缝中析出了 Cu_3Ti 及 Cu 基固溶体, 含 Cu 焊接接头的抗拉强度介于 489~536 MPa 之间, 约为母材的 50%, 且明显高于无中间层焊接接头(约为母材的 35%)。其主要原因在于 Cu_3Ti 能提高焊接接头的强度, 且 Cu 基固溶体能缓解应力集中, 改善焊接接头的力学性能^[63]。

理论上而言, 焊缝合金化的目的在于控制有害金属间化合物的析出、相变温度点的调控、显微组织控制等, 从而改善焊接接头的相变行为、机械响应、耐腐蚀性及人体生物相容性等。鉴于不同元素与镍和钛元素之间的交互作用, 更多的焊缝合金化方式有待于进一步探索和研究。

2.2 焊后热处理

CHAN 等^[40]研究了焊后热处理对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头显微组织的影响, 热处理前后焊缝及热影响区的显微组织如图 15 所示^[40]。热处理前, 焊缝内一次树枝晶清晰可见, 无二次或三次树枝晶, 热影响区为等轴晶。在 450 °C 保温 1 h 后, 焊缝和热影响区的显微组织发生了明显的变化, 焊缝和热影响区内的马氏体在温度的诱导下发生了孪晶化, 所以两区域内均出现了孪晶马氏体。经 XRD 和 TEM 测试表明, 热处理诱导焊缝中析出了 Ni_4Ti_3 相, 且在相同热处理时间下, 热处理温度越高, Ni_4Ti_3 相尺寸越大。

图 15 热处理前后焊接接头显微组织形貌

图 16^[40]给出了焊后热处理对 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头拉伸性能的影响^[40], 由图可见, 热处理后焊接接头的抗拉强度和延伸率虽未达到母材

水平, 但较未经过热处理的焊接接头而言有显著的改善, 且热处理后焊接接头的应力诱导马氏体相变临界应力有所降低, 原因在于焊缝中析出的 Ni_4Ti_3 相与基体之间会形成强烈的局部应力场, 能补偿应力诱导马氏体所需的应力。

图 16 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头的拉伸应力-应变曲线

选择适宜的热处理工艺参数能显著改善焊接接头的耐腐蚀性, 如图 17 所示^[28]。在适宜的热处理温度下(如 573 K), 焊接接头的耐腐蚀性达到最佳, 而热处理温度过高时(如 773 K), 焊接接头的耐腐蚀性改善程度下降, 甚至当热处理温度达到 973 K 时, 焊接接头的耐腐蚀性反而恶化。这是因为适当的热处理温度能使焊接接头表面的 Ti/Ni 比升高且能细化表面晶粒, 有利于表面 TiO_2 钝化膜的形成, 所以耐腐蚀性提升, 而热处理温度过高则会减缓 TiO_2 钝化膜的形成, 恶化耐腐蚀性。

图 17 NiTi 形状记忆合金激光焊接接头动电位极化曲线

因此, 焊后热处理作为一种材料加工工艺能释放焊接接头中的残余应力, 改善焊接接头的显微组织, 有望提升力学及功能特性。但是上述研究工作中更多的是基于离线热处理来完成, 伴随着激光可控性的逐步提高, 利用激光来进行在线热处理可能会成为未来的一个探索方向。

3 结论

基于以上分析和讨论, 以激光作为热源的焊接技术应用在 NiTi 形状记忆合金的连接已经得到了国内外学者的广泛关注, 智能材料与激光技术的碰撞必将带来新的科学问题和技术难题, 有待于进一步的探索和研究。

(1) 激光焊接尽管具有诸多的优势, 但是从目前的结果来看, 激光焊接 NiTi 形状记忆合金接头的形状记忆性能、超弹性及耐腐蚀性等仍然很难达到母材的水平。其最根本的原因在于激光焊接过程中焊缝区镍元素的蒸发及热影响区内含镍第二相的析出导致接头内的镍浓度降低, 从而影响到相变行为及显微组织。焊缝合金化和焊后热处理能改变焊接接头的显微组织、调整相变温度、改善焊接接头的性能, 但仍有待于进一步的系统研究和深入探索。

(2) 由于原位分析(原位扫描电镜、原位 XRD)较少, 对加载/卸载过程中应力诱导马氏体相变(或马氏体变体再取向)的机理、焊接过程中金属间化合物(如 Ni_4Ti_3 、 Cu_3Ti)的析出及接头不同区域内的组织转变仍缺乏明确的认识, 有待于进一步的揭示。

(3) 由于人体内的免疫反应及愈合过程十分复杂, 仅在单一细胞介质中评价焊接接头的生物相容性远远不够, 因此在模拟人体真实内环境的介质中焊接接头的生物相容性研究亟待进行。

参 考 文 献

- [1] MEHRSHAD M, ANNAMARIA G, ANDREA B, et al. Laser welding of NiTi shape memory sheets using a diode laser[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 108: 142-149.
- [2] 胡益丰, 邓文, 黄乐. NiTi 合金形状记忆效应的微观机制研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(2): 114-117.
HU Yifeng, DENG Wen, HUANG Le. Research progress in micromechanism of shape memory effect of NiTi alloy[J]. Materials Review, 2006, 20(2): 114-117.
- [3] 李启全, 祁珊. NiTi 形状记忆合金超弹性的研究进展[J]. 上海有色金属, 2003, 24(4): 170-174.
LI Qiquan, QI Shan. Research progress on superelasticity of shape memory alloys[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2003, 24(4): 170-174.
- [4] 耿芳, 石萍, 杨大智. NiTi 形状记忆合金在生物医用领域的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 36(1): 11-14.
GENG Fang, SHI Ping, YANG Dazhi. Research progress of NiTi shape memory alloy in biomedical field[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(1): 11-14.

- [5] HUMBEECK J V. Non-medical applications of shape memory alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1999, 273: 134-148.
- [6] HUNG C H, CHANG F Y. Curve micromachining on the edges of nitinol biliary stent by ultrashort pulses laser[J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 90: 1-6.
- [7] KO W S, MAISEL S B, GRABOWSKI B, et al. Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 123: 90-101.
- [8] FERNANDES F M, MAHESH K K, CRACIUNES C M, et al. In situ structural characterization of laser welded NiTi shape memory alloys[J]. *Mater Sci Forum*, 2013, 738-739: 338-343.
- [9] MIRSHEKARI G R, SAATCHI A, KERMANPUR A, et al. Laser welding of NiTi shape memory alloy: Comparison of the similar and dissimilar joints to AISI 304 stainless steel[J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 54(32): 151-158.
- [10] OLIVEIRA J P, MIRANDA R M, SCHELL N, et al. High strain and long duration cycling behavior of laser welded NiTi sheets[J]. *International Journal of Fatigue*, 2016, 83(2): 195-200.
- [11] OLIVEIRA J P, FERNANDES F M B, SCHELL N, et al. Shape memory effect of laser welded NiTi plates[J]. *Functional Materials Letters*, 2015, 08(6): 647-652.
- [12] OLIVEIRA J P, FERNANDES F M B, MIRANDA R M, et al. Residual stress analysis in laser welded NiTi sheets using synchrotron X-ray diffraction[J]. *Materials & Design*, 2016, 100: 180-187.
- [13] OLIVEIRA J P, FERNANDES F M B, MIRANDA R M, et al. Effect of laser welding parameters on the austenite and martensite phase fractions of NiTi[J]. *Materials Characterization*, 2016, 119: 148-151.
- [14] CHAN C W, MAN H C, YUE T M. Parameter optimization for laser welding of NiTi wires by the Taguchi method[J]. *Lasers in Engineering*, 2015, 30(3-4): 247-265.
- [15] OLIVEIRA J P, MIRANDA R M, FERNANDES F M B. Welding and joining of NiTi shape memory alloys: A review[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 88: 412-466.
- [16] LIU Yinong, HONG Xiang. Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 1998, 270(1-2): 154-159.
- [17] MIYAZAKI S, OTSUKA K, SUZUKI Y. Wear characteristics of TiNi shape memory alloys[J]. *Scripta Metall*, 1997, 28(9): 1871-1877.
- [18] GUGEL H, SCHUERMANN A, THEISEN W. Laser welding of NiTi wires[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, s 481-482(21): 668-671.
- [19] OLIVEIRA J P, FERNANDES F M B, MIRANDA R M, et al. On the mechanisms for Martensite formation in YAG laser welded Austenitic NiTi[J]. *Shape Memory & Superelasticity*, 2016, 2(1): 114-120.
- [20] KOU S. *Welding metallurgy*[M]. 2nd ed. New Jersey: University of Wisconsin, 2003.
- [21] CHAN C W, MAN H C, YUE T M. Effects of process parameters upon the shape memory and pseudo-elastic behaviors of laser-welded NiTi thin foil[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2011, 42(8): 2264-2270.
- [22] SCHLOSSMACHER P, HAAS T, SCHÜSSLER A. Laser-welding of a Ni-Rich TiNi shape memory alloy: Mechanical behavior[J]. *Journal De Physique IV*, 1997, 7(5): C5-251-C5-256.
- [23] HSU Y T, WANG Y R, WU S K, et al. Effect of CO₂ laser welding on the shape-memory and corrosion characteristics of TiNi alloys[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2001, 32(3): 569-576.
- [24] OLIVEIRA J P, CAVALEIRO A J, SCHELL N, et al. Effects of laser processing on the transformation characteristics of NiTi: A contribute to additive manufacturing[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 152: 122-126.
- [25] TUISSI A, BASSANI P, GEROSA M, et al. CO₂ laser welding of NiTi/Ni-based alloys[R]//International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-2003). Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, May 05-08, 2003, Pacific Grove, CA. 2004: 229-238.
- [26] SCHLOSSMACHER P, HAAS T, SCHUSSLER A. Laser welding of Ni-Ti shape memory alloys[R]. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, 1994.
- [27] YAN X J, YANG D Z, LIU X P. Corrosion behavior of a laser-welded NiTi shape memory alloy[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(7): 623-628.
- [28] CHAN C W, MAN H C. Laser welding of thin foil nickel-titanium shape memory alloy[J]. *Optics & Lasers in Engineering*, 2011, 49(1): 121-126.
- [29] LI H M, SUN D Q, WANG W Q, et al. Laser welding of TiNi shape memory alloy using pure Cu as interlayer[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2010, 5(10): 9-12, 26.
- [30] OTSUKA K, SHIMIZU K. Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys[J]. *Metallurgical Reviews*, 2013, 31(1): 93-114.
- [31] ALLAFI J K, REN X, EGgeler G. The mechanism of

- multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(4): 793-803.
- [32] IJIMA M, BRANTLEY W A, YUASA T, et al. Joining characteristics of orthodontic wires with laser welding[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 2010, 84B(1): 147-153.
- [33] GIL F J, MANERO J M, PLANELL J A. Effect of grain size on the martensitic transformation in NiTi alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(10): 2526-2530.
- [34] FRENZEL J, GEORGE E P, DLOUHY A, et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(9): 3444-3458.
- [35] SONG Y G, LI W S, LI L, et al. The influence of laser welding parameters on the microstructure and mechanical property of the as-jointed NiTi alloy wires[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(15): 2325-2328.
- [36] FALVO A, FURGIUELE F M, MALETTA C. Laser welding of a NiTi alloy: Mechanical and shape memory behaviour[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2005, 412(1-2): 235-240.
- [37] 陈丽君, 陶正兴, 邵自昌. NiTi 与 NiTiCo 形状记忆合金的 R 相变[J]. *上海钢研*, 1984(2): 48-52.
CHEN Lijun, TAO Zhengxing, SHAO Zichang. R phase transition of NiTi and NiTiCo shape memory alloys[J]. *Shanghai Steel & Iron Research*, 1984(2): 48-52.
- [38] OTSUKA K, SHIMIZU K. Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys[J]. *Metallurgical Reviews*, 1986, 31(1): 93-114.
- [39] 张俊. NiTi 形状记忆合金等离子束熔压焊方法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
ZHANG Jun. Study on plasma spray welding of NiTi shape memory alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [40] CHAN C W, MAN H C, YUE T M. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and cyclic deformation behavior of laser-welded NiTi-shape memory wires[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2012, 43(6): 1956-1965.
- [41] LIN H C, WU S K. The tensile behavior of a cold-rolled and reverse-transformed equiatomic TiNi alloy[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42(5): 1623-1630.
- [42] KHAN MI, PANDA SK, ZHOU Y. Effects of welding parameters on the mechanical performance of laser welded Nitinol[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(11): 2702-2708.
- [43] FERNANDES F M, MIRANDA R M. Mechanical behaviour of Nd: YAG laser welded superelastic NiTi[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(16): 5560-5565.
- [44] TUISSI A, BESSEGHINI S, RANUCCI T, et al. Effect of Nd-YAG laser welding on the functional properties of the Ni-49.6at%Ti[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1999, s 273-275(99): 813-817.
- [45] 阎小军. 超弹性 NiTi 合金丝激光点焊接头的组织和性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
YAN Xiaojun. Microstructure and properties of laser spot welded joints with super elastic NiTi alloy wire[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [46] CHEN Y, KE L, HUANG Y, et al. Laser butt welding of TiNi shape memory alloy sheet[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2010, 31(8): 37-40.
- [47] FALVO A, FURGIUELE F M, MALETTA C. Functional behaviour of a NiTi-welded joint: Two-way shape memory effect[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, s 481-482(1): 647-650.
- [48] TRÉPANIER C, TABRIZIAN M, YAHIA L, et al. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 1998, 43(4): 433-40.
- [49] LEE T H, HUANG T K, LIN S Y, et al. Corrosion resistance of different nickel-titanium archwires in acidic fluoride-containing artificial saliva[J]. *Angle Orthodontist*, 2010, 80(3): 547.
- [50] CHAN C W, MAN H C, YUE T M. Susceptibility to stress corrosion cracking of NiTi laser weldment in Hanks' solution[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 260-269.
- [51] LIU K T, DUH J G. Grain size effects on the corrosion behavior of Ni_{50.5}Ti_{49.5} and Ni_{45.6}Ti_{49.3}Al_{5.1} films[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 618(1-2): 45-52.
- [52] YAN X J, YANG D Z. Corrosion resistance of a laser spot-welded joint of NiTi wire in simulated human body fluids[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2006, 77A(1): 97-102.
- [53] KANEMURA T, YOKOYAMA K, SAKAI J. Effects of acid type on corrosion and fracture behavior of Ni-Ti superelastic alloy under sustained tensile load in physiological saline solution containing hydrogen peroxide[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(10): 2785-2795.
- [54] CHAN C W, HUSSAIN I, WAUGH D G, et al. In vitro mesenchymal stem cell responses on laser-welded NiTi alloy[J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2013, 33(3): 1344-1354.
- [55] CUI Z D, MAN H C, YANG X J. The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hanks' solution[J]. *Surface & Coatings*

- Technology, 2005, 192(2): 347-353.
- [56] ZHAO X, WANG W, CHEN L, et al. Microstructures of cerium added laser weld of a TiNi alloy[J]. Materials Letters, 2008, 62(10): 1551-1553.
- [57] ZHAO X, LAN L, SUN H, et al. Mechanical properties of additive laser-welded NiTi alloy[J]. Materials Letters, 2010, 64(5): 628-631.
- [58] ZHAO X, WANG W, CHEN L, et al. Two-stage superelasticity of a Ce-added laser-welded TiNi alloy[J]. Materials Letters, 2008, 62(20): 3539-3541.
- [59] CHO J R, LEE B Y, MOON Y H, et al. Investigation of residual stress and post weld heat treatment of multi-pass welds by finite element method and experiments[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2004, 155-156(1): 1690-1695.
- [60] KRISHNAN K N. The effect of post weld heat treatment on the properties of 6061 friction stir welded joints[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(3): 473-480.
- [61] ELANGO VAN K, BALASUBRAMANIAN V. Influences of post-weld heat treatment on tensile properties of friction stir-welded AA6061 aluminum alloy joints[J]. Materials Characterization, 2008, 59(9): 1168-1177.
- [62] CHAN C W, MAN H C. Reduction of environmentally induced cracking of laser-welded shape memory NiTi wires via post-weld heat-treatment[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 588(24): 388-394.
- [63] 牛济泰, 张忠典, 王蔚青, 等. NiTi 形状记忆合金丝焊接性研究[J]. 材料科学与工艺, 1995(4): 104-107.
- NIU Jitai, ZHANG Zhongdian, WANG Weiqing, et al. Study on weldability of NiTi shape memory alloy wire[J]. Material Science and Technology, 1995(4): 104-107.
-
- 作者简介: 王晓南, 男, 1984 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为激光/激光-电弧复合焊接机理及技术。
E-mail: wxn@suda.edu.cn