4D 打印形状记忆合金研究进展 与展望



党明珠,向泓澔,蔡超,魏青松

华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074

摘 要:4D 打印主要是指将3D 打印技术与智能材料结合制备智能构件的技术。智能构件可以在外界环境刺激下发生形状 和性能的变化。形状记忆合金作为一种在外界刺激下可以发生马氏体和奥氏体互相转变而引起形状变化的智能材料,是金 属4D 打印的主要材料。4D 打印形状记忆合金不仅可解决传统加工技术引起的晶粒粗大、杂质含量高、表面质量粗糙等问 题,还可实现复杂结构的整体化制造,可加大促进形状记忆合金的应用与发展。综述4D 打印 NiTi 基、Cu基、Fe 基和 Ni-Mn-Ga 基形状记忆合金的成形工艺、微观组织与性能研究进展,对4D 打印形状记忆合金的发展进行展望,为4D 打印形状记忆 合金的研究与应用提供有益参考。

关键词:4D打印;激光选区熔化;形状记忆合金;形状记忆效应;超弹性

中图分类号:TG146

文献标识码:A

4D 打印于 2013 年由麻省理工学院的 Tibbits 提出^[1]。 在 3D 打印的基础上, 4D 打印的构件在特定环境(光、热、 磁、声等)刺激下,其形状、性能等可发生变化^[2]。4D 打印技 术中的一种是将 3D 打印技术与智能材料结合制备智能构 件^[3-4]。Farid^[5]等采用 4D 打印技术制备一种仿生微结构传 感器,在温度刺激下可以主动触摸手机屏幕并触发屏幕保 护程序产生涟漪效果。

形状记忆合金(SMA)作为智能材料的一种,通过在外 界刺激下引起马氏体和奥氏体间的转变实现形状变化与回 复,因此具有形状记忆效应(SME)和超弹性(SE)功能。最 早的形状记忆合金是 Au-Gd 合金(1951年)和 NiTi 合金 (1963年),发展至今包括了温度诱导的 NiTi 基¹⁶⁻⁷¹、Cu 基^[8-10]、Fe基^[11]和磁诱导的 Ni-Mn-Ga基^[12]合金等体系。铸 造记忆合金容易出现偏析、晶粒粗大和表面粗糙等缺点,并 且制造结构的复杂度有限,4D 打印形状记忆合金不但可以 保证优良的力学性能,还可以制造出传统方法无法实现的 复杂整体化结构。目前用于形状记忆合金4D 打印的工艺 包括激光选区熔化(SLM)^[13]、激光金属沉积(LMD)^[14]和黏

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2022.09.011

结剂喷射(BJ)^[15]等。其中SLM技术是金属材料成形的领 先工艺^[16-27]。它是以激光束作为能量源,金属粉末逐层堆 积被熔化成形的技术。成形过程中微观组织和成分不均匀 性对形状记忆合金零件的性能具有重要影响,通过选择加 工参数可以控制合金的微观结构并避免一些缺陷^[28]。因 此,SLM成形高质量形状记忆合金构件具有挑战性。本文 主要综述SLM打印形状记忆合金的材料种类、微宏观性能 以及形状记忆效果,并对4D打印记忆合金的未来发展进行 展望,为4D打印记忆合金的研究与应用提供参考。

1 SLM 打印 NiTi 基形状记忆合金

镍钛合金是形状记忆合金中研究最多、形状记忆性能最好的合金,具有较高的形状回复应变和超弹性应变^[39]。同时, 镍钛合金还具有良好的生物相容性、低刚度等优点,使其应用范围进一步扩大。目前,在航空航天、生物医学植入物和夹具 等各个领域已有应用。在4D打印技术中,将SLM技术用于 成形镍钛合金不仅可以解决镍钛的难以加工性,还可以将镍 钛合金加工成各种复杂形状,提高镍钛合金的潜在实用性。

收稿日期: 2022-05-19; 退修日期: 2022-06-22; 录用日期: 2022-07-14

基金项目: 湖北省科技厅 2020 年度省重点研发计划(2020BAB049); 武汉市科技局技术创新项目(2020010602012037); 佛山市顺德区 2020 年 容桂街道扶持战略性新兴产业发展项目

引用格式: Dang Mingzhu, Xiang Honghao, Cai Chao, et al. Research progress and prospects of 4D printing of shape memory alloys[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022, 33(09):94-108. 党明珠, 向泓澔, 蔡超, 等.4D 打印形状记忆合金研究进展与展望[J]. 航 空科学技术, 2022, 33(09):94-108.

SLM成形镍钛合金零件的工艺参数和组织力学性能已被广泛研究报道。表1和表2总结了2021年至今发表的SLM制备 NiTi形状记忆合金的工艺参数、微观组织和性能等。

1.1 成形工艺

在 SLM 成形过程中, 成形参数的选择是成形出高致密 无缺陷零件面临的重大挑战。在许多 SLM 成形 NiTi 合金的 研究中, 研究者从输入的激光能量密度的角度出发对试验进 行设计。表1中所示为采用 SLM 技术成形出致密度 99% 左 右的零件的成形参数。对于 NiTi 合金而言, 当激光能量密度 在 46.2~333.33J/mm³ 范围内时可以制备出较低孔隙的样 品^[17-18, 29-48]。研究中 55.55J/mm³ 的激光能量密度被多名研究 者使用来成形富Ti (Ni_{49,7}Ti_{50,3}^[43])和富Ni (Ni_{50,1}Ti_{49,9}^[44]、 55.7NiTi^[45])的NiTi 合金。Chen^[17]、Dadbakhsh^[30]等在保证激 光能量密度相近或相同时,设计了高功率高扫描速度(HP) 和低功率低扫描速度(LP)组合的成形方法,分别在两种方 法下成形了致密度约99%的55.4NiTi和55.2NiTi 合金。图1 为Dadbakhsh等设计的5组工艺参数试验对应的相对致密度 和样品表面光镜图,在LP和HP两组参数下的样品表面仅有 较细小的孔隙^[30]。Islam^[36]和Nespoli^[41]等采用了激光功率为 250W、扫描速度为1000~1500mm/s、扫描间距为0.05~ 0.12mm和层厚0.03mm的HP工艺参数也制备出了较致密的 55.2NiTi合金。

	衣I SLM 利备NIII形从记忆古金的工艺参数机相转变温度总结
Table 1	Summary of process parameters and phase transformation temperatures of the NiTi shape
	memory alloys produced by SLM

林大水江	激光	扫描速度	扫描间距	层厚	激光能量	A /0C	A /0C	A _f /°C	M _s /°C	M _p /℃	M _f /°C
7/3 作号	功率P/W	<i>V</i> /(mm/s)	<i>H</i> /mm	D/mm	密度 E/(J/mm ³)	A _s / C	A _p /C				
55 ALTT:[17]	40	160	0.12	0.03	69.44	7.0	25.5	37.0	12.9	-4.8	-19.7
55.4N111	250	1100	0.12	0.03	63.13	-39.7	-19.3	-0.2	-23.4	-52.4	_
	40	160	0.75	0.03	111	-5	3	6	3	-2	-4
	250	1100	0.60	0.03	126	-57	-55	-54	-38	-43	-51
55.2NiTi ^[30, 31, 36, 41]	250	1250	0.80	0.03	83	-6.3	—	23	-5.4	—	-33.6
	250	1000 1500	0.05.0.10	0.02	16.00 166.65			45 00			-25~
	250	1000~1500	0.05~0.12	0.03	46.29~166.67		_	45~90		_	-13
NT: TT: [33]	50	125	0.04	0.03	222.22	9	18	26		_	_
Ni _{50.8} Ti _{49.2}	100	125	0.08	0.03	333.33	-8	25	55	—	—	—
Ni _{50.6} Ti _{49.4} [35]	250	1200	0.06	0.03	115.74	—	—	—	—	—	_
Ni _{50.6} Ti _{49.4} [37, 38]	70	105	0.1	0.03	222	—	72.8	_	_	31.5	_
Ni _{50.7} Ti _{49.3} ^[39]	150	1200	0.08	0.03	52.08	0	_	37.3	5.2	_	-33.9
Ni _{53.4} Ti _{46.6} ^[40]	150	250	0.08	0.05	150	—	-28	—	—	-43	—
Ni _{46.4} Ti _{53.6} ^[40]	150	208.3	0.08	0.05	180	—	45	—	—	68	—
Ni ₄₇ Ti ₄₄ Nb ₉ ^[42]	400/420	340	0.45	0.1	26.1/27.5	-52	—	5	-50	—	-78
Ni _{49.7} Ti _{50.3} ^[43]	250	1250	0.12	0.03	55.55	—	—	—	—	—	_
55.7NiTi ^[45]	100/150	750/1250	0.08	0.03	55.55/50	—	—	_	-	—	_
Ni _{49.8} Ti _{30.2} Hf 0 ^[34, 46]	250	1250	0.12	0.03	55.55	273	—	331.5	257	_	193
Ni ₅₀ Ti ₅₀ ^[47]	50	300	0.12	0.03	46.2	60.3	—	94.6	61.8	—	37.1
Ni _{50.73} Ti _{49.27} ^[48]						17.1	54.9	79.1	48.1	5.4	-20.0
Ni _{50.93} Ti _{49.07} ^[22]	180	1000	0.12	0.03	50	-37.7	9.8	63.3	41.3	-4.9	-61.8
Ni _{51.27} Ti _{48.73} ^[22]	1					-42.6	-20.8	-4.8	-30.0	-58.0	-60.4
注:M.和A.分别为	马氏体和奥	氏体的起始转变	を,峰值温度对			,激光能		<i>P/</i> (VHD)			-

在保证激光输入能量密度在一定范围内的同时,改变激光功率或者激光扫描速度会使试样的致密度和缺陷等有所不同。顾冬冬等研究了Ni_{50.6}Ti_{49.4}的合金在固定的激光功率(250W)下的成形规律,随着扫描速度的增加,相对致密度先增加后降低。较高扫描速度易导致熔池内液相不足和层间孔隙,在扫描速度为1200mm/s时,致密度达到最大值

98.89%^[35]。另外,基板预热温度、激光扫描策略和激光光斑 直径也是成形镍钛合金的重要参数。Lu等在成形 Ni_{50.6}Ti_{49.4}合金时采用了激光每层旋转±45°的扫描策略^[38], Wen等在SLM成形过程中将激光光斑直径设置为70μm, 基板预热温度设置在250°C,获得了致密度超99%的 Ni_{50.73}Ti_{49.27}、Ni_{50.93}Ti_{49.07}、Ni_{51.27}Ti_{48.73}合金样品。综上,采用

表2 SLM制备NiTi形状记忆合金的微观组织、力学性能和形状记忆性能总结

Table 2 Summary of microstructures, mechanical properties and shape memory properties of the NiTi shape memory alloys produced by SLM

材料	微观组织	力学性能	形状记忆性能	备注	
55 ATTT:[17]	奥氏体B2+马氏体B19'(主)	_	—	LP	
55.4N111	奥氏体B2(主)+马氏体B19'+Ni4Ti3	—	_	HP	
	コビナルン	抗压强度约1800MPa,	승규구 국가 전 분 파 제 \ 그 년 년 구 편 끊 네.	LD.	
	马氏体为王	断裂应变约24.6%	至温下变形后热形状记忆大于超弹性	LP	
	in the	抗压强度约1700MPa,	승ᄱᆍᇴᄴᅊᇷᇔᇥᇈᆍᅗᄪᄮᆘᆋ	UD	
55 O TITT: [30 31 36 41]	奥氏体	断裂应变约24.6%	至温下变形后超弹性天于热形状记忆	Hľ	
55.2N11150, 51, 50, 11		硬度2.63GPa±0.3GPa,		850℃保温15min后	
		弹性模量 54.8GPa±3.7GPa	_	水淬	
			当参数为75µm、1000mm/s和120µm、	相转变温度高于	
		_	1500mm/s时,形状记忆响应达到了最大	粉末温度	
Ni _{50.8} Ti _{49.2} ^[33]	_	_	较高的应变恢复和更稳定的超弹性行为	_	
		左小的站柱角座((0,200) 下 左	小游林鱼座的栏目去卫氏体林亦阶积倾向工步		
N	B2(主)+B19'	往小的旋转用度(0 ⁻ ~30 ⁻)下,机	小艇转角度的杆面在与氏体转变阶段倾向于获	激光旋转36°	
N1 _{50.6} 11 _{49.4}		压强度 2029~3094₩Pa, 剧 滚应	(特人的应变跨度和人的变形能力(例如,6=0°和		
		受 32.48%~39.12%	omax=800MPa时,研發应变为4.64%相9.25%)		
NT: TT: [37, 38]	D2+D10(今号050()+NUT2	室温抗拉强度776MPa,伸长率	在400MPa下10次加载一卸载循环后,形状记忆	激光旋转±45°	
IN1 _{50.6} I1 _{49.4}	B2+B19(百重95%)+ NI112	7.2%	恢复率为98.7%,可恢复应变为4.99%		
NI: TT: [39]	D2 D10	抗压强度为3302.7MPa,断裂应		基板预热180℃	
N1 _{50.7} 11 _{49.3}	B2+B19	变为34.5%	_		
Ni _{53.4} Ti _{46.6} ^[40]	奥氏体+Ni3Ti		大学地工目時日々形体にはなりが強い	行人社地	
Ni _{46.4} Ti _{53.6} [40]	马氏体+NiTi2	1.11111111111111111111111111111111111	在全温下回时具备形状记忆和超弹性 	夏台材料	
NI TI NI [42]	NiTi 基体、细 NiTi+β-Nb 共晶物、			原位合金化,激光光斑	
N1 ₄₇ I1 ₄₄ Nb ₉	未熔化 Nb 颗粒	抗拉独度 500 MPa, 伸长举 1.5%	_	直径300µm	
55 m (45]				基板预热200℃	
55./MIII ^{CUS}		_	_	激光旋转90°	
Ni _{49.8} Ti _{30.2} Hf 0 ^[34, 46]	_	_	在500MPa应力下热循环转变应变为1.52%	_	
Ni ₅₀ Ti ₅₀ ^[47]	NiTi、Ti2Ni和Ni3Ti	_	_	基板预热180℃	
Ni _{50 73} Ti _{49 27} [48]		维氏硬度372.4HV	弯曲180°后弹性恢复100°,再加热形状完全恢复		
N; T; [22]	$\mathbf{D}2 + \mathbf{D}\mathbf{10'}$			激光光斑直径75μm,	
1N1 _{50.93} 11 _{49.07}	D27D17	北八灰皮 319日 V	弯曲180°后形状完全恢复	基板预热250℃	
Ni _{51.27} Ti _{48.73} ^[22]		维氏硬度 724.5HV			

SLM技术成形NiTi合金时,一定范围的激光能量密度可以 保证高致密零件的成形,但缺陷的减少仍要结合激光功率、 扫描速度、扫描策略、预热温度等多个参数进行综合考虑。

1.2 微观组织和相转变温度

NiTi合金中的热弹性马氏体转变主要发生在奥氏体 B2相和马氏体B19ⁱ相之间,从而使得变形后的NiTi合金在 外力卸载或加热后发生形状恢复。NiTi合金在室温下表现 为形状记忆效应(SME)或超弹性(SE)和室温的微观组织 密切相关,而微观组织由相转变温度决定。因此,相变温度 是影响NiTi合金形状记忆效应和超弹性行为的关键因素。 SLM成形过程具有高冷却速率和逐层熔化引起的热影响, 并且在不同参数下熔池凝固速率不同使得SLM制造的 NiTi合金显现出不同的特征转变温度和微观组织。在大多数的SLM制备的NiTi合金中,微观组织主要表现为奥氏体B2、马氏体B19'或两种相共存,还包括一些金属化合物(如Ni₃Ti、NiTi₂)析出相。

如前所述,在一定的激光能量密度下均可成形高致密的 NiTi合金零件,但激光功率等参数对微观组织也存在影响。 在高激光功率高扫描速度(HP)和低激光功率低扫描速度 (LP)下,SLM成形的55.4NiTi合金的微观组织均为奥氏体 B2和B19'马氏体共存,但LP样品的马氏体含量高于HP样 品。这与测得的马氏体开始转变温度(M_s)有比较大的差异 有关。LP样品的M_s值为12.9℃,高于HP样品的-23.4℃,表 明在冷却时LP样品中有较多的奥氏体发生了马氏体转变^[17]。



Fig.1 Density and cross-section micrographs of the NiTi samples produced by low and high laser powers adjusted to a small range of energy density

这种现象在 Dadbakhsh 等研究的 SLM 成形的 55.2NiTi 也被观察到^[30],图 2 为其采用差式扫描量热法(DSC)测试的特征相转变温度曲线,可见与原材料粉末相比,SLM 成形的 NiTi 合金在加热和循环转变中分别只有一个转变峰(其中 M 表示马氏体,A 表示奥氏体),LP和 HP 参数下制备的样品的转变温度也有很大差别。Gu 等也制备了一种 B2和 B19'相共存的Ni₅₀₆Ti_{49.4}合金^[35],基于 EBSD 表征展示出了 B2和 B19'相共存的Ni₅₀₆Ti_{49.4}合金^[35],基于 EBSD 表征展示出了 B2和 B19'相在样品不同横截面的分布情况,如图 3 所示(图 3(a)~图 3(c)分别是*XY* 截面、*XZ* 截面、*YZ* 截面)。B2 相主要出现在熔池内部区域,B19'相则沿熔池边界形核和生长。等效 3D 相位分布图(见图 3(e))显示 Ni_{50.6}Ti_{49.4}合金具有独特的交错双相位结构,鉴于两种相的不同物理特性,这种 SLM 制备的 NiTi 合金可以





表现出特殊的变形行为。

Lv等采用 SLM 技术制备了富 Ni (Ni_{53.4}Ti_{46.6})和富 Ti (Ni_{46.4}Ti_{53.6})合金^[40]。经测试富 Ni 合金的 M_s为-43°C,微观 组织为奥氏体并有 Ni₃Ti 相,由于 Ni 在低温下的熔解度低, 还观察到了针状的 Ni₄Ti₃颗粒。而富 Ti 合金的 M_s为 68°C, 微观组织为马氏体和 NiTi₂金属间化合物。这些金属间化 合物颗粒分布在层间,会导致连接不充分,使合金内部生成 微裂纹和气孔。此外,它们的析出会影响基体的 NiTi 比发 生变化,进而影响转变温度。

1.3 力学性能和形状记忆效果

SLM成形 NiTi合金的力学性能可以通过压缩试验、拉 伸试验、硬度测试等来表征。而形状记忆性能(形状记忆效 应和超弹性)则和微观组织密切相关,可以采用压缩循环或 拉伸循环试验来表征。Dadbakhsh等研究的SLM成形的 55.2NiTi合金在HP和LP参数下具有类似的压缩性能,压缩 应变均为24.6%,LP状态下合金的压缩强度为1800MPa,略 大于HP状态的1700MPa。但是由于微观组织中的奥氏体 和马氏体相的含量不同,两种合金在室温下展现出了不同 的形状记忆性能。LP样品中微观组织主要为马氏体,在室 温下变形后主要表现为形状记忆效应。而HP样品则相反, 室温下变形后表现为超弹性^[30]。对于SLM成形的微观组织 以B2相为主的Ni_{50.6}Ti_{49.4}合金,顾冬冬等^[35]在研究相邻层之 间的旋转角度对合金的压缩变形行为的影响时发现,在每 层激光旋转角度较小(*θ* = 6°~36°)时,样品具有较高的抗压 断裂强度和断裂应变(压缩强度为2629~3094MPa,压缩断

裂应变为32.48%~39.12%),与先前报道的增材制造或铸造 方法制备的富镍NiTi合金的压缩性能相比,强度和延展性 同时增强。同时,在马氏体转变阶段可以获得大的应变跨 度和大的变形能力,如在 $\theta=6^{\circ} \pi \sigma_{max}=800 \text{MPa时}, 压缩断裂$ 应变为4.64%和9.25%。Lu等研究了SLM成形的NisoaTi404 合金的拉伸变形行为[38]。室温下合金具有超高的拉伸性 能,拉伸强度为776MPa,伸长率为7.2%,高于Narges等制备 的 Ni₅₀₁Ti₄₉₉ 合金的 606MPa 和 6.8%^[49]。 SLM 成形的 Ni50.6Ti49.4合金在400MPa下10次加载一卸载循环后,形状 记忆恢复率为98.7%,可恢复应变为4.99%,如图4(a)所示 $(\varepsilon_{rec}$ 为加热后的可逆应变; ε_a 为循环试验期间的累积应变)。 在循环拉伸样品的加热过程中,B19'去孪晶马氏体转变为 B2奥氏体,如图4(b)所示,这导致形成的拉伸应变恢复。 222J/mm³打印样品具有分散分布的Ti₂Ni析出物以及较高 的位错密度。这可以显著减少循环拉伸过程中位错和滑移 的形成,从而导致加热后更高的可恢复应变和恢复率。 Wen等采用弯曲回复测试研究了Ni50.73Ti49.27、Ni50.93Ti49.07和 Ni_{51.27}Ti_{48.73}合金的形状记忆性能,其中Ni含量较低(50.73at%)时表现出形状记忆效应,而在Ni含量较高(50.93at%和51.27at%)时表现出超弹性现象^[48]。因此,可以通过调整Ni含量来定制SLM成形的NiTi合金的转变温度和变形恢复性能,以实现未来的特殊应用。

2 SLM打印Cu基形状记忆合金

虽然NiTi基形状记忆合金恢复性能好,在应力循环中 表现稳定,但成本高昂,机械加工困难^[50],且仅限于小尺寸 结构的制造^[51],因此促使了Cu基形状记忆合金的发展。Cu 基形状记忆合金的低成本、高热导率、优良的机械加工性 能,以及较好的形状记忆特性使人们对它的关注越来越 多^[52]。目前研究较多的Cu基形状记忆合金主要有三类: Cu-Al-Ni、Cu-Zn-Al和Cu-Al-Mn。但是由传统的熔炼和铸 造生产的Cu基记忆合金容易产生晶间析出物且晶粒粗大, 合金易发生晶间断裂,阻碍了其工程应用^[53]。SLM技术采 用激光成形,属于急热、急冷的过程,有望改善Cu基记忆合



Fig.3 Distribution features of B2 and B19' phases on three different cross-sections in SLM-produced NiTi alloy sample



Fig.4 Properties and phase transformation of SLM produceded Ni₅₀₆Ti₄₉₄ alloy

金的工艺缺陷。但是Cu基合金的反射率高,在成形时会使激光发生偏转^[54],产生液滴飞溅进而形成孔隙等缺陷^[55],同时SLM成形的组织为不平衡状态,其组织特点完全不同于传统的铸造、锻造组织。SLM成形过程具有方向性,成形的零件表现出各向异性。因此SLM成形Cu基形状记忆合金的组织特点和相变影响需要深入加以研究。

2.1 成形工艺

不同的成形参数会获得不同致密度的试样,表3和表4 总结了近年来使用SLM技术成形不同成分Cu基形状记忆 合金的最优工艺参数(大部分文献以获得最高致密度试样 为最优参数标准)。Babacan等使用阿基米德排水法测量致 密度,并对试样进行CT扫描以观察孔隙率和粗糙度来确定 最佳的SLM参数^[52],如图5(b)所示。Tian等在加工时将两 个连续层间的扫描方向旋转67°,并在加工前将基板预热至 200°C,以此来减少应力^[56],如图5(c)所示。目前加工时往 往采用这种扫描方式。Imai等发现随着激光功率的增加可 以提高致密度,获得表面更光滑的试样。但达到一定阈值 后,激光功率的增加也导致了飞溅的可能,形成气孔导致密 度下降^[57]。Dang等也发现了这个现象^[58]。Zhuo等在使用 SLM制造Cu-Zn-Al合金时发现了Zn元素大量蒸发导致球 形孔洞,使得致密度降低^[59]。因此需要将激光功率控制在 合适的范围之内。



2.2 微观组织和相转变温度

在表3和表4中展现了在最优 SLM 成形工艺参数下 不同合金成分对应的奥氏体相变开始的温度 A_s和结束的 温度 A_r、马氏体相变开始的温度 M_s和结束的温度 M_r以及 组织成分。Tian 等研究发现由 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的凝固路径为 L→L+ $\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_1'$,并且 SLM 的快速冷却特性有利于获得热弹性马氏体(β_1'),从而 改善合金的形状记忆性能^[60],证明了 SLM 制造 Cu 基形状 记忆合金的优越性。研究 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的 DSC 曲线以及 SEM 微观组织(见图 6(a)和(b))发现,图 6 (b)所示为组织中存在的典型的板条状马氏体,可以看出 马氏体在晶粒内部交叉生长^[60]。在 Cu 基中引入Al 元素能 避免立方体母相β分解为脆性的γ₂相,提高合金的强 度^[61]。Abolhasani等在Cu-Al-Ni体系中引入Al₂O₃进行强 化,增加了在激光扫描方向上的机械各向异性,显著提高 了Cu-Al-Ni合金的形状记忆效应^[62]。Silva等尝试使用激 光对金属表面进行重熔处理,结果表明表面晶粒细化,并 且仍保留了马氏体的特性(见图6(c)),取得了不错的效 果^[63]。Niedbalski等对SLM制造过程中气压的影响进行 了探索,发现气压升高会阻碍马氏体向奥氏体的转变,从 而导致硬度下降^[64]。Babacan等发现,在SLM制造过程 中,不同的工艺参数能够获得不同的晶粒尺寸,从而导致 不同的相转变温度。通常激光输入能量越高,相转变温度 越高。这一特性使得SLM制造的试样不需要进行进一步

表3 SLM制备Cu基形状记忆合金的工艺参数和相转变温度总结

Table 3 Summary of process parameters and phase transformation temperatures of the Cu-based shape memory alloys produced by SLM

材料	激光 功率 <i>P</i> /W	扫描 速度 <i>V/</i> (mm/s)	扫描间距 <i>H</i> /mm	层厚 D/mm	激光能量 密度 <i>E</i> / (J/mm ³)	A _s /°C	A _p /°C	A _f /°C	M _s /°C	M _p /°C	M _f /°C
Cu _{71.6} Al ₁₇ Mn _{11.4} ^[52]	325	1000	0.1	0.05	65	_	-32	_	—	-56	—
Cu-14Al-4Ni ^[57]	500	800	0.125	0.1	50	_	—	_	_		_
Cu-14Al-4Ni ^[65]	70	140	0.08	—	—	50	—	80	25	_	-40
Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn ^[61, 66]	330	740	0.13	0.09	38	102	106	107	95	90	84
$(1124122)(2004-0.57)^{66,67}$	330	740	0.08	0.11	50.7	167	179	190	152	142	125
Cu-11.3AI-3.2NI-3.0WIN-0.3ZF	330	740	0.08	0.11	51	172	—	191	155	—	132
Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti ^[56]	310	800	0.09	0.04	108	63	—	117	83	—	40
Cu-36.39Zn-2.52Al ^[59] *	300	300	0.04	0.09	277.8	50	_	160	25	—	160
注:*由于Zn元素增发可导致最终元素成分的改变,表中的成分为SLM制造前粉末中元素的质量百分比 ^[39]											

表4 SLM制备Cu基形状记忆合金的微观组织、力学性能和形状记忆性能总结

Table 4 Summary of microstructures, mechanical properties and shape memory properties of the Cu-based shape memory alloys produced by SLM

材料	微观组织	力学性能	形状记忆性能	备注
Cr. A1 Mr. [52]	南氏社	马氏体相变临界应力302MPa±4MPa,马氏体屈服应力	5%的压缩载荷后观察到2.86%的	
Cu _{71.6} AI ₁₇ MIn _{11.4}	吳氏评	1158MPa±3MPa	最大可恢复应变	
Cn 14 AL 4N;[65]	$\alpha + \gamma_2 / \beta + \text{NiAl}$			激光光斑直径
Cu-14AI-4INI*	或 <i>α+β+γ</i> 2			70µm
		抗压强度1500±30MPa,断裂应变16%±0.2%;		
Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn ^[61, 66]	β_1 '马氏体	抗拉强度620±50MPa,延伸率8.2%±0.9%;		轨道重叠率40%
		硬度245HV±20HV		
		抗压强度1560±70 MPa,断裂应变15%±1.9%;		劫送重委变400/
Cr. 11 2 41 2 201; 2 004; 0 57, [66, 67]	β_1 '马氏体	抗拉强度470±15 MPa,延伸率6.7%±0.5%;		机坦里宜华40%
Cu-11.3AI-3.2INI-3.0IVIN-0.5Zr		硬度260HV±7HV		成了山川上村 90
	β_1 '马氏体			
Cr. 12 5 41 4NI: 0 5TI [56]	のコには	室温抗拉强度541MPa±26MPa,延伸率7.63%±0.39%;	可大加执行和中枢复取业	甘长菇林 200%C
Cu-13.5AI-4INI-0.511	p_1 与氏件	300℃抗拉强度611MPa±9MPa,延伸率10.78%±1.87%	可任加热过程中恢复形状	基似顶热200°C
Cu-36.39Zn-2.52Al ^[59] *	α相	硬度189.9HV		



(b) Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金中马氏体 形态的SEM显微结构图^[56]

图6 SLM制备的样品的DSC和SEM图像 DSC curves and SEM images of SLM-printed samples Fig.6

T形形态和细小晶粒)[63]

的热处理[52]。

2.3 力学性能和形状记忆效果

Tian等研究了常温状态和高温状态下 SLM 制造的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti合金的力学性能,发现在常温下SLM成形 合金相比铸态的抗拉强度降低了23%,断后伸长率提高了 163%。这与SLM制造的快速冷却特性使试样内部形成细 小晶粒有关。高温状态(300°C)时,相比常温状态,抗拉强 度高出70MPa,断后延长率高出3.15%,体现了合金的超弹 性特性^[60]。Babacan等在Cu-Al-Mn合金的研究中发现, SLM成形的相比铸态在4%形变的情况下,形状恢复率高 5%,如图7所示,说明SLM样品有更好的形状记忆效应^[52]。 Zhuo等研究发现随着激光功率的增加,抗压强度先上升至 大约400MPa,随后下降。激光功率过大导致板条状马氏体 减少和晶粒尺寸增加是主要原因[59]。

3 SLM打印其他形状记忆合金

3.1 Fe基形状记忆合金

和Cu基形状记忆合金类似,Fe基形状记忆合金依据 γ-奥氏体和应变诱导的 hcp-ε马氏体制件的可逆马氏体相 变实现形状记忆效应,具有低成本、良好的机械性能和可 加工性等优点,可成为土木和结构工程中大规模应用材 料。目前已经开展了对 SLM 成形 Fe 基形状记忆合金的研 究。Niendorf等首次通过 SLM 技术制备了高锰铝含量的 Fe445Mn34AluNi75合金,并研究了热处理工艺对SLM试样 的影响。SLM成形工艺参数为激光功率183W,扫描速度 788mm/s,扫描间距0.12mm和层厚0.03mm。SLM成形过 程中Mn元素含量会由于蒸发而降低1.5wt%。SLM过程 中的高热梯度和高冷却速率导致样品中具有α相bcc微观 结构,且样品有着和时效处理下相同的硬度,这表明样品



Fig.7 Incremental strain test results at room temperature

中发生了与时效处理下相同的共格纳米级β相析出物的 演变,即在 SLM 成形样品的同时,样品经历了时效处 理。-100℃下对样品进行的压缩增量应变测试表明,样品 在11%的压缩应变下可逆应变可达7.5%,证明SLM技术 可用于加工具有良好超弹性的Fe基形状记忆合金^[68]。但 Fe-Mn-Al-Ni合金在SLM过程中容易开裂,需要在500°C 下预热才能制造出无裂纹合金^[69]。另外, Ferretto 等研究 了另一体系的Fe基形状记忆合金Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni 用于SLM成形的可行性^[70]。采用激光功率175W,扫描速 度 300mm/s, 扫描间距 0.1mm 和层厚 0.03mm 的参数可成 形出 99.8% 高致密的零件,再通过 800℃保温 30min 的退 火热处理使bcc-δ相溶解,以保证合金中仅存在γ-奥氏体 相。而在更低能量密度制备的样品中,bcc-δ相为主要相。 采用优化参数生产的样品具有较高的强度和延展性,热处 理后的断裂伸长率高达47.86%。在SLM样品中实现了明 显的PESME,其性能优于传统制造并含有VC析出物的试 样。除了上述SLM可制备性能良好的Fe基形状记忆合金 外,SLM的制造特点也集中体现在了复杂形状的成形方 面,如图8所示,变形后的Fe-17Mn-5Si-10Cr-4Ni合金样品 在被加热至300℃时由于马氏体的逆转变,形状出现明显 恢复。

3.2 Ni-Mn-Ga基形状记忆合金

磁性形状记忆合金是一类基于材料的结构和磁场之间

的耦合产生应力和应变的功能材料。其中Ni-Mn-Ga基以 其大、快速并可逆的磁场诱导相变(MFIS)而成为研究较多 的材料,在制动器材料方面有较大的应用潜力。目前较高 的MFIS多在单晶Ni-Mn-Ga合金中出现,但单晶结构的制 造挑战性大。多晶合金由于晶界会阻碍孪晶界(TB)的运 动具有较低的MFIS,已有研究发现Ni-Mn-Ga多孔结构可 以具有较高的MFIS,增材制造方法是制备多孔结构更快速 的方法。采用增材制造技术制备Ni-Mn-Ga形状记忆合金 相比于传统技术使制备多孔结构具备更大的可行性。本文 总结了SLM技术制备Ni-Mn-Ga合金的工艺参数、微观组 织、相变特性和磁性能。

SLM技术成形零件的好坏受多种工艺参数的影响。 Ni-Mn-Ga合金中Mn元素与其他两种元素相比蒸汽压高、 沸点低,所以在SLM成形过程中Mn元素会随着工艺参数 的变化而变化。Nilsen等通过改变激光功率和扫描速度 研究了SLM技术对Ni_{49.8}Mn_{31.2}Ga_{19.0}合金的影响^[71]。随着 激光功率的增加,Mn元素的蒸发量增加,而扫描速度的影 响刚好相反。当激光功率为最大值40W,扫描速度为最小 值500mm/s时,SLM制备的样品具有最高的致密度(致密 度>87.5%),但此时激光能量密度最高,Mn元素的蒸发量 也较大(>2%)。所以SLM成形Ni-Mn-Ga合金的工艺参 数(见表5)要合理制定,在保证样品高致密度的同时不影 响材料成分。



图 8 SLM 制备的 Fe-Mn-Si 形状记忆合金的变形测试件在变形后加热到 300°C的形状变化^[70] Fig. 8 Shape changes of objects of Fe-Mn-Si shape memory alloy produced by SLM upon heating to 300°C after deformation

材料	激光功率	扫描速度	扫描间距	层厚	激光能量密度	友计
	P/W	V/(mm/s)	<i>H</i> /mm	D/mm	$E/(J/mm^3)$	留任
Ni _{49.8} Mn _{31.2} Ga _{19.0} ^[68]	30~40	500~700	0.14	0.025	17.49~32.65	
Ni _{49.8} Mn _{28.5} Ga _{21.7} ^[70]	200	450	0.1	0.06	74	双向扫描策略,从一层到另一层旋转60°
Ni _{50.5} Mn _{27.5} Ga _{22.0} ^[71]	200	750	0.1	0.06	44.4	800℃保温4h可获得高的居里温度与饱和磁化强度
Ni _{48.7} Mn _{30.7} Ga _{20.6} [69]	160, 200	250 1200	0.075	0.00	24.2 142.2	双向扫描策略,从一层到另一层没有转向;
	160~200 250~1300	230~1300	0.075	0.00	34.2~142.2	1090℃保温24h后再800℃有序化处理4h后随炉冷却

表5 SLM制备Ni-Mn-Ga基形状记忆合金的工艺参数

Table 5 Summary of process parameters of the Ni-Mn-Ga-based shape memory alloys produced by SLM

表6 SLM制备Cu基形状记忆合金的相转变温度、微观组织和磁性能总结

Table 6 Summary of phase transformation temperatures, microstructures and magnetic properties of the Ni-Mn-Ga-based shape memory alloys produced by SLM

材料	$T_c/^{\circ}C$	$A_s/^{\circ}\mathrm{C}$	$A_p/^{\circ}C$	$A_f/^{\circ}C$	$M_s/^{\circ}\mathrm{C}$	$M_p/^{\circ}C$	$M_f/^{\circ}\mathrm{C}$	微观组织	磁性能
$Ni_{49.8}Mn_{31.2}Ga_{19.0}^{[68]}$	—		—	_	_	—	_	非调制马氏体NM	顺磁性
Ni _{49.8} Mn _{28.5} Ga _{21.7} ^[70]	52~73	103	120	136	122	117	97	14M和NM马氏体	铁磁性
Ni _{50.5} Mn _{27.5} Ga _{22.0} ^[71]	73~90	22	_	64	57	_	16	14M和10M	低饱和磁化强度(25Am ² /kg)
N: Mr. Co. [69]	82 00		50 65			44 61		单一马氏体结构	
NI _{48.7} IVIII _{30.7} Ga _{20.6}	83~99		30~03			44~01		10M/14M/NM	
注:T。为居里转变温度									

进一步地,控制 SLM 成形过程中 Mn 元素的挥发可以实 现 Ni-Mn-Ga 合金 MFIS 性能。Laitinen 等使用不同工艺参数 在纯 Ni 基板上成形了 Ni_{48.7}Mn_{30.7}Ga_{20.6}合金试样,并将所有样 品在 1090℃均质化处理 24h,随后在 800℃原子有序处理 4h 后随炉冷却^[72]。与初始粉末相比,随着激光能量密度的增 加,Mn 含量逐渐下降。而马氏体的转变温度和居里转变温 度 *T*,也随着 Mn 元素的含量变化而变化(见表6)。由于均质 化处理,所有的样品都表现出了单一的马氏体结构(四方五 层调制10M、正交七层调制14M和非调制NM马氏体),与直 接SLM成形高致密的Ni_{49.8}Mn_{28.5}Ga_{21.7}合金(14M和NM)^[73] 和Ni_{50.5}Mn_{27.5}Ga_{22.0}(14M和10M)^[74]不同。图9为微观组织为 10M(具备孪晶结构)的样品上切下的宽度小于颗粒尺寸的 截面(类似于单晶晶粒)在均匀0.8T的磁场(红色箭头表示磁 场方向)中变形测试示意图。施加磁场后,孪晶中不同变体



Fig.9 Schematic diagram of the deformation test of the sample in the magnetic field of 0.8T

的易磁化c轴方向不同(白色双向箭头),通过磁力显微镜 (MFM)图像揭示了这点(见图9(d)),c轴的变化使得样品在 磁场中发生了变形。图9(e)中,经AFM渲染后的图像显示 孪晶界(TB)的扭结角约为3.9°。最终采用激光多普勒测振 仪测得样品横向拉长后可以表现出5.8%的MIFS性能。

综上,控制 SLM 技术成形 Ni-Mn-Ga 形状记忆合金的 工艺参数不仅可以控制元素含量影响合金的相转变温度和 居里温度,还可以进一步实现具有给较高 MIFS 性能单晶 Ni-Mn-Ga 制件的制备。

4 4D 打印形状记忆合金展望

4.1 工艺设计与优化

SLM过程中成形工艺参数的设计至关重要,直接影响 成形零件的致密度、合金中元素的烧损率,进而影响零件的 力学性能和形状记忆效果。4D打印是可以实现在特定环 境下智能变形的技术,因此SLM过程中不同工艺参数的组 合对形状记忆合金零件的形状记忆功能的影响和调控机制 需被研究和掌握。目前,对应用较多的NiTi基合金的工艺 设计研究较多,但对于其他形状记忆合金的工艺设计需要 进行进一步探索。

4.2 材料成分设计

目前,NiTi基合金仍是4D打印中研究和应用较多的形状记忆合金,并且也在由二元向三元合金成分扩充。但其相转变温度低、成本高,使得其他体系合金也逐渐被研究和探索。然而,已经可成形的合金成分也有限。SLM成形过程具有逐层堆积和冷速快的特点,与传统铸造过程有较大差别,另外,激光束作为能量源会使元素烧损率提高,影响合金的微观组织和相转变温度。因此可应用于SLM成形的形状记忆合金的合金成分也要进行设计,以便成形出微观组织和相转变温度以及形状记忆性能均符合预期的合金零件。

4.3 智能结构与变形功能设计及应用

4D打印将形状记忆合金制备成可变形的智能构件,以 期在航空航天等领域的变形、展开、抓取机构中得到应用。 但在设计构件的形状时要充分考虑构件本身的刚度和强度 与材料本身模量、强度的匹配度。在研究中发现,研究者们 将研究目标集中在零件在拉、压状态的变形恢复能力上,在 弯曲等变形状态下研究较少。因此除了研究材料拉压中应 力应变的响应状况,还应进一步研究在弯曲等综合变形状 态下的微观组织与应力应变的耦合影响,从而为智能结构 的设计提供基础。

5 结论

本文介绍了4D打印形状记忆合金的概念及特点,重点 综述了 SLM 打印形状记忆合金的种类主要包括温度驱动 的NiTi基记忆合金、Cu基记忆合金、Fe基记忆合金以及磁 驱动的Ni-Mn-Ga基记忆合金,包括成形工艺、微宏观性能 以及形状记忆效果。对比发现,影响SLM打印形状记忆合 金性能的主要因素是工艺参数。SLM成形过程中合金中 的元素会被烧损,而形状记忆合金对成分十分敏感,所以控 制工艺是保证 SLM 打印形状记忆合金的微宏观性能的关 键。已研究的且研究较多的NiTi基合金中,高致密零件在 较宽的输入能量密度范围内获得,其中抗压强度和断裂应 变不受输入能量密度的影响,与激光扫描策略有关。而微 观组织和形状记忆功能在不同的能量密度下也有所不同, 热循环后应变可达4.99%。SLM成形的Cu基形状记忆合 金可以获得比NiTi合金更高的相转变温度,表现出一定的 形状记忆功能。SLM制备Fe基和Ni-Mn-Ga基形状记忆合 金的研究也有所开展。目前 SLM 打印形状记忆合金面临 材料成分设计、合金相变随工艺参数变化大等问题,因此研 究适宜4D打印工艺的形状记忆合金成分、工艺参数对组织 性能的影响规律,设计并模拟形状记忆合金构件变形与恢 复特性是未来4D打印形状记忆合金的重点发展方向。

⁴AST

参考文献

- [1] Tibbits S. The emergence of 4D printing[EB/OL]. (2013-02-01). http://ted.con/talks/skylar tibbits the emergence of 4d printing.
- [2] Wei H, Wan X, Liu Y, et al. 4D printing of shape memory polymers: Research status and application prospects[J]. Scientia Cientia Sinica Technologica, 2017, 48(1): 2-16.
- [3] Chen D, Liu Q, Han Z, et al. 4D printing strain self-sensing and temperature self-sensing integrated sensor-actuator with bioinspired gradient gaps[J]. Advanced Science, 2020, 7(13): 2000584.
- [4] 李涤尘,刘佳煜,王延杰,等. 4D打印:智能材料的增材制造 技术[J]. 机电工程技术, 2014, 43(5):1-9.
 Li Dichen, Liu Jiayu, Wang Yanjie, et al. 4D printing additive manufacturing technology of smart materials[J]. Mechanical and Electrical Engineering Technology, 2014, 43(5): 1-9. (in Chinese)
- [5] Farid M I, Wu W, Liu X, et al. Additive manufacturing landscape and materials perspective in 4D printing[J]. The

International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 115(9): 2973-2988.

- [6] Guo S, Zhang H, Chen Y, et al. A sandwich-structured Nb/NiTi composite with good bio-compatibility, near-linear-elastic deformation and large elastic admissible strain[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 207: 108586.
- [7] Zhang M, Yu Q, Liu Z, et al. 3D printed Mg-NiTi interpenetrating-phase composites with high strength, damping capacity, and energy absorption efficiency[J]. Science Advances, 2020, 6: 5581.
- [8] Kainuma R, Yoshinaka Y, Omori T. Cyclic properties of superelasticity in Cu-Al-Mn single-crystalline sheets with bainite precipitates[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2018, 4(4): 428-434.
- [9] Kainuma R, Takahashi S, Ishida K. Ductile shape memory alloy of Cu-Al-Mn stystem[J]. Journal of Physique, 1995, 5 (C8): 961-966.
- [10] Yong P, Zhu X, Yanlin J, et al. Hot deformation behavior of a Cu-Al-Mn shape memory alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 156161.
- [11] Xia J, Noguchi Y, Xu X, et al. Iron-based superelastic alloys with near-constant critical stress temperature dependence[J]. Science, 2020, 369: 855-858.
- [12] Straka L, Hänninen H, Lanska N, et al. Twin interaction and large magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109: 063504.
- [13] Mohamed O A, Masood S H, Xu W. Nickel-titanium shape memory alloys made by selective laser melting: a review on process optimisation[J]. Advances in Manufacturing, 2022, 10 (1): 24-58.
- [14] Khademzadeh S, Parvin N, Bariani P F. Production of NiTi alloy by direct metal deposition of mechanically alloyed powder mixtures[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2015, 16(11): 2333-2338.
- [15] Mostafaei A, Kimes K A, Stevens E L, et al. Microstructural evolution and magnetic properties of binder jet additive manufactured Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy foam [J]. Acta Materialia, 2017, 131: 482-490.
- [16] 魏青松. 增材制造技术原理及应用[M]. 北京:科学出版社, 2017.

Wei Qingsong. Principles and applications of additive manufacturing technology[M]. Beijing: Science Press, 2017. (in Chinese)

- [17] Chen W, Yang Q, Huang S, et al. Laser power modulated microstructure evolution, phase transformation and mechanical properties in NiTi fabricated by laser powder bed fusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 157959.
- [18] Han C, Fang Q, Shi Y, et al. Recent ddvances on high-entropy alloys for 3D printing[J]. Advanced Materials, 2020, 32(26): e1903855.
- [19] 任虔弘,陈超越,卢战军,等.激光选区熔化制备镍钛合金的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2021,15(3):276-286.
 Ren Qianhong, Chen Chaoyue, Lu Zhanjun, et al. Progress in the preparation of nickel-titanium alloys by laser-selective melting[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(3): 276-286.(in Chinese)
- [20] Seo J, Kim Y C, Hu J W. Pilot study for investigating the cyclic behavior of slit damper systems with recentering Shape Memory Alloy (SMA) bending bars used for seismic restrainers [J]. Applied Sciences-Basel, 2015, 5(3): 187-208.
- [21] Lee A Y, An J, Chua C K. Two-way 4D printing: A review on the reversibility of 3D-printed Shape Memory Materials[J]. Engineering, 2017, 3(5): 663-674.
- [22] Yi feng H U, Wen D, Le H. Research progress in micromechanism of shape memory effect in NiTi alloys[J]. Materials Review, 2006, 20(2): 114-117.
- [23] Chengbao J, Jingmin W, Huibin X U. Progress of magnetic shape memory alloys[J]. Materials China, 2011, 30(9): 42-50.
- [24] Entel P, Dannenberg A, Siewert M, et al. Basic properties of magnetic shape memory materials from first-principles calculations[J]. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2012, 43(8): 2891-2900.
- [25] O'handley R C, Murray S J, Marioni M, et al. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape memory materials (invited) [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(9): 4712-4717.
- [26] Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation[J]. Nature, 2006, 439(7079): 957-960.

- [27] O' handley R C. Model for strain and magnetization in magnetic shape memory alloys[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(6): 3263-3270.
- [28] Thomas M, Baxter G J, Todd I. Normalised model-based processing diagrams for additive layer manufacture of engineering alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 26-35.
- [29] Khoo Z X, Liu Y, An J, et al. A review of selective laser melted NiTi shape memory alloy[J]. Materials 2018, 11(4): 519.
- [30] 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.
- [31] Dadbakhsh S, Speirs M, Kruth J P, et al. Influence of SLM on shape memory and compression behaviour of NiTi scaffolds[J]. CIRP Annals, 2015, 64(1): 209-212.
- [32] 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.
- [33] Ehsan Saghaian S, Nematollahi M, Toker G, et al. Effect of hatch spacing and laser power on microstructure, texture, and thermomechanical properties of Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) additively manufactured NiTi[J]. Optics and Laser Technology, 2021, 149: 107680.
- [34] Elahinia M, Shayesteh Moghaddam N, Amerinatanzi A, et al. Additive manufacturing of Ni-Ti-Hf high temperature shape memory alloy[J]. Scripta Materialia, 2018, 145: 90-94.
- [35] Gu D, Ma C, Dai D, et al. Additively manufacturing-enabled hierarchical NiTi-based shape memory alloys with high strength and toughness[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2021, 16(s1): 19-38.
- [36] Islam M M, Bayati P, Nematollahi M, et al. Strain rate dependent micromechanical properties of NiTi shape memory alloys: Laser powder bed fusion versus casting[J]. Forces in Mechanics, 2021(5): 100055.
- [37] Lu H, Liu L, Yang C, et al. Simultaneous enhancement of mechanical and shape memory properties by heat-treatment homogenization of NiTi precipitates in TiNi shape memory alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 101: 205-216.

- [38] Lu H, Yang C, Luo X, et al. Ultrahigh-performance TiNi shape memory alloy by 4D printing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 763: 138166.
- [39] Luo Y, Lu H, Ma H, et al. Microstructure and mechanical properties of Ni_{50.7}Ti_{49.3} shape memory alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2044(1): 012078.
- [40] Lv J, Shen H, Fu J. Fabrication of multi-functional NiTi alloys by laser powder bed fusion[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 119(1): 357-365.
- [41] Nespoli A, Grande A M, Bennato N, et al. Towards an understanding of the functional properties of NiTi produced by powder bed fusion[J]. Progress in Additive Manufacturing, 2020, 6(2): 321-337.
- [42] Polozov I, Popovich A. Microstructure and mechanical properties of NiTi-based eutectic shape memory alloy produced via selective laser melting in-situ alloying by Nb[J]. Materials, 2021, 14(10): 2696.
- [43] Ravichander B B, Amerinatanzi A, Shayesteh Moghaddam N, et al. Toward mitigating microcracks using nanopowders in laser powder bed fusion [M]. Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials XV, 2021.
- [44] Safaei K, Nematollahi M, Bayati P, et al. Torsional behavior and microstructure characterization of additively manufactured NiTi shape memory alloy tubes[J]. Engineering Structures, 2021, 226: 111383.
- [45] Safdel A, Elbestawi M A. New insights on the laser powder bed fusion processing of a NiTi alloy and the role of dynamic restoration mechanisms[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 885: 160971.
- [46] Shen J, Zeng Z, Nematollahi M, et al. In-situ synchrotron Xray diffraction analysis of the elastic behaviour of martensite and h-phase in a Ni-Ti-Hf high temperature shape memory alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing Letters, 2021(1): 100003.
- [47] Shi Q, Zhang Y, Tan C, et al. Preparation of NiTi composite powder using radio frequency plasma spheroidization and its laser powder bed fusion densification[J]. Intermetallics, 2021, 136: 107273.
- [48] Wen S, Liu Y, Zhou Y, et al. Effect of Ni content on the

transformation behavior and mechanical property of NiTi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion[J]. Optics and Laser Technology, 2021, 134: 106653.

- [49] Shayesteh Moghaddam N, Saghaian S E, Amerinatanzi A, et al. Anisotropic tensile and actuation properties of NiTi fabricated with selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 724: 220-230.
- [50] Zadafiya K, Dinbandhu, Kumari S, et al. Recent trends in nontraditional machining of Shape Memory Alloys (SMAs): A review[J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2021, 32: 217-227.
- [51] 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.
- [52] Babacan N, Pauly S, Gustmann T. Laser powder bed fusion of a superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy[J]. Materials & Design, 2021, 203: 109625.
- [53] 田健.激光选区熔化成形 Cu-Al-Ni-Ti 形状记忆合金基础研 究[D]. 武汉:华中科技大学, 2019.
 - Tian Jian. Basic research on laser-selective melting and forming of Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019. (in Chinese)
- [54] 郑诗颖. 采用绿色激光 3D 打印铜[J]. 现代材料动态, 2018(3):1.
 Zheng Shiying. 3D printed copper using green laser[J].
 Information of Advanced Materials, 2018(3): 1.(in Chinese)
- [55] Yang H, Wu J, Wei Q, et al. Stable cladding of high reflectivity pure copper on the aluminum alloy substrate by an infraredblue hybrid laser [J]. Additive Manufacturing Letters, 2022(3): 100040.
- [56] 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.
- [57] Imai K, Ikeshoji T T, Nakamura K, et al. Fabrication of Cu-Al-Ni shape memory alloy by selective laser melting process[J]. Materials Science Forum, 2018, 941: 1570-1573.
- [58] Dang M, Zhu W, Tian J, et al. Properties of Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloy processed by selective laser melting[J]. Journal

of Mechanical Engineering, 2020, 56(15): 110-117.

- [59] Zhuo L, Song B, Li R, et al. Effect of element evaporation on the microstructure and properties of Cu-Zn-Al shape memory alloys prepared by selective laser melting[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 127: 106614.
- [60] Tian J, Wei Q S, Zhu W Z, et al. Selective laser melting process and mechanical properties of Cu-Al-Ni-Ti alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3):0302001.
- [61] 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.
- [62] Abolhasani D, Han S W, Vantyne C J, et al. Enhancing the shape memory effect of Cu-Al-Ni alloys via partial reinforcement by alumina through selective laser melting[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021(15): 4032-4047.
- [63] Silva M R D, Gargarella P, Wolf W, et al. Microstructural characterization of a laser surface remelted Cu-based shape memory alloy[J]. Materials Research, 2018, 21(3): e2017104.
- [64] Niedbalski S, Duran A, Walczak M, et al. Laser-assisted synthesis of Cu-Al-Ni shape memory alloys: Effect of inert gas pressure and Ni content[J]. Materials, 2019, 12(5): 794.
- [65] Shishkovsky I, Yadroitsev I, Morozov Y. Laser-assisted synthesis in Cu-Al-Ni system and some of its properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 875-879.
- [66] Gustmann T, Dos Santos J M, Gargarella P, et al. Properties of Cu-based shape memory alloys prepared by selective laser melting[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2016, 3(1): 24-36.
- [67] Gera D, Santos J, Kiminami C S, et al. Comparison of Cu-Al-Ni-Mn-Zr shape memory alloy prepared by selective laser melting and conventional powder metallurgy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(12): 3322-3332.
- [68] Niendorf T, Brenne F, Krooß P, et al. Microstructural evolution and functional properties of Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy processed by selective laser melting[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47(6): 2569-2573.
- [69] Ewald F C, Brenne F, Gustmann T, et al. Laser powder bed

fusion processing of Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy: on the effect of elevated platform temperatures[J]. Metals, 2021, 11 (2): 185.

- [70] Ferretto I, Kim D, Della Ventura N M, et al. Laser powder bed fusion of a Fe-Mn-Si shape memory alloy[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102071.
- [71] Nilsén F, Ituarte I F, Salmi M, et al. Effect of process parameters on non-modulated Ni-Mn-Ga alloy manufactured using powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 464-474.
- [72] Laitinen V, Saren A, Sozinov A, et al. Giant 5.8% magnetic-

field-induced strain in additive manufactured Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 208: 114324.

- [73] Laitinen V, Sozinov A, Saren A, et al. Laser powder bed fusion of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy[J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 100891.
- [74] Laitinen V, Sozinov A, Saren A, et al. Characterization of asbuilt and heat-treated Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy manufactured via laser powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101854.

Research Progress and Prospect of 4D Printing of Shape Memory Alloys

Dang Mingzhu, Xiang Honghao, Cai chao, Wei Qingsong

State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: 4D printing mainly refers to the technology of preparing smart components by combining 3D printing technology with smart materials. Smart components can undergo shape and performance changes under external environmental stimuli. Shape memory alloy is the main material for 4D printing of metals. It can undergo interactive phase transformation of martensite and austenite under external stimuli and cause shape changes. 4D printing of shape memory alloys can not only solve the problems of coarse grain size, high impurity content and poor surface quality caused by traditional processing technology, but also realize the integral manufacturing of complex structures, which can increase the application and development of shape memory alloys. This paper reviews the progresses of the forming process, microstructures and properties of 4D printed NiTi-based, Cu-based, Fe-based and Ni-Mn-Ga-based shape memory alloys, and provides an outlook on the development of 4D printed shape memory alloys.

Key Words: 4D printing; selective laser melting; shape memory alloy; shape memory effect; superelasticity

Received: 2022-05-19; Revised: 2022-06-22; Accepted: 2022-07-14

Foundation item: Hubei Provincial Department of Science and Technology 2020 Provincial Key R&D Program (2020BAB049), Wuhan Science and Technology Bureau Technology Innovation Project (2020010602012037), Foshan Shunde District Ronggui Street Support Strategic Emerging Industry Development Project in 2020