

增材制造

原料粉末对 NiTi 的选区激光熔化 成形件性能的影响

张亚伟^{1,2}, 施 麒², 谭 冲², 刘 辛², 李贵发¹, 郑海忠¹

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 2. 广东省科学院新材料研究所, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东 广州 510650)

摘 要: 分别以 Ni+Ti 元素混合粉末和 NiTi 预合金粉末为原料, 采用选区激光熔化工艺打印成形。重点研究了在相同打印工艺参数下原料粉末对成形件致密度、物相组成、显微组织、显微硬度的影响, 从而反馈说明所用打印粉末对成形件性能的影响。结果表明: 在相同打印工艺参数下, 整体上 NiTi 预合金粉末成形件的致密度较高, 而 Ni+Ti 混合粉末成形件的显微硬度较高。对于同一种粉末, 随着能量密度的增大, 成形件的致密度先增大后减小, 而显微硬度先减小后增大。NiTi 预合金粉末成形件有致密的微观结构且相分布均匀, 但存在少量孔隙。Ni+Ti 混合粉末成形件的微观结构有和构建方向垂直的贯穿式裂纹以及不均匀的基体相, 但几乎没有孔隙。

关键词: 选区激光熔化; Ni+Ti 混合粉末; NiTi 预合金粉末; 致密度; 显微硬度

中图分类号: TF124, TH164 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)06-0090-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.012

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effects of raw powder on NiTi parts fabricated by selective laser melting

Zhang Yawei^{1,2}, Shi Qi², Tan Chong², Liu Xin², Li Guifa¹, Zheng Haizhong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Aviation University, Nanchang 330063, Jiangxi, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, National Engineering Research Center of Powder Metallurgy of Titanium & Rare Metals, Guangdong Provincial Key Laboratory of Metal Toughening Technology and Application, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract: In this study, Ni + Ti mixed powder and NiTi pre-alloyed powder were used to print by selective laser melting process. The effects of raw material powder on the density, phase composition, microstructure and microhardness of formed parts under the identical processing parameters are studied, so as to feedback the effects of raw powder on the properties of formed parts. The results showed that under the identical processing parameters, the density of the formed parts fabricated by NiTi pre-alloyed powder was higher, while the microhardness of Ni + Ti mixed powder formed parts was higher. For the same powder, with increase of energy density, density of the formed parts first increased and then decreased, while microhardness first decreased and then increased. NiTi pre-alloyed powder formed parts had dense microstructure and uniform phase distribution, but there presented several pores. The microstructure of Ni + Ti mixed powder formed parts has through cracks perpendicular to the construction direction and uneven matrix phase, but there are almost no pores in the structure.

收稿日期: 2021-11-12

基金项目: 广东省科学院博士 (后) 计划引进专项 (编号: 2020 GDASYL-20200103134, 选区激光熔化制备适用于骨骼植入的多孔 Ni50.8 Ti49.2 材料)。

作者简介: 张亚伟 (1993—), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要从事 NiTi 合金的选区激光熔化技术研究, E-mail: 643760696@qq.com。

Key words: selective laser melting, Ni+Ti mixed powder, NiTi pre-alloyed powder, density, microhardness

0 引言

NiTi 合金具有形状记忆效应、超弹性、低刚度、生物相容性、阻尼特性和耐蚀性^[1],因此被广泛应用于航空航天^[2]、医疗设备^[3-4]等领域,如航空结构用记忆合金驱动件和阻尼构件、外科工具、医疗植入物和矫正弓丝。然而,由于镍钛合金的活泼性和回弹性,传统机械加工方法难以制造形状复杂的零件^[1]。近年来,增材制造技术快速发展为零部件制造提供了新的成形路径。利用计算机辅助,根据预设模型,通过连续堆积方式,增材制造能够实现从原料到复杂结构制品的无模具、快速近净成形^[5]。选区激光熔化 (Selective laser melting, SLM) 作为一种典型的增材制造技术,是基于粉末层及其基底的局部激光熔焊机制的由高能激光束扫描诱导的瞬态动态冶金过程。在激光辐照下,金属粉末及其底层金属熔化形成熔池;随着激光束的离开,金属熔池快速冷凝形成完整的焊点^[2]。在此过程中,铺粉厚度、激光功率、扫描间距、扫描速率、扫描路径等工艺参数均会影响成形件的组织性能^[6-7]。此外,原料粉末特性,如化学成分、粒径分布、粉末形貌等通常也会对成形件产生重大影响。

镍钛合金选区激光熔化原材料通常可分为元素混合粉末 (Ni+Ti 混合粉末) 和预合金粉末 (NiTi 预合金粉末) 两大类。元素混合粉末成分调控灵活,且成本较低。然而,成形件内部往往存在第二相和未熔颗粒。Zhang 等人^[8]选用 Ni+Ti 混合粉末,结果表明,所制备的合金中存在 Ti_2Ni 相和单质相。Wang 等人^[9]研究表明,除 Ti_2Ni 外,打印件还存在 Ni_3Ti 等金属间化合物。以上杂相的存在和成分偏析通常会导致合金力学性能劣化。因此,目前研究人员大多选用 NiTi 预合金粉末^[10-11]。Yang 等人^[10]以 NiTi 预合金粉末为原料,研究了激光功率和扫描速度对成形件马氏体相变的影响。结果表明,在一定激光功率下扫描速度增加和在一定扫描速度下激

光功率增加可增大临界应力 (σ_c) 和降低马氏体起始温度 (M_s); 此外,激光束能量增大会抑制马氏体 (B19') 相形成,从而稳定了奥氏体 (B2) 相。Yang 等人^[11]证明通过增加激光功率和降低扫描速度来增加能量输入,可以在各层之间实现更牢固的结合。

相较于 NiTi 预合金粉末,研究在相同选区激光熔化成形参数下 Ni+Ti 混合粉末和 NiTi 预合金粉末成形性能,有助于理解 NiTi 合金材料激光增材制造中的冶金过程,对拓展增材制造 NiTi 合金有重要意义。目前,在相同打印参数下有关比较的研究很少。笔者将使用 Ni+Ti 混合粉末和 NiTi 预合金粉末,并采用相同参数分别进行选区激光熔化成形,对其工艺进行了优化,将成形件性能进行比较分析,旨在研究在相同打印参数下所用粉末对镍钛 SLM 成形件性能的影响。

1 试验原料及方法

1.1 材料

本研究使用的预合金粉末和 Ni、Ti 元素粉末均由中航迈特粉冶科技 (北京) 有限公司提供。预合金粉末成分为 $Ni_{50.2}Ti_{49.8}$, 粉末分散性良好,颗粒圆整,大部分为球形,平均直径为 $33.60\ \mu m$,如图 1(a) 所示。Ni+Ti 混合粉末由 Ni : Ti=55 : 45 (质量比) 的两种单质粉末在 SYH-2-3-5 型三维混料机中混合 45 min 而成,如图 1(b) 所示。原料粉末的杂质含量和粒度如表 1 所示。

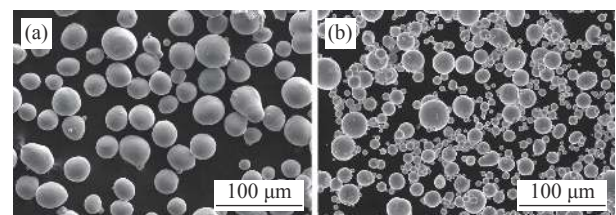


图 1 (a) NiTi 预合金粉末的形貌; (b) Ni+Ti 混合粉末的形貌
Fig. 1 (a) Morphology of NiTi pre-alloyed powder; (b) Morphology of Ni + Ti mixed powder

表 1 原料粉末的杂质含量及粒度
Table 1 Impurity content and particle size of the raw material powders

原料粉末	w/%			$D_{10}/\mu m$	$D_{50}/\mu m$	$D_{90}/\mu m$
	C	H	O			
NiTi	~ 0.001 5	~ 0.000 3	~ 0.006	21.90	33.60	49.80
Ni	~ 0.003 4	~ 0.000 6	~ 0.025 0	10.6	23.5	43.3
Ti	~ 0.004 6	~ 0.001 4	~ 0.056 0	26.3	44.0	86.2

1.2 SLM 加工处理

本研究所用打印设备型号为 BLT-A100, 配备波长为 1 070 nm、束斑直径为 60 μm 的光纤激光器。所制备成形件高为 12 mm、横截面为 6 mm $\times$ 6 mm。打印过程中, 腔室在气氛保护中不断地用高纯氩气吹扫, 氧含量保持在 0.01% 以下。打印参数如表 2 所示, 层与层之间扫描方向夹角为 67°。激光体积能量密度 E 可由公式 (1) 计算得到。

$$E = P / (v \cdot h \cdot d) \quad (1)$$

为了减少基板和成形件之间的热膨胀差异, 从而降低由于热应力而导致分层或开裂的可能性, 本试验使用镍钛合金作为基板。此外, 基板预热温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 每组参数打印 10 个成形件。

表 2 选区激光熔化工艺参数

Table 2 Experimental parameters of selective laser melting

层	P/W	$v/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$h/\mu\text{m}$	$t/\mu\text{m}$	$E/(\text{J} \cdot \text{mm}^{-3})$
1	50	350	120	30	39.68
2	50	300	120	30	46.29
3	50	250	120	30	55.55
4	50	166	120	30	83.66

1.3 表征

致密度由排水法测得, 每个成形件测 3 次后取平均值。采用 Smartlab 9 kW 型 X 射线衍射仪对成形件进行物相分析。成形件经过机械研磨、抛光, 之后采用 JXA-8100 型扫描电镜观察成形件的微观结构。显微硬度由 ZHU-S 显微硬度仪测得, 施加载荷为 0.5 kg, 保持时间为 25 s, 每个成形件测 3 次后取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 致密度

图 2 是不同能量密度下成形件的致密度。对预合金粉末而言, 由图 2 可知, 成形件致密度呈现先增大后减小的趋势。当能量密度为 39.68 J/mm^3 时, 成形件致密度为 96.49%, 此时激光能量密度较小, 粉末熔化不充分, 球化效应导致不规则孔形成^[12], 这对成形件致密度产生不利影响。当能量密度增加至 46.29 J/mm^3 时, 致密度达到最大值(99.18%), 这是因为此时能量密度合适, 金属熔体流动性增强, 重熔区增加, 能减轻球化效应和匙孔效应。继续增加能量密度至 83.66 J/mm^3 , 成形件致密度反而降低

(95.82%), 这是因为过高的能量密度容易导致熔池湍流, 造成强烈的气体翻滚, 会使熔池沸腾, 导致熔池内产生大量气泡, 从而降低成形件致密度。Haberland 等人^[13]指出当 SLM 成形 NiTi 合金时, 能量密度大于 74 J/mm^3 可能会导致孔形成。Li 等人^[14]研究了工艺参数对 SLM 成形 $\text{Ni}_{44.3}\text{Ti}$ 合金中裂纹的影响, 表明随着激光能量的增加, 产生的裂纹会减少、致密度增加, 直到达到能量临界值。本试验中也观察到类似变化趋势。

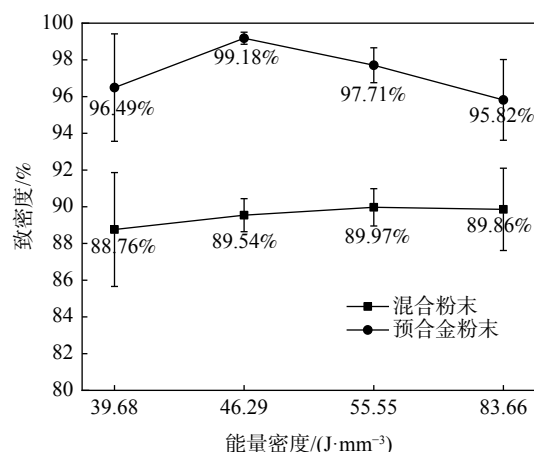


图 2 致密度随能量密度的变化

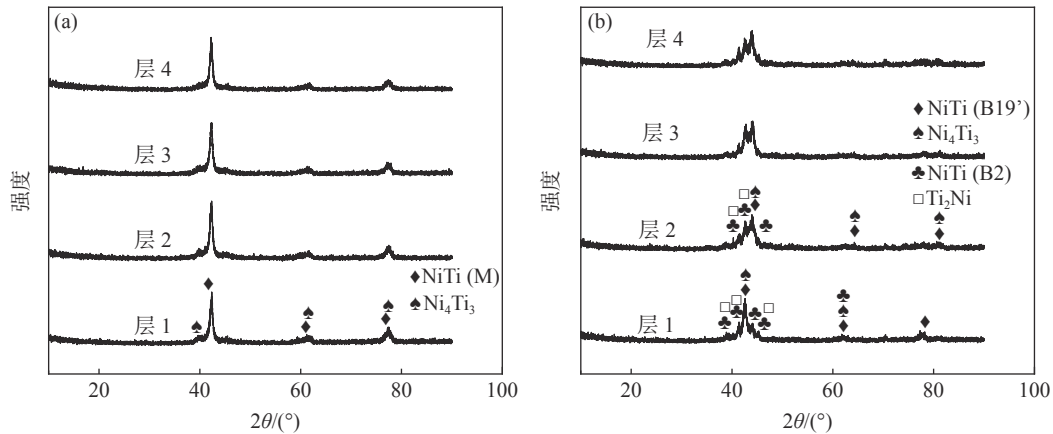
Fig. 2 Relative density varies with the energy density

对混合粉末而言, 成形件致密度变化趋势与预合金粉末类似。由图 2 可知, 当能量密度为 39.68 J/mm^3 时, 成形件致密度为 88.76%。随着能量密度的增加, 能量密度为 55.55 J/mm^3 时, 致密度达到最大值(89.97%)。继续增加能量密度至 83.66 J/mm^3 , 成形件致密度反而稍微降低(89.86%)。整体上 Ni+Ti 混合粉末成形件致密度小于 NiTi 预合金粉末成形件, 原因是在打印过程中单质镍和单质钛之间发生合成反应^[15], 反应所释放出的热量会引起金属熔池的波动。此外, 混合粉末会导致 SLM 成形件局部成分不均匀, 这为孔隙和微观裂纹的萌生提供了条件, 导致其致密度大大降低。

2.2 物相分析

图 3 是 SLM 成形件的 XRD 图谱。由图 3(a) 知 NiTi 预合金粉末成形件的相由奥氏体 B2 相和少量 Ni_4Ti_3 组成, 由图 3(b) 知 Ni+Ti 混合粉末成形件的相由奥氏体 B2 相以及少量马氏体 $\text{B19}'$ 、 Ni_4Ti_3 、 Ti_2Ni 组成。

SLM 冷却速率约为 $10^5 \sim 10^6$ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 快速冷却可能诱发马氏体组织, 细小均匀的马氏体 $\text{B19}'$ 是通过与奥氏体 B2 相之间保持共格关系而产生的。而奥氏体 B2 相在 SLM 工艺中由于快速冷却而被保留下来^[8]。



(a) NiTi 预合金粉末成形件; (b) Ni+Ti 混合粉末成形件

图3 SLM 成形件的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SLM formed parts

基于钛元素的再分布和热力学分析, Gu 等人^[16]提出了原位生成 Ni_4Ti_3 的沉淀机理。在 B2 基体中形成了富镍金属间化合物 Ni_4Ti_3 , 这可能是由于非化学计量比碳化物诱导的贫钛区的形成、合适的热力学条件以及 SLM 过程中的自时效效应。对于 Ni+Ti 混合粉末成形件中 Ti_2Ni 相的形成可以从以下得到解释^[8]。从二元合金相图可以初步认为, NiTi 合金是在 SLM 过程中通过反应 (2) 和 (3) 合成的:



反应 (2) 的吉布斯自由能变化 (ΔG) 为 -78.03 kJ/mol , 反应 (3) 的 ΔG 为 -71.54 kJ/mol , 两个反应的 ΔG 均为负数, 表明上述反应是自发的。此外, 在常规合成 Ni-Ti 合金方法^[17-18]中经常观察到的 Ni_3Ti 在所有成形件中均未被发现。其可能原因如下: ① Ni_3Ti 生成的反应温度高于 Ti_2Ni 的反应温度。因此, 在 Ni_3Ti 相形成之前, Ti_2Ni 相已经形成, 阻碍了进一步的合金化过程。② 虽然生成了少量的 Ni_3Ti , 但合成的 Ni_3Ti 可以通过以下反应 (4) 转化为 NiTi。



该反应的 ΔG 变化为 -62.435 kJ/mol , 反应是自发的。

2.3 微观结构

图4 是不同能量密度下 NiTi 预合金粉末成形件的微观结构。由图4 可知, 成形件有致密的微观结构, 但存在极少量孔隙, 分为球形的和不规则的。当能量密度为 39.68 J/mm^3 时, 能量密度低、熔池温

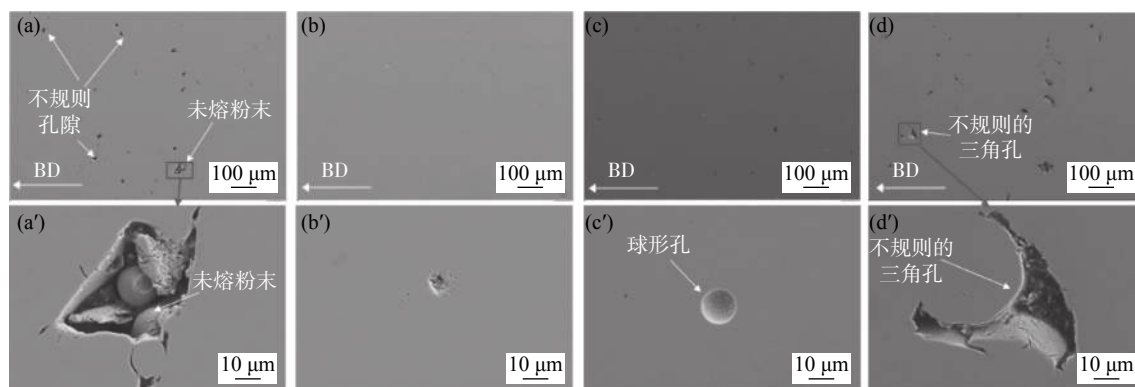
度低, 部分粉末不能充分吸收能量而无法完全熔化(如图4(a)中未熔化粉末), 这会导致出现大小不同的孔洞^[19]。此时层与层之间的球化效应导致不规则孔隙形成, 如图4(a)中存在的规则孔隙。当能量密度为 46.29 J/mm^3 和 55.55 J/mm^3 时, 孔隙相对较少, 如图4(b)和4(c)所示。由于环境气体与 NiTi 粉末混合, 捕获的气体没有足够的时间从熔池中逸出, 形成了球形孔, 如图4(c')所示。当能量密度为 83.66 J/mm^3 时, 由于单位体积粉末吸收的能量密度较大、熔池较深、金属气化和凝固过程中收缩不一致和冷却速率较快, 成形件残余应力增大^[20]。当激光能量过高时粉末汽化严重, 粉末层中产生匙孔效应, 并且小孔一旦形成, 对激光的吸收率将显著增加, 加剧粉末汽化, 并使得小孔进一步加深^[2]。以上两种因素可能导致在层与层之间出现了细小裂纹, 即不规则的三角孔, 如图4(d)和4(d')所示。

为了测定元素分布, 将能量密度为 46.29 J/mm^3 下的 NiTi 预合金粉末成形件进行 EDS 测量。在其微观结构中检测到 Ti 和 Ni 元素分布均匀, 如图5 所示; Ni/Ti(原子比) 约为 50.39/49.61, Ni/Ti(质量比) 约为 55.45/44.55。

图6 是不同能量密度下 Ni+Ti 混合粉末成形件的微观结构。由图6 可知, 成形件内部并未发现大量孔隙, 但在所选能量密度范围内, 均存在和构建方向 (Building Direction, BD) 垂直的贯穿式裂纹。这是由于 Ni/Ti 元素粉末在激光辐照下发生反应^[15], 生成硬脆的金属间化合物并释放热量, 这为孔隙和微观裂纹的萌生提供了条件。合成反应释放出的热应力加上基体相的不均性容易导致裂纹产生。当能

量密度为 39.68 J/mm^3 时, 能量密度较低, 球化效应可能会加剧裂纹产生^[12], 如图 6(a) 所示在大裂纹之间存在细小裂纹。当能量密度为 46.29 J/mm^3 和 55.55 J/mm^3 时, 裂纹数减少, 如图 6(b)、(c)。当能量密度为 83.66 J/mm^3 时, 裂纹数稍微增加, 如图 6(d)

所示。更高的能量加剧 Marangoni 现象^[21], 使更多气体被裹挟进入熔池, 从而形成气孔。高温下 Ni 元素蒸发也会导致孔隙形成, 而过多的孔隙累积可能会引起裂纹萌生^[22-23]。



a (a'): 39.68 J/mm^3 ; b (b'): 46.29 J/mm^3 ; c (c'): 55.55 J/mm^3 ; d (d'): 83.66 J/mm^3

图 4 不同能量密度下 NiTi 预合金粉末成形件的微观结构

Fig. 4 Microstructure of NiTi alloy powder formed parts under different energy densities

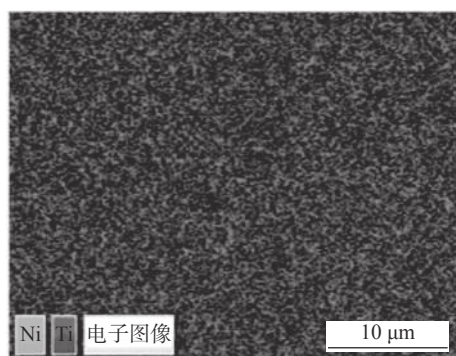
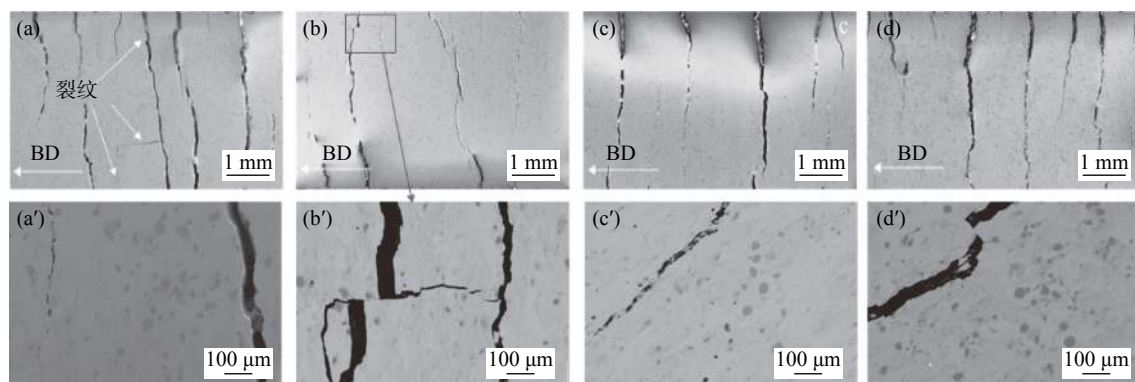


图 5 NiTi 预合金粉末成形件微观结构的 EDS

Fig. 5 EDS of microstructure of NiTi alloy powder formed parts

图 7 为能量密度为 46.29 J/mm^3 下的 Ni+Ti 混合粉末成形件裂纹区域的背散射照片及 EDS 线扫描结果。结果表明, 基体相是不均匀的, 裂纹容易在第二相与基体相界面处产生, 且易沿着界面扩展。对裂纹扩展区域(图 7 方框标示部分)进行 EDS 分析, 结果如图 8 和表 3 所示。由表 3 中 Ni/Ti(原子比)可知图 8 中较暗区域 1 是 Ti 单质相, 区域 2 可能是硬脆的金属间化合物 Ti_2Ni 。在 Marangoni 现象的影响下, 两种粉末不能很好地混合在熔池中, 二者反应不充分, 而熔池中心和边缘之间的温度梯度增强了 Marangoni 现象(随着熔池中心和边缘之间的温度梯度增加而增强)。



a (a'): 39.68 J/mm^3 ; b (b'): 46.29 J/mm^3 ; c (c'): 55.55 J/mm^3 ; d (d'): 83.66 J/mm^3

图 6 不同能量密度下 Ni+Ti 混合粉末成形件的微观结构

Fig. 6 Microstructure of Ni + Ti mixed powder formed parts under different energy densities

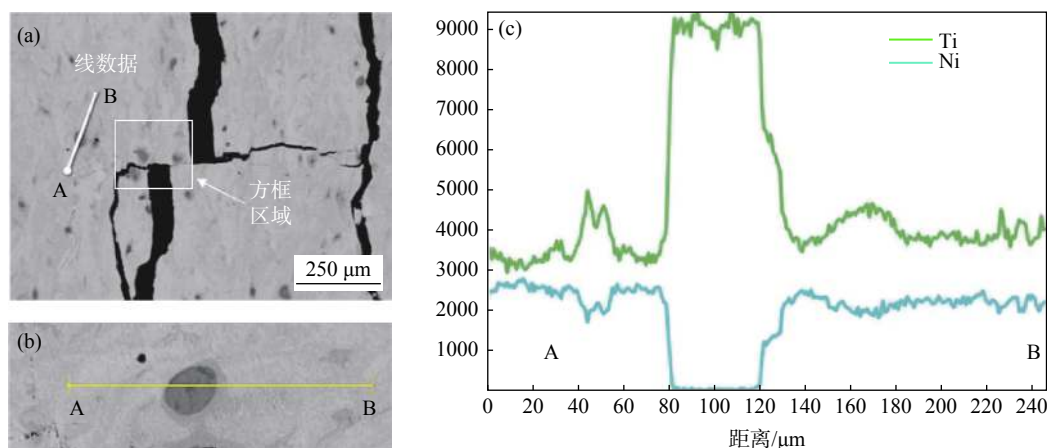


图 7 (a) Ni+Ti 混合粉末成形件裂纹区域的 BSE 形貌, (b) (c) 在(a)中从“A”点到“B”点的 EDS 线扫描

Fig. 7 (a) BSE image of crack area of Ni + Ti mixed powder formed parts, (b) (c) EDS line scan from point "A" to point "B" in (a)

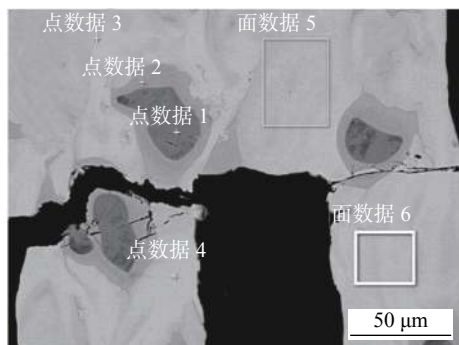


图 8 图 7(a) 中方框区域的放大

Fig. 8 The magnification of the rectangular area in Fig. 7(a)

表 3 Ni+Ti 混合粉末成形件微观结构的不同区域的 Ni/Ti
Table 3 Ni/ Ti in different regions of microstructure of Ni + Ti mixed powder formed parts

区域	y/%		
	Ti	Ni	合计
点数据 1	99.62	0.38	100.00
点数据 2	73.93	26.07	100.00
点数据 3	39.98	60.02	100.00
点数据 4	39.46	60.54	100.00
面数据 5	44.25	55.75	100.00
面数据 6	42.49	57.51	100.00

2.4 显微硬度

图 9 是不同能量密度下 SLM 成形件的显微硬度。由图 9 可知, NiTi 预合金粉末成形件的显微硬度明显低于 Ni+Ti 混合粉末成形件, 显微硬度随能量密度的变化趋势不是单调的。对于 Ni+Ti 混合粉

末成形件, 当能量密度为 55.55 J/mm^3 时, 成形件硬度 (HV) 达到最小值 288.93。对于 NiTi 预合金粉末成形件, 当能量密度为 46.29 J/mm^3 时, 成形件硬度 (HV) 达到最小值 120。

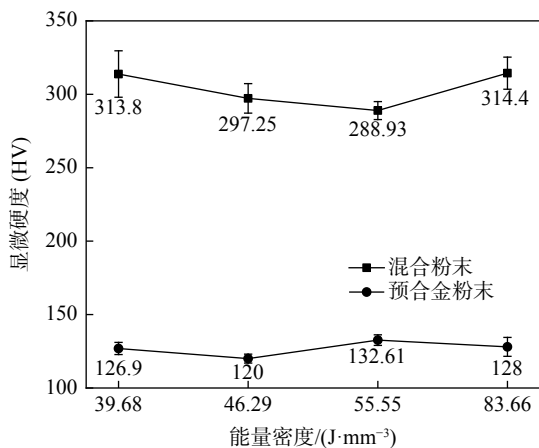


图 9 显微硬度随能量密度的变化

Fig. 9 Variation of microhardness with energy density

在所选能量密度范围内, 由于熔融混合不足, Ni 与 Ti 的共析反应生成了 Ti_2Ni 金属间化合物第二相。具有面心立方晶体结构的 Ti_2Ni 金属间化合物由于其高硬度 (HV700) 可作为增强相^[24]。因此, Ni+Ti 混合粉末成形件的显微硬度整体上高于 NiTi 预合金粉末成形件。Ni+Ti 混合粉末成形件在不同参数下 Ti_2Ni 金属间化合物量的多寡又决定了各自参数下硬度的不同。此外金属凝固部分和熔融部分温差较大, 混合粉末成形件冷却后存在高残余应力, 从而造成成形件内部晶格畸变严重, 产生硬化效应, 这也是成形件显微硬度较高的原因之一^[25]。

3 结 论

1) 整体上 NiTi 预合金粉末成形件的致密度较高。NiTi 预合金粉末成形件的致密度平均值为 $97.30\% \pm 1.50\%$, Ni+Ti 混合粉末成形件为 $89.53\% \pm 0.50\%$ 。随着激光能量密度增大,二者成形件的致密度先增大后减小。

2) NiTi 预合金粉末成形件中存在奥氏体 B2 相和 Ni_4Ti_3 , 而 Ni+Ti 混合粉末成形件中存在奥氏体 B2 相、马氏体 B19'、 Ni_4Ti_3 、 Ti_2Ni 、少量的 Ti 单质相。在本研究所选能量密度范围内,能量密度对二者相组成的影响不大。

3) NiTi 预合金粉末成形件有致密的微观结构且元素分布均匀,但存在少量孔隙。Ni+Ti 混合粉末成形件的微观结构有和构建方向垂直的贯穿式裂纹和不均匀的基体相,但几乎没有孔隙。

4) NiTi 预合金粉末成形件的显微硬度(HV)平均值为 126.88 ± 5.21 , Ni+Ti 混合粉末成形件为 303.60 ± 12.60 。 Ti_2Ni 金属间化合物作为增强相,使 Ni+Ti 混合粉末成形件的显微硬度增大。

通过以上 NiTi 预合金粉末成形件和 Ni+Ti 混合粉末成形件的比较和分析,可以看出预合金粉末成形件的性能整体上更好,其致密度高,相分布均匀。在进行 NiTi 的选区激光熔化时,应首选预合金粉末作为原料粉末。

参考文献

- [1] Elahinia M H, Hashem M, Tabesh M, *et al.* Manufacturing and processing of NiTi implants: a review[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(5): 911–946.
- [2] Zhao X. Additive manufacturing NiTi shape memory alloy and its application in aeronautical manufacturing[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2016, 507(12): 34–41.
- [3] Andani M T, Moghaddam N S, Haberland C, *et al.* Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(10): 4058–4070.
- [4] Moghaddam N S, Skoracki R, Miller M, *et al.* Three dimensional printing of stiffness-tuned, nitinol skeletal fixation hardware with an example of mandibular segmental defect repair[J]. *Procedia CIRP*, 2016, 49: 45–50.
- [5] Hutmacher D W, Sittinger M, Risbud M V. Scaffold-based tissue engineering: rationale for computer-aided design and solid free-form fabrication systems[J]. *Trends in Biotechnology*, 2004, 22(7): 354–362.
- [6] Thijs L, Montero Sistiaga M, Wauthle R, *et al.* Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(12): 4657–4668.
- [7] Ng C C, Savalani M M, Lau M L, *et al.* Microstructure and mechanical properties of selective laser melted magnesium[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(17): 7447–7454.
- [8] Zhang B, Chen J, Coddet C. Microstructure and transformation behavior of in-situ shape memory alloys by selective laser melting Ti-Ni mixed powder[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(9): 863–867.
- [9] Wang C, Tan X P, Du Z, *et al.* Additive manufacturing of NiTi shape memory alloys using pre-mixed powders[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019: 152–161.
- [10] Yang Y, Zhan J B, Li B, *et al.* Laser beam energy dependence of martensitic transformation in SLM fabricated NiTi shape memory alloy[J]. *Materialia*, 2019, 6: 55–75.
- [11] Yang Y, Huang Y, Wu W. One-step shaping of NiTi biomaterial by selective laser melting [C]// Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, 2007.
- [12] Li R, Liu J, Shi Y, *et al.* Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 59: 1025–1035.
- [13] 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 & Structures*, 2014, 23: 55–67.
- [14] 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.
- [15] Zhang L, Chen X, Xia T. Development of NiTi porous alloys prepared by SHS process[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2007, 17(3): 48–51.