

Study on Additively Manufactured High-Performance NiTi Alloys and Metamaterials:

Processing, Structure, Properties, and Mechanisms

增材制造高性能 NiTi 合金及超材料:

工艺, 结构, 性能及机制研究

扩展中文摘要

NiTi 形状记忆合金兼具优异的结构承载与功能特性, 被美国国防部、能源部列为结构功能一体化战略金属材料。超材料则通过宏观尺度的拓扑设计, 实现超越传统块体材料的力学与功能响应, 被我国工信部、国务院国资委明确为重点发展的前沿方向。将 NiTi 合金的本征材料属性与超材料的构型介导特性相结合, 有望产生“ $1 + 1 > 2$ ”的性能增益效应, 为智能器件与装备提供材料支撑。然而, NiTi 合金的传统制造与加工涉及繁琐的热机械加工工艺, 极大限制了构件的几何灵活性, 制约了 NiTi 合金及其超材料的广泛应用。近年来, 具有高成形自由度的增材制造技术, 特别是分辨率较高的激光粉末床熔融 (LPBF) 技术, 成为成形 NiTi 合金及超材料的研究热点。尽管前人进行了有益的探索, 增材制造 NiTi 合金及其超材料的力学与功能性能仍显不足, 且针对特定应用高效调控这些性能仍面临挑战。为解决这些问题, 本论文围绕增材制造 NiTi 合金及其超材料的工艺调控、结构设计、性能优化及机制解析开展了系统研究。主要内容概括如下。

一、研究背景

NiTi 合金的核心功能特性源于可逆马氏体相变, 该相变使合金在应力或热激励下实现大变形后的形状恢复, 从而呈现超弹性或形状记忆效应。此外, NiTi 合金还兼具高强度、显著弹热效应、优异阻尼能力、良好生物相容性、出色耐腐蚀性与高耐磨性等优点, 在航空航天、固态制冷、智能建造、生物医疗及精密驱动等领域具有重要应用前景。传统上, 高性能 NiTi 合金的制造依赖复杂工艺, 通常包括熔炼、反复轧制及多步热处理等工序。这不仅增加了时间成本, 更严重限制了产品的几何形状, 使其无法成形为具有内部多孔结构或空间流道的超材料, 难以满足日益增长的应用需求。

增材制造技术通过逐层选择性熔融与凝固构建零部件，可实现复杂定制化结构的近净成形，为 NiTi 合金及其超材料的制备带来了前所未有的机遇。然而，增材制造过程中高能束扫描与快速非平衡凝固的特点，给微观组织控制与性能优化带来了显著挑战。相较于传统热机械加工获得的等轴晶组织，增材制造 NiTi 合金易形成粗大柱状晶并产生微裂纹，导致力学与功能性能劣化。另一方面，NiTi 超材料的研究虽在设计、成形与制造等方面取得一定进展，但在宏观拓扑与微观组织的协同调控、多性能耦合机制等方面仍存在不足。目前，对 NiTi 合金及其超材料工艺-结构-性能关联机制的认识尚不深入，制约了高性能构件的可控制备与实际应用。

二、LPBF 制备具有层级化组织的超弹、强韧 NiTi 合金

应力诱导马氏体相变赋予了 NiTi 合金 5%~8%的可恢复应变（即超弹性）。然而，增材制造 NiTi 合金缺乏有效钉扎位错和阻碍裂纹扩展的微观组织特征，通常表现为粗大柱状晶，导致其拉伸超弹性、强度与伸长率综合性能不佳。对增材制造进行工艺优化，构筑具有协同强化效应的新型微观组织是解决上述问题的关键。

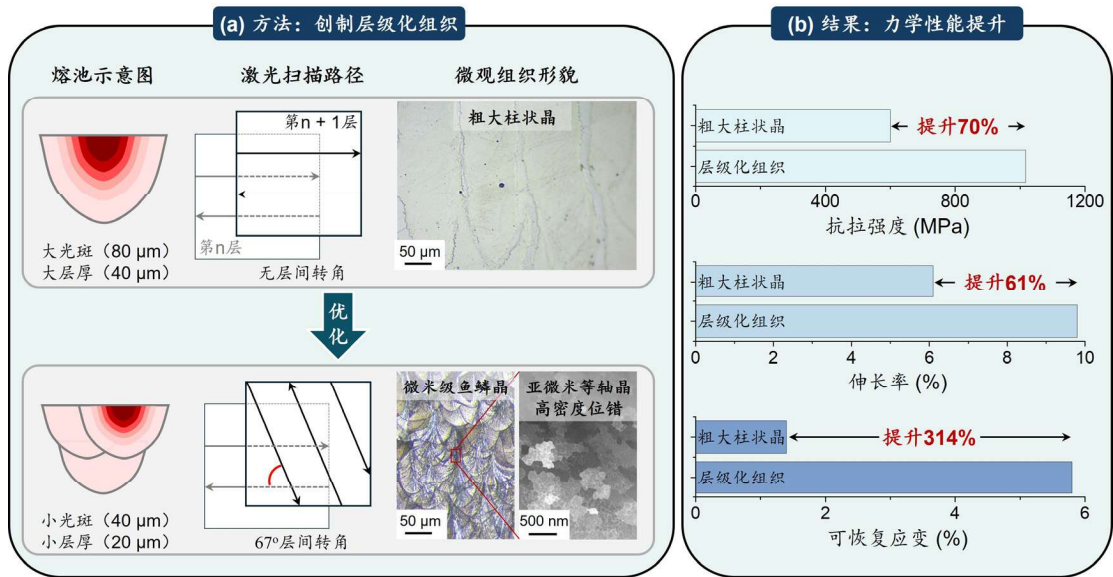


图 1. 构筑层级化组织强化增材制造 NiTi 合金。(a) 优化 LPBF 工艺参数将粗大柱状晶细化为层级化组织。(b) 层级化组织使抗拉强度、伸长率和超弹性分别提升了 70%，61%和 314%。

通过剖析 LPBF 成形 NiTi 合金过程中的热流特征分布，探明了粗大柱状晶组织的形成根源在于晶体沿纵向长程热梯度外延生长。为此，发展了“激光光斑-粉床层厚-层间转角”协同的组织细化方法（图 1a）：将激光光斑与粉床层厚分别从 80 μm 与 40 μm 减小为 40 μm 与 20 μm ，以缩小熔池体积、增加形核边界；同时在层间引入 67°的激光扫描转角，以改变热流路径、打断纵向热梯度。显微形貌分析表明，该方法成功构筑出

由微米级鱼鳞状晶粒、亚微米级等轴晶粒及高密度位错网络组成的层级化微观组织。进一步地，通过系统的力学实验与原位表征，阐明了层级化微观组织的多重强化机制。相较于粗大柱状晶，层级化组织中大量的晶界与位错显著提高了滑移阻力，有效阻碍位错滑移，大幅提升强度；高密度晶界与位错作为马氏体相择优形核位点，促进了应力诱导马氏体相变，在贡献超弹性的同时耗散裂纹形核与扩展所需的能量，抑制裂纹扩展；交错的晶界使裂纹扩展路径曲折，进一步延缓断裂进程，提升伸长率。相比于粗大柱状晶 NiTi 合金，层级化组织 NiTi 合金的抗拉强度、伸长率与超弹性分别增加了 70%、61% 与 314%（图 1b）。

三、LPBF 制备具有超百万次循环寿命与高弹热强度的 NiTi 合金

全球变暖背景下，空间制冷需求日益增长。主流的蒸汽压缩技术依赖具有温室效应的气体作为制冷剂，其排放将进一步加剧气候变暖，因此亟需发展更加环保的替代方案。NiTi 合金具有固态弹热制冷效应，表现出零直接排放、高能量密度特点而备受关注。然而，现有增材制造 NiTi 合金所报道的循环周次普遍不足千次；唯一实现百万次循环的增材制造 NiTi 基复合材料又因引入高模量非相变增强相而导致驱动应力过高（1400 MPa）及绝热温降不足（ $<4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），其弹热强度（绝热温降与驱动应力的比值）低于 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{GPa}^{-1}$ ，与商用 NiTi 合金（ $15\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{GPa}^{-1}$ ）差距显著。如何同步提升循环耐久性与弹热强度已成为推动增材制造 NiTi 制冷剂应用的关键。

在前一章的基础上，通过对激光功率与扫描速率进行优化，获得了缺陷含量仅 0.02% 的近无缺陷组织；进一步地，采用 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 单步退火处理，实现了微观组织与相变温度双重调控：构筑了由 77.7% 微米晶粒与 22.3% 细化晶粒簇组成的双峰组织，其相变温度为 $8.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该合金的最大弹热强度达 $33.6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{GPa}^{-1}$ ，循环寿命超过 3×10^6 次，这一性能组合超越了现有的增材制造 NiTi 合金，媲美甚至优于部分商用 NiTi 合金（图 2a）。利用微 X 射线断层扫描、透射电子显微镜及背散射电子衍射成像，解析了循环过程中的组织与物相演化，揭示了优异性能的微观机制。高循环耐久性源于近无缺陷特征消除了裂纹萌生点，同时双峰组织中细化晶粒簇作为“硬区”承载主应力，其界面通过几何必需位错协调塑性应变梯度，有效抑制裂纹成核；裂纹形核后，微米晶粒发生应力诱导马氏体相变，消耗裂纹扩展能并产生压应力，与细化晶粒簇的界面阻挡效应产生协同作用，显著阻碍裂纹扩展。高弹热强度则得益于两方面：一是双峰组织有效阻碍位错运动、促进可逆相变；二是将相变温度精准调控至略低于服役温度（室温），既确保奥氏体为主导相，又避免奥氏体过于稳定而导致的相变困难。

在实现合金层面性能突破后，将 LPBF 直接成形的 NiTi 制冷管材部署至弹热制冷样机。如图 2b 所示，样机包含五个串联的、由防屈曲套筒包覆的 NiTi 制冷单元。该样机在室温条件下实现了 20 °C 温跨与 50 W 制冷功率，性能与应用传统加工 NiTi 管材的制冷系统相当。

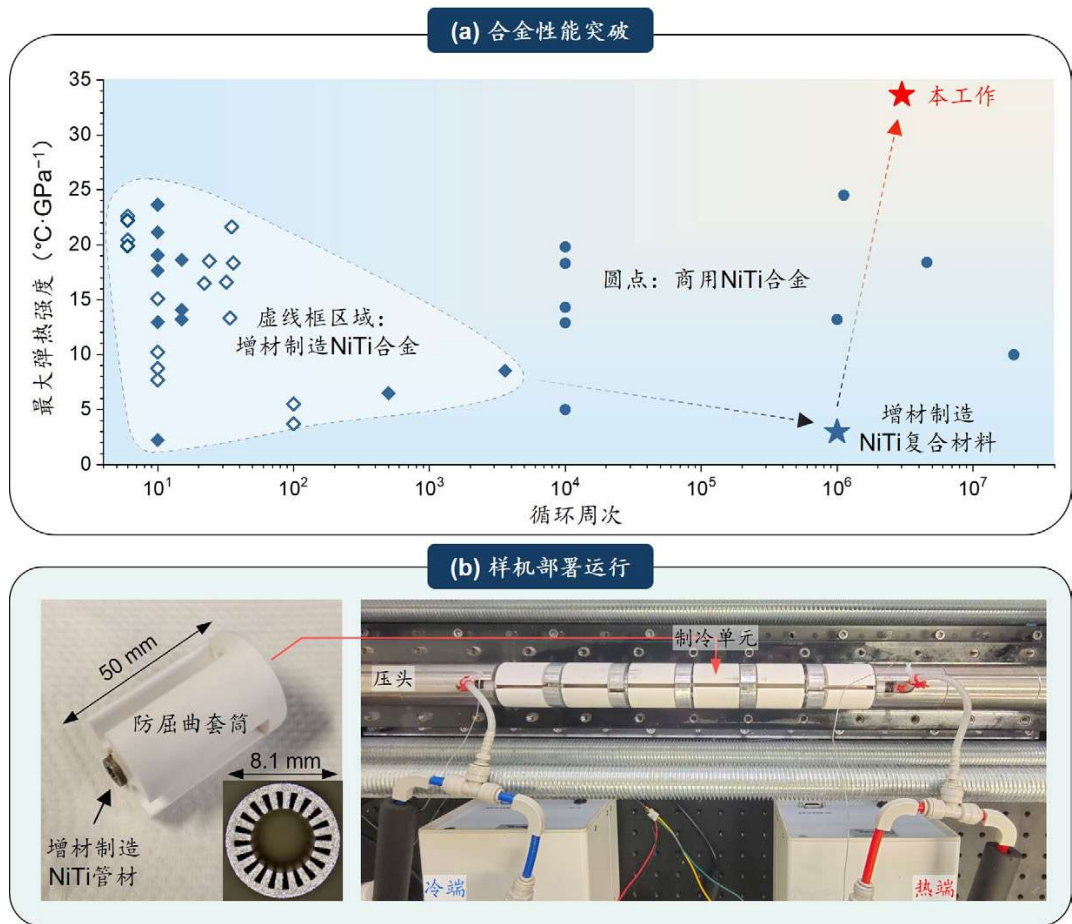


图 2. 增材制造耐疲劳、高弹热强度 NiTi 合金。(a) 实现了超越其他增材制造 NiTi 合金、媲美商用 NiTi 合金的优异性能组合。(b) LPBF 直接成形 NiTi 制冷管材并完成装机试运行。

四、LPBF 高效调控 NiTi 合金阻尼性能

机械振动严重制约设备的制造精度与服役可靠性。NiTi 合金凭借相变过程中可动界面的摩擦耗能，展现出卓越的阻尼特性，在吸能减振领域前景广阔。要最大化 NiTi 合金的阻尼效果，关键在于将对化学成分敏感的阻尼峰温度精准匹配至服役温域。传统工艺为实现这一目的，需重熔母材以调整成分，其流程冗长、灵活性差，限制了 NiTi 合金阻尼性能的按需设计。

针对这一瓶颈，本章打破常规思路，创新性地利用 LPBF 过程中固有的元素挥发行为，实现原位成分调控，从而高效定制 NiTi 合金的阻尼性能。理论计算表明，Ni、Ti 两种元素的挥发速率均随温度升高而增加，但 Ni 的挥发速率在高温区间显著快于 Ti（图

3a)，导致 Ni 的净挥发与基体 Ni 含量下降。这为通过调节激光工艺参数控制熔池温度，进而改变合金化学成分提供了可能。以激光扫描速率为例，降低扫描速率会增强激光对粉末的热输入，加剧热累积效应，使熔池温度更高、体积更大、持续时间更长（图 3b）。这一熔池动力学变化加剧了 Ni 元素的净挥发，导致基体 Ni 含量下降，进而推动阻尼峰温度向高温方向漂移。实验表明，在 $400\sim1100\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的宽扫描速率范围内，Ni 含量实现了 0.8 at.% 的连续变化，阻尼峰位置在 93 K 的广阔温域内自由移动，定量关系为：Ni 含量每增加 0.1 at.%，阻尼峰温度下降约 7.55 K（图 3c）。

与传统工艺必须改变母材成分相比，LPBF 通过利用工艺自身的物理效应，开辟了阻尼性能按需设计的新范式。此外，通过在单一构件内施加不同的激光工艺，本章成功制备了 Ni 含量空间梯度分布的阻尼构件，从而有效展宽了阻尼峰温域。进一步地，本章还直接成形了轻质、高比阻尼的复杂多孔超材料。这些尝试充分展现了 LPBF 在阻尼性能定制化方面的独特优势，为未来兼具承载、减振与通透性需求的多功能一体化应用，提供了极具潜力的解决方案。

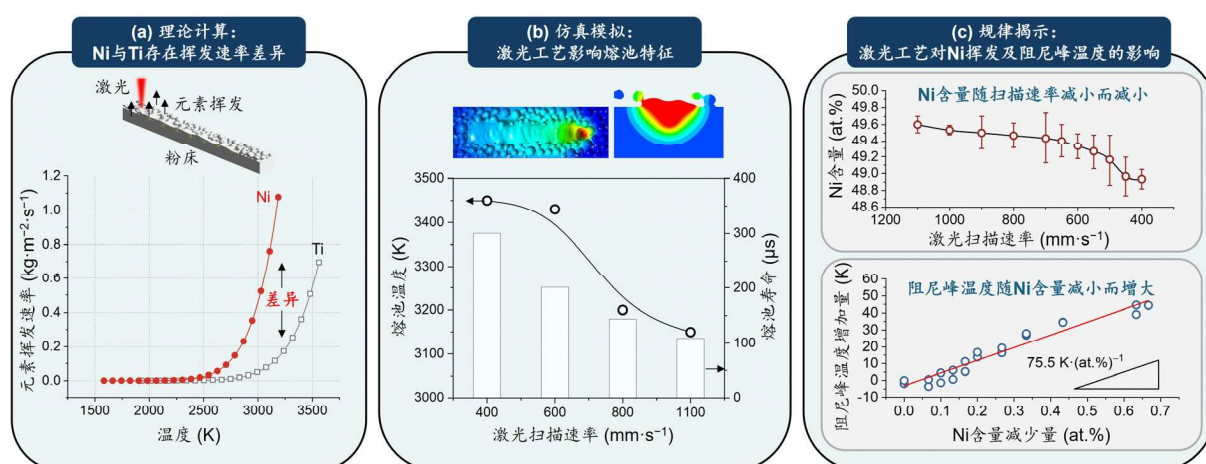


图 3. 调整激光工艺以调控 NiTi 合金阻尼峰温度。(a) Ni 与 Ti 存在挥发速率差异。(b) 激光扫描速率对熔池特征的影响。(c) Ni 含量减小引起阻尼峰温度增加。

五、LPBF 实现超弹性 NiTi 超材料的宽域性能调控

用于骨缺损修复治疗的金属基骨植入支架是生物医用材料领域的前沿热点。NiTi 合金不仅具备优异的承载、耐蚀与生物相容特性，还因可逆马氏体相变表现出超弹性效应：当相变温度比服役温度低 $0\sim50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，可表现出 4%~8% 的可恢复应变，这在力学行为上更贴合天然骨组织的变形响应，因而在骨植入支架中具有较大吸引力。超材料通过宏观尺度的拓扑设计，可实现超越传统块体材料的力学与功能响应。利用增材制造技术将 NiTi 合金的本征材料属性与超材料的构型介导特性相结合，有望产生“ $1+1>2$ ”的性

能增益。然而，现有 NiTi 超材料普遍存在超弹性、模量、强度、流体渗透率等关键性能难以兼顾的矛盾，尤其是提高强度往往导致超弹性大幅下降，严重制约了其在骨植入领域的应用。

针对上述问题，本章在前期微观调控的基础上，进一步引入宏观构型优化，提出了微观-宏观协同实现多性能宽域调控的新策略（图 4a）。微观层面，将相变温度控制在 -6.5°C ，并将粗大柱状晶细化为层级化组织，确保材料本征超弹性；宏观层面，将节点式胞元构型优化为板壳式胞元构型，改善应力分布、提高结构承载效率、促进应力诱导马氏体相变。该跨尺度优化策略使超弹性和强度分别提升 129% 和 64%（图 4b），打破了二者在 NiTi 超材料中的倒置关系。

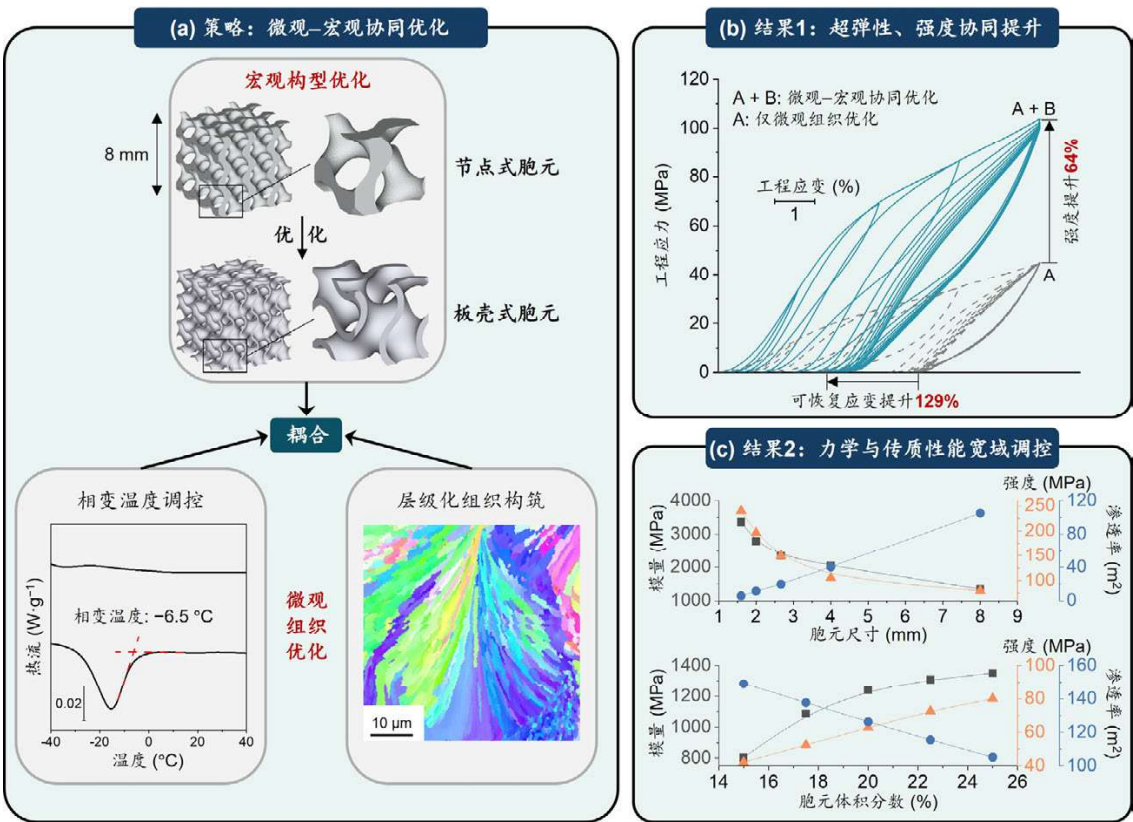


图 4. 微观-宏观协同实现 NiTi 超材料多性能宽域调控的新策略。(a) 耦合相变温度调控、层级化组织构筑与宏观构型优化的协同策略。(b) 同步提升超弹性与强度。(c) 在不牺牲超弹性的前提下，通过调整胞元尺寸与体积分数宽域调控模量、强度与流体渗透率。

进一步地，明晰了胞元尺寸与体积分数对超材料力学与传质性能的影响规律，在维持优异超弹性的前提下，实现了模量、强度与流体渗透率的宽域调控（图 4c），为超弹性 NiTi 支架的定制化设计提供了系统方案：当需要维持特定孔隙率时，控制胞元体积分数不变，通过减小或增大胞元尺寸使超材料结构更紧凑或通透，从而改变受载面积以调控应力与流体的空间分布，实现对模量、强度与渗透率的定制；当需要定制特定的孔

隙大小时，控制胞元尺寸不变，调整胞元体积分数以满足预期的力学与传质特性。

六、强韧协同的 Mg-NiTi 互穿相复合材料

NiTi 合金以其高强度、大变形恢复能力及优异的能量吸收特性，成为提升 Mg 等轻质金属力学性能的理想增强相。将 Mg 熔体渗入预先成形的 NiTi 超材料骨架，可构筑互穿相复合材料（图 5a），实现力学性能提升与多功能耦合。本章在前文发展的 LPBF 高性能 NiTi 合金与超材料基础上，结合无压熔渗工艺成功制备了以 NiTi 为强化骨架的 Mg-NiTi 互穿相复合材料，系统研究了胞元尺寸对熔渗行为与力学性能的影响（图 5b）。

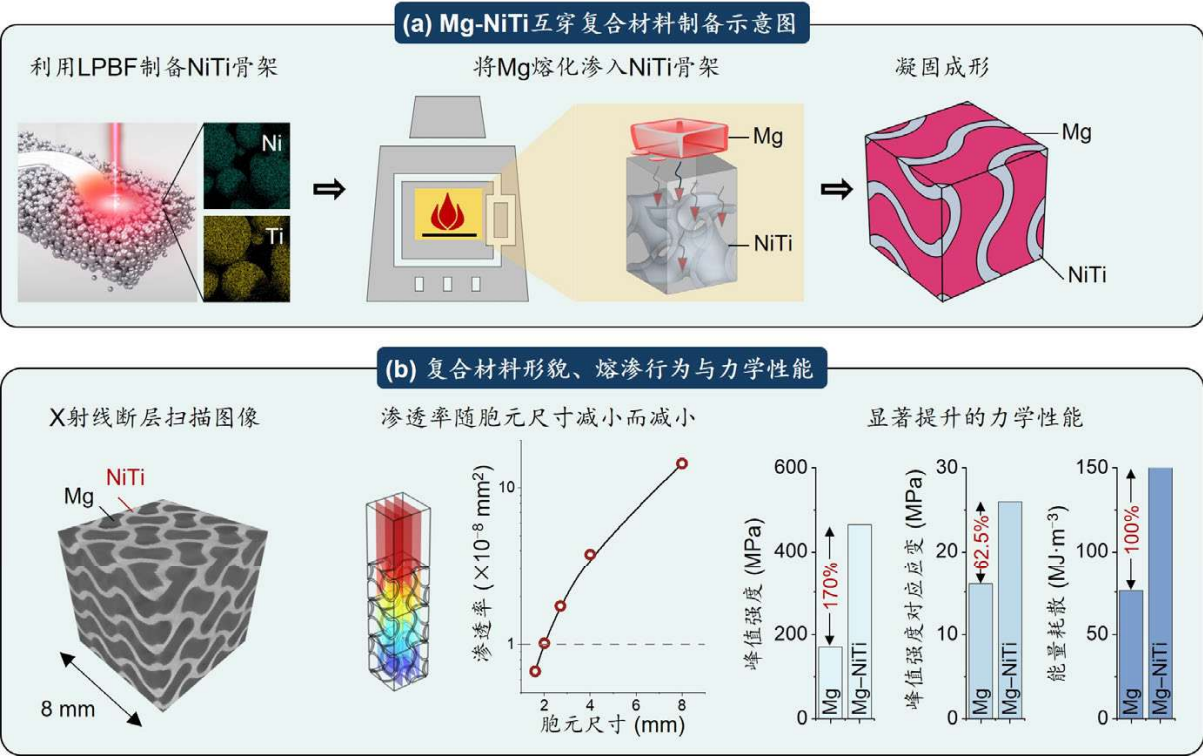


图 5. Mg-NiTi 互穿复合材料的制备与测试。(a) 制备示意图。(b) 复合材料的 X 射线断层扫描图、渗透率随胞元尺寸的变化规律、胞元为 2 mm 的复合材料与纯 Mg 的力学性能对比。

计算流体动力学模拟表明，随着胞元尺寸减小，熔体流道变窄、比表面积增大，熔体与壁面间的剪切作用增强，熔体渗透率呈非线性下降。当胞元尺寸降至 1.6 mm 时，渗透率低于 $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ，熔体难以完全充填骨架，导致充型失败。据此，本研究提出将渗透率大于 $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ 作为实现高质量互穿结构的关键判据。力学性能测试显示，胞元尺寸为 2 mm 的复合材料的峰值强度达 465 MPa，较纯 Mg（约 170 MPa）提高 170%；峰值强度对应应变由 16%（纯 Mg）提升至 26%；总吸能由 $76 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 提升至 $152 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ，增幅达 100%。这一系列性能提升主要源于，减小胞元尺寸增加了骨架的承载面积与界面密度，促进多向应力传递、缓解局部应力集中；高密度界面通过机械互锁效应增强界

面结合，并在裂纹扩展过程中诱导裂纹偏转与分叉，显著延缓损伤演化。此外，Mg 基体在骨架断裂后仍能保持结构完整，通过桥接效应实现载荷重新分配，进一步提升了材料的损伤容限。得益于 NiTi 的超弹性，复合材料在循环压缩中表现出优异的变形恢复能力。在 8%应变幅值下，Mg-NiTi 复合材料的可恢复应变达 4%~7%，远高于纯镁的 1.4%。上述结果表明，Mg-NiTi 互穿相复合材料成功实现了强度、吸能与变形恢复性能的同时提升，为轻质高强、抗冲击多功能材料的开发提供了新思路。

Study on Additively Manufactured High-
Performance NiTi Alloys and Metamaterials:
Processing, Structure, Properties, and
Mechanisms

增材製造高性能 NiTi 合金及超材料：
工藝，結構，性能及機制研究

December 2025

二零二五年十二月

Abstract

Nickel-titanium (NiTi) alloys show exceptional properties, such as high deformation recoverability, notable damping effect, and desirable biocompatibility. However, their widespread application is hindered by limitations of conventional manufacturing and processing methods. These energy-intensive thermomechanical processes not only escalate production costs and generate material waste but also restrict geometry flexibility. Therefore, there is an increasing focus on utilizing additive manufacturing (AM) to fabricate NiTi-based components. Despite previous efforts, the mechanical and functional properties of additively manufactured NiTi alloys and metamaterials remain inadequate, and efficiently tuning these properties for specific applications continues to pose a significant challenge. To tackle these issues, this doctoral thesis presents systematic investigations into the processing regulation, structural design, property optimization, and mechanism clarification of additively manufactured NiTi alloys and metamaterials.

Chapter 1 presents a review of NiTi alloys, highlighting their unique reversible martensitic transformation and the resulting properties. An introduction to prevalent AM techniques for NiTi alloys and metamaterials is also included, along with a review of related research in this domain.

In Chapter 2, we improve the mechanical and functional properties of NiTi alloys by constructing a hierarchical microstructure. This microstructure – comprising high-density dislocations, submicron grains, and micron grains – enables outstanding combinations of ultimate tensile strength, fracture elongation, and recoverable strain, which surpass those of previously reported counterparts. In-situ mechanical testing and electron microscopy reveal that these improved properties stem from facilitated stress-induced phase transformation and suppressed dislocation slip.

Chapter 3 demonstrates the successful development of NiTi alloys exhibiting million-cycle durability and high elastocaloric strength for elastocaloric cooling

applications. Through precise control of transformation temperatures and the construction of a Ti_2Ni -reinforced bimodal microstructure, the alloys achieve synergistic promotion of stress-induced martensitic transformation while suppressing plastic deformation and damage accumulation. Prototype validation confirms its significant cooling performance, establishing a new integrated design–manufacturing framework of next-generation solid-state refrigerants.

Chapter 4 demonstrates the efficient tuning of functional responses in additively manufactured NiTi alloys by adjusting critical processing parameters, focusing on damping performance as a case study. Across a laser scanning speed range of 400 to 1100 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, we achieve a significant shift in the damping peak over a broad temperature range while retaining high damping values. Through integrated experiments and finite element simulations, we establish that controlling Ni evaporation via laser–powder interaction modulates phase transformation temperatures, thereby enabling property tuning.

Chapter 5 explores the fabrication of sophisticated NiTi metamaterials with impressive property combinations. By simultaneously optimizing the microstructure and macrostructure, we develop superelastic NiTi scaffolds with highly tunable mechanical and mass transfer properties, including elastic modulus, cyclic stress, compressive strength, specific damping capacity, and permeability. These remarkable performance integrations are attributed to an austenite-dominated hierarchical microstructure coupled with a gyroid-sheet macrostructure, as validated through experimental and simulation results.

In Chapter 6, we further present the infiltration of magnesium (Mg) into superelastic NiTi scaffolds to create robust Mg–NiTi interpenetrating-phase composites. Experimental and simulation analyses elucidate the dual effect of unit cell size on manufacturability and mechanical behavior. A critical permeability threshold is identified to ensure successful infiltration. Mechanically, reducing the unit cell size enhances scaffold-matrix interaction, thereby promoting exceptional performance in

compressive strength, energy dissipation, and deformation recovery compared with pure Mg.

The general conclusions of this work, along with future research perspectives, are presented in Chapter 7.

This doctoral thesis establishes the processing–structure–properties–mechanisms relationships in additively manufactured NiTi alloys and metamaterials through systematic investigations, providing a basis for the advancement and practical implementation of high-performance NiTi-based components.