

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 30 日 (30.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/151476 A1

- (51) 国际专利分类号:
B22F 3/105 (2006.01) *B22F 9/08* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/070204
- (22) 国际申请日: 2020 年 1 月 3 日 (03.01.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910065832.4 2019 年 1 月 24 日 (24.01.2019) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (72) 发明人: 杨超 (YANG, Chao); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。卢海洲 (LU, Haizhou); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。马宏伟 (MA, Hongwei); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。李元元 (LI, Yuanyuan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

- (74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: 4D PRINTING METHOD AND APPLICATION OF TITANIUM-NICKEL SHAPE MEMORY ALLOY

(54) 发明名称: 一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法及应用

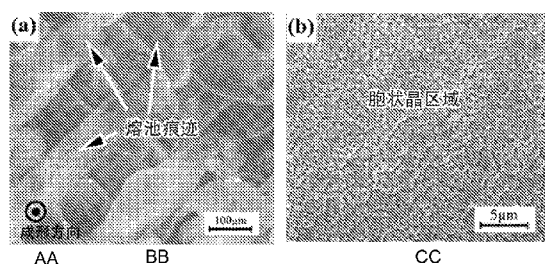


图 1

AA Forming direction
BB Molten pool trace
CC Cellular-like crystal region

(57) Abstract: A 4D printing method for a titanium-nickel shape memory alloy, and the titanium-nickel shape memory alloy and application thereof. Pure titanium and pure nickel are mixed and smelted, and titanium-nickel alloy bars are obtained; then alloy powder is prepared by means of a rotating electrode atomization method, the powder is sieved, and titanium-nickel alloy powder having a grain size of 15-53 μm is obtained; and the obtained titanium-nickel alloy powder is placed in a discharge plasma auxiliary ball mill to be subjected to discharge treatment, the powder is subjected to surface modification, and finally the titanium-nickel shape memory alloy is formed by means of SLM forming. The phase composition of the titanium-nickel shape memory alloy is composed of a B2 austenite phase of a CsCl type structure, a B19' Martensite phase of a monocline structure and a Ti₂Ni precipitated phase. The microstructure of the memory alloy comprises nano-sized cellular-like crystals and micron-sized dendritic crystals, and the cellular-like crystals and the dendritic crystals are alternately distributed in a layered manner. The memory alloy has the characteristics of being unique in structure, nearly fully dense and ultrahigh in performance.

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种钛镍形状记忆合金的4D打印方法、钛镍形状记忆合金及其应用。将纯钛和纯镍进行配料、熔炼,得到钛镍合金棒材,然后通过旋转电极雾化法制取合金粉末,对粉末进行筛分处理,获得粒径为15~53 μm 的钛镍合金粉末;将所得钛镍合金粉末置于放电等离子体辅助球磨机中进行放电处理,对粉末进行表面改性,最后通过SLM成形,得到钛镍形状记忆合金。钛镍形状记忆合金的相组成由CsCl型结构的B2奥氏体相、单斜结构的B19'马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成;其微观结构包括纳米级的胞状晶和微米尺寸的树枝晶,且胞状晶和树枝晶呈现层状交替分布。具有独特的组织结构、近全致密、超高性能的特点。

一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法及应用

技术领域

本发明属于形状记忆合金制备技术领域，具体涉及一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法及应用。

背景技术

在众多的形状记忆合金中，钛镍形状记忆合金具有优异的生物相容性，广泛应用于牙列矫正丝、脊柱矫形棒、髓内针/钉、血管成形环和手术用微型钳子等生物医疗领域。同时，利用其优良的形状记忆效应和超弹性，广泛应用于管路接头、管路固定、弹簧驱动装置、温度控制器、温度传感器触发器等领域；利用其高阻尼性能，广泛应用于振动控制构件、锥形阻尼器等领域；利用其优良的耐腐蚀性能，在化工、船舶零件等领域存在应用前景。

然而，对于钛镍形状记忆合金而言，采用传统工艺（熔炼铸造法、热等静压、粉末冶金法等）制备存在着较多的问题：（1）相变温度对其化学成分很敏感，在熔炼铸造中会引入杂质元素（如 C、N、O 等），影响其形状记忆性能；（2）钛镍记忆合金的加工性能差，降低了生产效率；（3）记忆合金的传统生产工艺成本较高，使得最终产品价格昂贵，不利于广泛使用。此外对于精密复杂钛镍合金零件，譬如多孔结构、驱动器等等，采用传统工艺存在无法成形或成形成本高等问题。因此，探索新的钛镍合金成形工艺，在不降低其性能的同时拓展其应用领域，成为急需解决的问题。

4D 打印是对智能材料的增材制造制备技术。4D 打印多出的“D”是指时间、空间等维度，即在温度、应力等外场驱动下，智能构件的形状、性能或功能按预先设计随时间、空间变化而快速响应，实现结构功能一体化设计。因而，本

发明提出的 4D 打印技术即是实现对钛镍合金粉末的选区激光熔化（Selective Laser Melting, SLM）成形。

SLM 技术能按照三维数据模型直接将金属粉末在激光束的热作用下完全熔化，并凝固成形为具有良好冶金结合和较高精度的金属零件，特别适合薄壁、内腔复杂、内流道等传统加工技术难以实现的复杂薄壁精密构件的制造。同时，SLM 技术熔融粉末凝固过程中具有高的冷却速率，在冷却过程中包含大范围的非平衡凝固现象，从而可细化晶粒，提高固溶度，进而使得成形件组织细小致密、成分均匀、性能优异。SLM 技术还可以降低模具设计的资金投入，仅需传统制造工艺 20%左右的成本和 10%左右的时间即可制造出所需制件，大大提高生产效率。

目前，利用 SLM 技术制备出高性能的钛镍合金及其零部件的成功案例鲜有报道。其制备难度包括：（1）钛镍合金机加工困难；（2）其相组成复杂，包括 B2 奥氏体相、B19' 马氏体相、R 相以及沉淀相等，且这些相热传导率低，不利于 4D 打印成形；（3）4D 打印过程中存在一对矛盾，需要足够高的能量彻底熔化金属粉末以获得近全致密的块状材料，同时需要足够低的能量输入尽可能降低熔池与粉体间的温度梯度和残余应力以避免裂纹化倾向。在关于钛镍合金增材制造的研究中报道中（参考文献 1：Prog. Mater. Sci. 83 (2016) 630-663），适用于钛镍合金增材制造的能量通常为 50-100 J/mm³，相对偏低，增材制造的钛镍合金最优拉伸性能为 606 MPa 的拉伸强度和 6.8% 的延伸率；针对的合金体系为 Ni_{50.1}Ti_{49.9}（参考文献 2：Mater. Sci. Eng. A 724 (2018) 220-230），增材制造的钛镍合金最优形状记忆性能为回复角 20°；针对的合金体系为 Ni_{50.9}Ti_{49.1}（参考文献 3：Sci. Rep. 7 (2017) 46707）。有鉴于此，有必要探索出一种运用增材制造技术制备高性能钛镍形状记忆合金的方法，以拓展钛镍合金的产业化应用领域。

发明内容

为了解决目前无法通过 4D 打印技术成形高性能钛镍合金及其零件的现状，

本发明的首要目的在于提供一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法。该方法制造速度快，生产周期短，可批量生产，也可个性化制造，还可远程操控，尤其适用于薄壁、异型、结构复杂的产品。同时有效地解决传统工艺遇到的问题，使其生产更加环保、更高效，大幅加快其应用步伐。此外，本发明为制备超高性能钛镍合金提供了一种新的工艺路径。

本发明的另一目的在于提供一种通过上述方法制备得到的钛镍形状记忆合金。

本发明的再一目的在于提供上述钛镍形状记忆合金在制备眼镜框、牙列矫正丝、加压接骨板、脊柱矫形棒、驱动装置、执行元器件、复杂阻尼器、耐腐蚀设备、智能控温器件、自展开桁架、自展开通讯卫星零部件、变体航空器零部件等中的应用。

本发明目的通过以下技术方案实现：

一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法，包括如下步骤：

(1) 制粉：将纯钛和纯镍进行配料、熔炼，得到钛镍合金棒材，然后通过旋转电极雾化法制取合金粉末，对粉末进行筛分处理，获得粒径为 15~53 μm 的钛镍合金粉末；

(2) 粉末改性：将步骤 (1) 所得钛镍合金粉末置于放电等离子体辅助球磨机中进行放电处理，对粉末进行表面改性；

(3) 4D 打印成形：将步骤 (2) 表面改性处理后的钛镍合金粉末通过选区激光熔化 (SLM) 成形，得到钛镍形状记忆合金。

优选地，步骤 (1) 中所述钛镍合金棒材的原子百分比元素组成为：Ti 44~55at.%，余量为 Ni。

优选地，步骤 (1) 中所述旋转电极雾化法的具体步骤如下：通过电极感应气雾化制粉设备将钛镍合金棒材通过电极感应加热到 1250~1500℃ 之间；通过高纯氩气雾化棒材得到合金粉末，雾化过程压力控制在 2.5~8MPa 之间。

优选地，步骤 (2) 中所述表面改性的条件为：不加入球磨介质，保护气氛

为 0.15~0.2MPa 高纯氩气，放电电压控制在 $130 \pm 5V$ ，电流控制在 1.2~2A，电机转速 600~1200r/min，每次放电处理持续时间为 1h~2h，相邻两次放电处理的间隔为 30min，放电处理次数为 6~10 次。

优选地，步骤（3）中所述 SLM 成形的条件为：激光功率 $P \geq 60W$ ，激光扫描速度 $v \leq 200mm/s$ ，激光扫描间距 $h = 60 \sim 100\mu m$ ，铺粉层厚 $t = 30 \sim 60\mu m$ ，且能量输入密度 E ($E = P/v \times h \times t$) 介于 $150 J/mm^3 \leq E \leq 300 J/mm^3$ 。采用的能量密度远远高于目前文献报道的常用低值。

一种钛镍形状记忆合金，通过上述方法制备得到；所述钛镍形状记忆合金的相组成由 CsCl 型结构的 B2 奥氏体相、单斜结构的 B19' 马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成；其微观结构包括纳米级的胞状晶和微米尺寸的树枝晶，且胞状晶和树枝晶呈现层状交替分布。其微观结构不同于已报道的观察到的方形晶粒、片状马氏体、细晶、和 S 形晶粒等（参考文献 1、参考文献 2、参考文献 4：Mater. Charact. 94 (2014) 189-202.参考文献 5：Acta Mater. 144 (2018) 552-560.）。对于纳米级的胞状晶而言，其晶界由不连续的、尺寸为 20~180nm 的 Ti_2Ni 沉淀相组成，同时内部存在大量纳米孪晶；对于微米尺寸的树枝晶而言，其内部存在高密度的位错以及弥散分布的 Ti_2Ni 纳米颗粒相，纳米颗粒相的尺寸为 5~30nm。

上述钛镍形状记忆合金在制备眼镜框、牙列矫正丝、加压接骨板、脊柱矫形棒、驱动装置、执行元器件、复杂阻尼器、耐腐蚀设备、智能控温器件、自展开桁架、自展开通讯卫星零部件、变体航空器零部件等中的应用。

本发明原理为：本发明通过对钛镍合金粉末进行表面改性处理，将放电等离子体引入到合金粉末中，使机械力作用和等离子体作用协同促进粉末的组织细化、活性激活等。等离子体的作用主要分为两方面：（1）等离子体的热效应；（2）高能电子轰击效应。等离子体的电子温度可高达 $10^4 K$ ，高速高温的脉冲电子冲击材料表面，增加粉体表面微区的热应力、应变，导致材料的“热爆”现象；此外由于等离子体中的物质微粒都具有高活性，吸附沉积在粉体表面后引起材料表面高能活化，提高粉体原子的扩散能力，放电诱发自蔓延反应等机

制。通过等离子体和机械震动耦合，可以大大加速钛镍合金粉末表面的改性，明显降低反应活化能、极大提高钛镍合金粉末活性和增强化合物合成能力，促进原子或离子扩散，诱发低温反应，从而提高了钛镍合金粉末在随后 4D 打印成形过程中与激光的交互作用，使得钛镍合金粉末熔化速度更快，形核速度也随之增大，得到独特的超高性能组织结构。

本发明的制备方法及所得到的产物具有如下优点及有益效果：

(1) 由于钛镍形状记忆合金属于金属间化合物，热传导率低，热应力大易导致开裂，目前通常采用低能量密度 ($50\text{J/mm}^3 \sim 100\text{J/mm}^3$) 成形，故采用高能量密度成形致密高性能的钛镍合金存在一定的难度。而本发明经处理后的钛镍合金粉末可在 $150\text{ J/mm}^3 \leq E \leq 300\text{ J/mm}^3$ 能量密度下成型，制备的钛镍合金的致密度 $\geq 99.5\%$ ，强度和延伸率明显远高于已报道的 SLM 技术成形的钛镍合金；同时制备的钛镍合金的形状记忆性能也远优于目前文献报道情况。

(2) 本发明采用 4D 打印成形工艺制备钛镍形状记忆合金，根据设计的三维模型可以完成复杂形状钛镍合金零件的成形，实现复杂结构钛镍合金零件的快速制造，可以大大拓展钛镍合金在医疗、卫浴、航空航天等领域的应用。

附图说明

图 1 为实施例 1 中 4D 打印制备成型的钛镍合金的扫描电镜图（图中 (a)、(b) 显示不同放大倍数及区域）。

图 2 为实施例 1 中 4D 打印制备成型的钛镍合金的透射电镜图（图中 (a)、(b)、(c) 显示不同放大倍数及区域）。

图 3 为实施例 2 中 4D 打印制备成型的钛镍合金的扫描电镜图（图中 (a)、(b) 显示不同放大倍数及区域）。

图 4 为实施例 2 中 4D 打印制备成型的钛镍合金的透射电镜图（图中 (a)、(b)、(c) 显示不同放大倍数及区域）。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

实施例 1

(1) 制粉。按照下述钛镍原子比进行配料：Ti 50.6 at.%, Ni49.4 at.%。在真空条件下熔炼出钛镍合金棒材。运用 AMC-EIGA-50 制粉设备将棒材加热到 1350℃，在 4.5MPa 氩气气压下，将棒材进行雾化，收集所得到的原始粉末，进行筛选处理，控制目标粉末的粒径在 15~53μm 范围内。

(2) 粉末改性。将钛镍合金粉末在真空手套箱内装入不锈钢球磨罐（球磨罐内不加入不锈钢球或其他球磨介质）；取出不锈钢罐，向真空罐体中冲入高纯氩气（0.15~0.2MPa）；将不锈钢罐置于 Plasma-BM-S 型等离子体球磨机进行放电处理。控制参数为：电压 125V，电流控制在 1.4A，电极转速 800r/min，每次放电处理持续时间为 1h，相邻两次放电处理的间隔为 30min，放电处理次数为 6 次。

(3) 4D 打印成形。运用 SLM 成形设备（型号 Concept Laser M2）对放电处理后粉末进行 4D 打印成形，工艺参数为：激光功率 $P=70\text{W}$ ，激光扫描速度 $v=105\text{mm/s}$ ，激光扫描间距 $h=100\mu\text{m}$ ，铺粉层厚 $t=30\mu\text{m}$ ，能量输入密度 $E=P/v \times h \times t=222\text{J/mm}^3$ 。具体成型步骤为：构建所需制备结构零件的三维模型，将构建的三维模型输入 Magics 15.01 进行分层处理；将数据文件导入 SLM 成形设备，设置工艺参数并保存设置，密封成形室，用真空泵将成形室内抽至真空度为 $6 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，之后冲入高纯保护氩气，保证激光成形过程中成形室内氧含量始终低于 200ppm；用铺粉装置在基板上预先均匀铺置厚度为 30μm 的钛镍合金粉末，并将多余的粉末送入回收缸中，之后收集重复使用。激光器根据设计的切片形状和激光扫描策略，按照设置的工艺参数，熔化预先铺设的合金粉末，随后成形基板下降一个铺粉厚度（30μm）的距离，再在熔化层上重新预置相同

厚度的粉末，再次激光熔化。重复上述步骤，直到达到预先设定的合金块体尺寸和形状，将成形件从成形基板上切割下来，得到成形的合金试样。

将本实施例成形的钛镍合金试样表面磨光，通过阿基米德排水法测其致密度，按照国际标准（Chinese GB/T 228-2002）进行拉伸性能测试。结果表明，本实施例中通过 4D 打印技术制备得到的钛镍合金的致密度为 99.5%，由 CsCl 型结构的 B2 奥氏体相、单斜结构的 B19' 马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成，微观结构呈现出微米级树枝晶和纳米级胞状晶层状交替分布（图 1），纳米级胞状晶的晶界由不连续的、直径 20-30nm，长度为 20-100nm 的 Ti_2Ni 沉淀相组成，同时内部存在大量纳米孪晶（图 2）；对于微米尺寸的树枝晶而言，其内部存在高密度的位错以及弥散分布的 Ti_2Ni 纳米颗粒相，纳米颗粒相的尺寸为 5-20nm，本发明中获得的微观结构完全不同于已报道的观察到的方形晶粒、片状马氏体、细晶、和 S 形晶粒等（参考文献 1、参考文献 2、参考文献 4、参考文献 5）。4D 打印钛镍合金的拉伸强度为 778MPa、延伸率为 7.2%，远高于 $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$ 合金 606 MPa 的拉伸强度和 6.8% 的延伸率（参考文献 2）；4D 打印钛镍合金的长片状试样弯曲角度为 180° 时，形状记忆效应其形状能够完全恢复、回复率为 100%；长片状试样弯曲角度为 261° 时，形状记忆效应其形状能够恢复 232° 、回复率为 90%；形状记忆性能远高于 $\text{Ni}_{50.9}\text{Ti}_{49.1}$ 合金形状记忆性能的回复角 20° （参考文献 3）。另外，在奥氏体状态下其超弹性应变达到 5.8%，应变回复率超过 90%。

实施例 2

（1）制粉。按照下述钛镍原子比进行配料：Ti 49.5 at.%，Ni 50.5 at.%。在真空条件下熔炼出钛镍合金棒材。运用 AMC-EIGA-50 制粉设备将棒材加热到 1400°C ，在 3MPa 氩气气压下，将棒材进行雾化，收集所得到的原始粉末，进行筛选处理，控制目标粉末的粒径在 15~53 μm 范围内。

（2）粉末改性。将钛镍合金粉末在真空手套箱内装入不锈钢球磨罐（球磨

罐内不加入不锈钢球或其他球磨介质)；取出不锈钢罐，向真空罐体中冲入高纯氩气(0.15~0.2MPa)；将不锈钢罐置于 Plasma-BM-S 型等离子体球磨机进行放电处理。控制参数为：电压 135V，电流控制在 1.7A，电极转速 1000r/min，每次放电处理持续时间为 1.2h，相邻两次放电处理的间隔为 30min，放电处理次数为 8 次。

(3) 4D 打印成形。运用 SLM 成形设备(型号 Concept Laser M2)对放电处理后粉末进行 4D 打印成形，具体成型步骤同实施例 1。工艺参数为：激光功率 $P=70\text{W}$ ，激光扫描速度 $v=80\text{mm/s}$ ，激光扫描间距 $h=100\mu\text{m}$ ，铺粉层厚 $t=30\mu\text{m}$ ，能量输入密度 $E=P/v \times h \times t=292\text{J/mm}^3$ 。

将本实施例成形的钛镍合金试样表面磨光，通过阿基米德排水法测其致密度，按照国际标准(Chinese GB/T 228-2002)进行拉伸性能测试。结果表明，本实施例 4D 打印钛镍合金的致密度为 99.6%，由 CsCl 型结构的 B2 奥氏体相、单斜结构的 B19' 马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成，微观结构呈现出微米级树枝晶和纳米级胞状晶层状交替分布(图 3)，纳米级胞状晶的晶界由不连续的、直径 25-35nm，长度为 25-150nm 的 Ti_2Ni 沉淀相组成，同时内部存在大量纳米孪晶；对于微米尺寸的树枝晶而言，其内部存在高密度的位错以及弥散分布的 Ti_2Ni 纳米颗粒相，纳米颗粒相的尺寸为 10-20nm(图 4)，本发明中获得的微观结构完全不同于已报道的观察到的方形晶粒、片状马氏体、细晶、和 S 形晶粒等(参考文献 1、参考文献 2、参考文献 4、参考文献 5)。4D 打印钛镍合金的拉伸强度为 708MPa、延伸率为 7.0%，远高于 $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$ 合金 606 MPa 的拉伸强度和 6.8% 的延伸率(参考文献 2)；4D 打印钛镍合金长片状试样弯曲角度为 162° 时，通过形状记忆效应其形状能够完全恢复、回复率为 100%，形状记忆性能远高于 $\text{Ni}_{50.9}\text{Ti}_{49.1}$ 合金形状记忆性能的回复角 20° (参考文献 3)。在奥氏体状态下其超弹性应变达到 5.5%，应变回复率超过 90%。

实施例 3

(1) 制粉。按照下述钛镍原子比进行配料：Ti 44 at.%, Ni 56 at.%。在真空条件下熔炼出钛镍合金棒材。运用 AMC-EIGA-50 制粉设备将棒材加热到 1250℃，在 2.5MPa 氩气气压下，将棒材进行雾化，收集所得到的原始粉末，进行筛选处理，控制目标粉末的粒径在 15~53μm 范围内。

(2) 粉末改性。将钛镍合金粉末在真空手套箱内装入不锈钢球磨罐（球磨罐内不加入不锈钢球或其他球磨介质）；取出不锈钢罐，向真空罐体中冲入高纯氩气（0.15~0.2MPa）；将不锈钢罐置于 Plasma-BM-S 型等离子体球磨机进行放电处理。控制参数为：电压 125V，电流控制在 1.2A，电极转速 1200r/min，每次放电处理持续时间为 2h，相邻两次放电处理的间隔为 30min，放电处理次数为 10 次。

(3) 4D 打印成形。运用 SLM 成形设备（型号 Concept Laser M2）对放电处理后粉末进行 4D 打印成形，具体成型步骤同实施例 1。工艺参数为：激光功率 $P=70\text{W}$ ，激光扫描速度 $v=120\text{mm/s}$ ，激光扫描间距 $h=100\mu\text{m}$ ，铺粉层厚 $t=30\mu\text{m}$ ，能量输入密度 $E=P/v \times h \times t=194\text{J/mm}^3$ 。

将本实施例成形的钛镍合金试样表面磨光，通过阿基米德排水法测其致密度，按照国际标准（Chinese GB/T 228-2002）进行拉伸性能测试。结果表明，本实施例中通过 4D 打印技术制备得到的钛镍合金的致密度为 99.6%，由 CsCl 型结构的 B2 奥氏体相、单斜结构的 B19' 马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成，微观结构呈现出微米级树枝晶和纳米级胞状晶层状交替分布，纳米级胞状晶的晶界由不连续的、直径 20-30nm，长度为 50-180nm 的 Ti_2Ni 沉淀相组成，同时内部存在大量纳米孪晶；对于微米尺寸的树枝晶而言，其内部存在高密度的位错以及弥散分布的 Ti_2Ni 纳米颗粒相，纳米颗粒相的尺寸为 5-20nm。本发明中获得的微观结构完全不同于已报道的观察到的方形晶粒、片状马氏体、细晶、和 S 形晶粒等（参考文献 1、参考文献 2、参考文献 4、参考文献 5.）。4D 打印钛镍合金的拉伸强度为 728MPa、延伸率为 7.3%，远高于 $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$ 合金 606 MPa 的拉伸强度和 6.8%的延伸率（参考文献 2）；4D 打印钛镍合金的长片状试样弯曲角

度为 158° 时, 形状记忆效应其形状能够完全恢复、回复率为 100%; 形状记忆性能远高于 $\text{Ni}_{50.9}\text{Ti}_{49.1}$ 合金形状记忆性能的回复角 20° (参考文献 3)。在奥氏体状态下其超弹性应变达到 5.3%, 应变回复率超过 90%。

实施例 4

(1) 制粉。按照下述钛镍原子比进行配料: Ti 55 at.%, Ni 45 at.%。在真空条件下熔炼出钛镍合金棒材。运用 AMC-EIGA-50 制粉设备将棒材加热到 1500°C , 在 8MPa 氩气气压下, 将棒材进行雾化, 收集所得到的原始粉末, 进行筛选处理, 控制目标粉末的粒径在 $15\sim 53\mu\text{m}$ 范围内。

(2) 粉末改性。将钛镍合金粉末在真空手套箱内装入不锈钢球磨罐 (球磨罐内不加入不锈钢球或其他球磨介质); 取出不锈钢罐, 向真空罐体中冲入高纯氩气 ($0.15\sim 0.2\text{MPa}$); 将不锈钢罐置于 Plasma-BM-S 型等离子体球磨机进行放电处理。控制参数为: 电压 125V, 电流控制在 2A, 电极转速 600r/min, 每次放电处理持续时间为 1h, 相邻两次放电处理的间隔为 30min, 放电处理次数为 6 次。

(3) 4D 打印成形。运用 SLM 成形设备 (型号 Concept Laser M2) 对放电处理后粉末进行 4D 打印成形, 具体成型步骤同实施例 1。工艺参数为: 激光功率 $P=70\text{W}$, 激光扫描速度 $v=150\text{mm/s}$, 激光扫描间距 $h=100\mu\text{m}$, 铺粉层厚 $t=30\mu\text{m}$, 能量输入密度 $E=P/v\times h\times t=155\text{J/mm}^3$ 。

将本实施例成形的钛镍合金试样表面磨光, 通过阿基米德排水法测其致密度, 按照国际标准 (Chinese GB/T 228-2002) 进行拉伸性能测试。结果表明, 本实施例中通过 4D 打印技术制备得到的钛镍合金的致密度为 99.6%, 由 CsCl 型结构的 B2 奥氏体相、单斜结构的 B19' 马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成, 微观结构呈现出微米级树枝晶和纳米级胞状晶层状交替分布, 纳米级胞状晶的晶界由不连续的、直径 30-40nm, 长度为 40-180nm 的 Ti_2Ni 沉淀相组成, 同时内部存在大量纳米孪晶; 对于微米尺寸的树枝晶而言, 其内部存在高密度的位错以及

弥散分布的 Ti_2Ni 纳米颗粒相，纳米颗粒相的尺寸为 5-30nm。本发明中获得的微观结构完全不同于已报道的观察到的方形晶粒、片状马氏体、细晶、和 S 形晶粒等（参考文献 1、参考文献 2、参考文献 4、参考文献 5.）。4D 打印钛镍合金的拉伸强度为 758MPa、延伸率为 7.1%，远高于 $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$ 合金 606 MPa 的拉伸强度和 6.8%的延伸率（参考文献 2）；4D 打印钛镍合金的长片状试样弯曲角度为 163° 时，形状记忆效应其形状能够完全恢复、回复率为 100%；形状记忆性能远高于 $\text{Ni}_{50.9}\text{Ti}_{49.1}$ 合金形状记忆性能的回复角 20° （参考文献 3）。在奥氏体状态下其超弹性应变达到 5.6%，应变回复率超过 90%。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 制粉：将纯钛和纯镍进行配料、熔炼，得到钛镍合金棒材，然后通过旋转电极雾化法制取合金粉末，对粉末进行筛分处理，获得粒径为 $15\sim 53\mu\text{m}$ 的钛镍合金粉末；

(2) 粉末改性：将步骤 (1) 所得钛镍合金粉末置于放电等离子体辅助球磨机中进行放电处理，对粉末进行表面改性；

(3) 4D 打印成形：将步骤 (2) 表面改性处理后的钛镍合金粉末通过 SLM 成形，得到钛镍形状记忆合金。

2、根据权利要求 1 所述的一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法，其特征在于：步骤 (1) 中所述钛镍合金棒材的原子百分比元素组成为：Ti 44~55at.%，余量为 Ni。

3、根据权利要求 1 所述的一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法，其特征在于步骤 (1) 中所述旋转电极雾化法的具体步骤如下：通过电极感应气雾化制粉设备将钛镍合金棒材通过电极感应加热到 $1250\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之间；通过高纯氩气雾化棒材得到合金粉末，雾化过程压力控制在 $2.5\sim 8\text{MPa}$ 之间。

4、根据权利要求 1 所述的一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法，其特征在于步骤 (2) 中所述表面改性的条件为：不加入球磨介质，保护气氛为 $0.15\sim 0.2\text{MPa}$ 高纯氩气，放电电压控制在 $130\pm 5\text{V}$ ，电流控制在 $1.2\sim 2\text{A}$ ，电机转速 $600\sim 1200\text{r/min}$ ，每次放电处理持续时间为 $1\text{h}\sim 2\text{h}$ ，相邻两次放电处理的间隔为 30min ，放电处理次数为 $6\sim 10$ 次。

5、根据权利要求 1 所述的一种钛镍形状记忆合金的 4D 打印方法，其特征在于步骤 (3) 中所述 SLM 成形的条件为：激光功率 $P\geq 60\text{W}$ ，激光扫描速度 $v\leq 200\text{mm/s}$ ，激光扫描间距 $h=60\sim 100\mu\text{m}$ ，铺粉层厚 $t=30\sim 60\mu\text{m}$ ，且能量输入密度 E 介于 $150\text{J/mm}^3\leq E\leq 300\text{J/mm}^3$ 。

6、一种钛镍形状记忆合金，其特征在于：通过权利要求 1~5 任一项所述的方法制备得到；所述钛镍形状记忆合金的相组成由 CsCl 型结构的 B2 奥氏体相、单斜结构的 B19' 马氏体相和 Ti_2Ni 沉淀相组成；其微观结构包括纳米级的胞状晶和微米尺寸的树枝晶，且胞状晶和树枝晶呈现层状交替分布。

7、根据权利要求 6 所述的一种钛镍形状记忆合金，其特征在于：对于纳米级的胞状晶而言，其晶界由不连续的、尺寸为 20~180nm 的 Ti_2Ni 沉淀相组成，同时内部存在大量纳米孪晶；对于微米尺寸的树枝晶而言，其内部存在高密度的位错以及弥散分布的 Ti_2Ni 纳米颗粒相，纳米颗粒相的尺寸为 5~30nm。

8、权利要求 6 或 7 所述的一种钛镍形状记忆合金在制备眼镜框、牙列矫正丝、加压接骨板、脊柱矫形棒、驱动装置、执行元器件、复杂阻尼器、耐腐蚀设备、智能控温器件、自展开桁架、自展开通讯卫星零部件、变体航空器零部件中的应用。

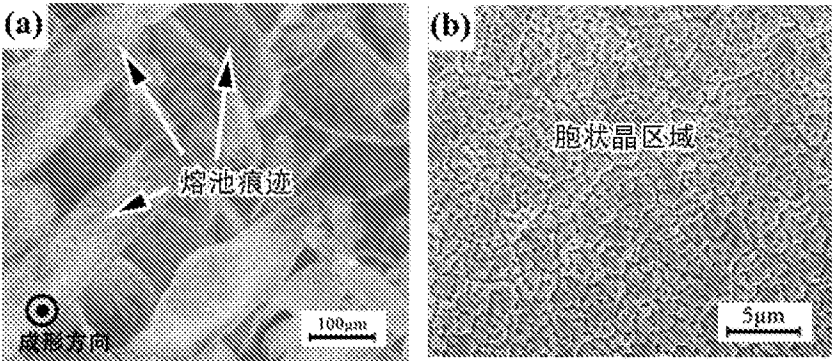


图 1

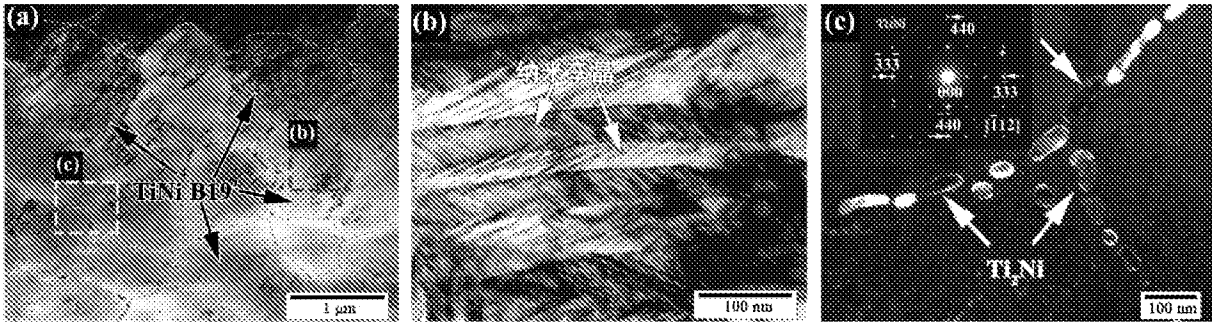


图 2

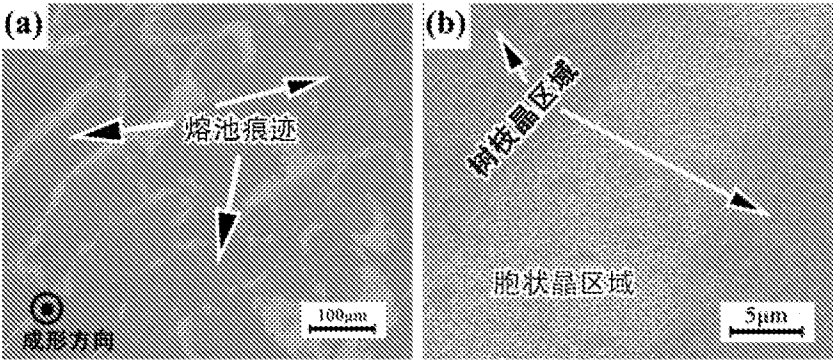


图 3

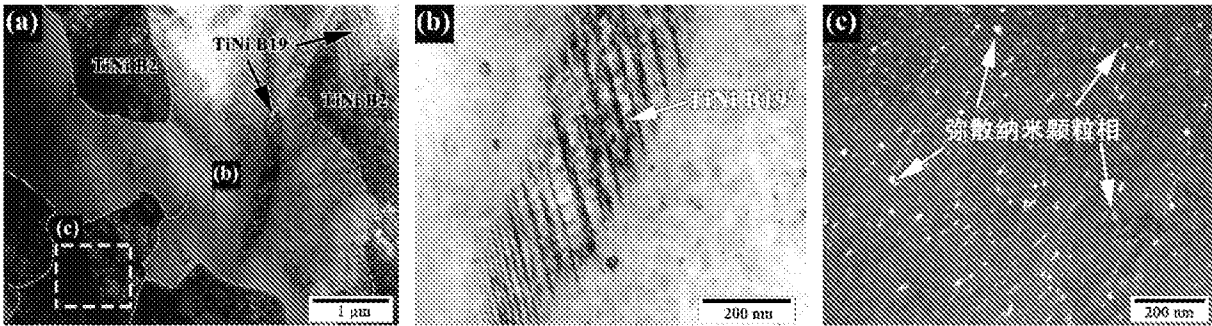


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/070204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 3/105(2006.01)i; B22F 9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI: 形状记忆合金, 打印, 4D, 镍, 钛, 等离子, SLM, shape memory alloy, print+, Ni, Ti, nickel, titanium, plasma

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109648082 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 April 2019 (2019-04-19) claims 1-8, and description, paragraphs [0031]-[0034]	1-8
Y	CN 105642905 A (LONGYAN ZIJIN INNOVATION RESEARCH INSTITUTE) 08 June 2016 (2016-06-08) description, paragraphs [0004]-[0007]	1-5
Y	CN 109022920 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 18 December 2018 (2018-12-18) description, paragraphs [0028]-[0040]	1-5
A	CN 108145172 A (WUXI SINDVARY POWDER NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 June 2018 (2018-06-12) entire document	1-8
A	CN 104116578 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 29 October 2014 (2014-10-29) entire document	1-8
A	CN 105522161 A (CHONGQING INSTITUTE OF GREEN AND INTELLIGENT TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 27 April 2016 (2016-04-27) entire document	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2020

Date of mailing of the international search report

09 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/070204**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104325136 A (KANG, Kai) 04 February 2015 (2015-02-04) entire document	1-8
A	KR 20110055891 A (KOREA IND TECH INST) 26 May 2011 (2011-05-26) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/070204

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109648082	A	19 April 2019	None	
CN	105642905	A	08 June 2016	None	
CN	109022920	A	18 December 2018	None	
CN	108145172	A	12 June 2018	None	
CN	104116578	A	29 October 2014	None	
CN	105522161	A	27 April 2016	None	
CN	104325136	A	04 February 2015	None	
KR	20110055891	A	26 May 2011	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/070204

A. 主题的分类 B22F 3/105 (2006.01) i; B22F 9/08 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) B22F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNTXT, CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI: 形状记忆合金, 打印, 4D, 镍, 钛, 等离子, SLM, shape memory alloy, print+, Ni, Ti, nickel, titanium, plasma																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109648082 A (华南理工大学) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 权利要求1-8、说明书第[0031]-[0034]段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105642905 A (龙岩紫荆创新研究院) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第[0004]-[0007]段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109022920 A (中南大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第[0028]-[0040]段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108145172 A (无锡辛德华瑞粉末新材料科技有限公司) 2018年 6月 12日 (2018 - 06 - 12) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104116578 A (西安交通大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105522161 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104325136 A (康凯) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109648082 A (华南理工大学) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 权利要求1-8、说明书第[0031]-[0034]段	1-8	Y	CN 105642905 A (龙岩紫荆创新研究院) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第[0004]-[0007]段	1-5	Y	CN 109022920 A (中南大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第[0028]-[0040]段	1-5	A	CN 108145172 A (无锡辛德华瑞粉末新材料科技有限公司) 2018年 6月 12日 (2018 - 06 - 12) 全文	1-8	A	CN 104116578 A (西安交通大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-8	A	CN 105522161 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 全文	1-8	A	CN 104325136 A (康凯) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 全文	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109648082 A (华南理工大学) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 权利要求1-8、说明书第[0031]-[0034]段	1-8																								
Y	CN 105642905 A (龙岩紫荆创新研究院) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 说明书第[0004]-[0007]段	1-5																								
Y	CN 109022920 A (中南大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第[0028]-[0040]段	1-5																								
A	CN 108145172 A (无锡辛德华瑞粉末新材料科技有限公司) 2018年 6月 12日 (2018 - 06 - 12) 全文	1-8																								
A	CN 104116578 A (西安交通大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-8																								
A	CN 105522161 A (中国科学院重庆绿色智能技术研究院) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 全文	1-8																								
A	CN 104325136 A (康凯) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 全文	1-8																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																									
国际检索实际完成的日期 2020年 3月 24日		国际检索报告邮寄日期 2020年 4月 9日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 宋庆华 电话号码 86-(010)-62085059																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	KR 20110055891 A (KOREA IND TECH INST) 2011年 5月 26日 (2011 - 05 - 26) 全文	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/070204

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109648082	A	2019年 4月 19日	无	
CN	105642905	A	2016年 6月 8日	无	
CN	109022920	A	2018年 12月 18日	无	
CN	108145172	A	2018年 6月 12日	无	
CN	104116578	A	2014年 10月 29日	无	
CN	105522161	A	2016年 4月 27日	无	
CN	104325136	A	2015年 2月 4日	无	
KR	20110055891	A	2011年 5月 26日	无	