

Ti6Al4V/NiTi 异质功能材料原位梯度增材成形与界面组织演化

高佳丽¹, 汪徐¹, 郝云波², 王志强¹, 赵凯^{2*}

¹上海理工大学机械工程学院, 上海 200093;

²上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245

摘要 面向航天领域极端复杂工况, Ti6Al4V/NiTi 异质功能结构可在充分发挥高比强度、耐腐蚀等材料性能优势的同时实现智能变形等功能需求。然而, 两种金属过渡界面区具有较高的开裂倾向。笔者采用激光熔化同步输送异质合金粉末沉积成形工艺, 在富氧环境下开展了组分梯度过渡的 Ti6Al4V/NiTi 合金的原位制备, 并在此基础上通过等能量密度成形法和基板热管理, 实现了 Ti6Al4V/NiTi 异质材料的一体化沉积成形, 分析了过渡区界面组织的演化规律。扫描电镜和能谱分析结果表明: 经组分梯度优化后, 梯度层界面之间呈良好的冶金结合; 随着 NiTi 组分逐渐增加, 从 Ti6Al4V 区到 NiTi 区, 相组成演变为 $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 + \text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$ 。梯度过渡区的显微硬度从 Ti6Al4V 区的 $343 \text{ HV} \pm 13 \text{ HV}$ 变化到 NiTi 区的 $275 \text{ HV} \pm 10 \text{ HV}$, 40% Ti6Al4V + 60% NiTi 区域由于 NiTi₂ 强化相的析出而具有最高的硬度值, 硬度值为 $576 \text{ HV} \pm 5 \text{ HV}$ 。

关键词 激光熔化沉积; 异质功能材料; 原位梯度增材制造; 界面组织; 等能量密度成形

中图分类号 TG146.2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL240435

1 引言

功能梯度材料构件的性能随着材料组成和位置的变化而改变, 在航空、航天和核电领域具有广阔的应用前景。Ti6Al4V 与 NiTi 合金异质材料的一体化成形, 可以满足面向航空航天、核能和生物医疗等领域具有应力驱动制冷、高强度、轻量化、耐烧蚀、生物相容性等特殊功能的各种部件的性能需求^[1-3]。然而, 这两种合金在熔点^[4]、热膨胀系数^[5]、热导率、比热容等方面的显著差异使得 Ti6Al4V/NiTi 合金异质材料的高质量制备面临许多挑战。

为实现 Ti6Al4V/NiTi 异质材料的连接, 国内外学者研究了不同的连接策略, 包括异质材料的直接连接^[6]、添加中间过渡层^[7-8]以及梯度过渡设计^[9-10]等。在梯度过渡成分设计方面, 国内进行了大量研究, 如: 吉林大学的 Jiang 等^[9]基于电弧送丝工艺制备了 Ti6Al4V/NiTi 仿生梯度功能样件, 并分析了不同成分过渡层内 NiTi₂ 和 NiTi 金属间化合物的分布特征; 李星燃等^[10]首先制备了 NiTi 合金体积分数分别为 20%、40%、60%、80% 的 Ti6Al4V/NiTi 梯度合金粉末, 随后采用激光增材制造技术在氩气氛围下制备了 Ti6Al4V/NiTi 仿生功能梯度材料。合理的梯度成分

设计有助于减弱不同成分材料界面由热膨胀性差异带来的影响^[9], 并且不同组分下金属间化合物的占比各不相同^[11], 因此, 开展梯度成分设计可以实现激光金属熔化沉积技术一体化制备 Ti6Al4V/NiTi 异质材料功能构件。

激光金属熔化沉积技术可以实现从金属粉末原材料到复杂结构的无模具、快速、近净成形, 而且可以根据要求灵活切换送入粉末的种类或比例, 为梯度过渡的 Ti6Al4V/NiTi 异质材料构件的一体化制备开辟了新途径^[1, 12-15]。然而, 较高的温度梯度和快速凝固引起的热应力积累, 易导致成形件内部萌生裂纹^[16]。基体预热因可以降低内应力和冷却速率而被认为是梯度增材抑制裂纹的有效方法^[17-22]。Shang 等^[19]对比了基体预热与无预热两种工况下激光增材制造 TA15/Inconel 718 梯度块的成形性能差异, 并证明了基体预热对裂纹的抑制作用。

综合以上研究可知, 合理的梯度成分设计以及成形过程中的温度调控分别是减少脆性金属间化合物含量和降低热应力的两种有效手段。为解决 Ti6Al4V/NiTi 异质功能结构一体化成形过程中因两种金属材料热物理性能差异大而带来的制备难题, 笔者采用激光熔化同步输送异质合金粉末沉积

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-03-04; 录用日期: 2024-03-13; 网络首发日期: 2024-03-25

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(52075341)、上海市国际合作项目(21510731500)、上海市自然科学基金(21ZR1427800)

通信作者: *zkdlut@163.com

成形工艺,在富氧环境下开展了组分梯度过渡 Ti6Al4V/NiTi 合金的原位制备。笔者提出了等能量密度成形法,并基于该方法和基板热管理实现了梯度过渡 Ti6Al4V/NiTi 异质材料的一体化沉积成形。对试样开展金相组织表征和扫描电子显微镜 (SEM) 观测,并采用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能谱仪 (EDS) 及 HXS-1000AKY 显微硬度计对试样进行测试,分析过渡区界面组织的演化规律并揭示开裂机制。本文为实现面向航空航天的 Ti6Al4V/NiTi 异质功能材料在复杂结构件上的实际应用奠定了基础。

2 试验材料与方法

2.1 试验设备及材料

选择 Ti6Al4V 合金和 Ni_{55.5}Ti_{44.5} 合金粉末作为试验材料,粉末呈球形或椭球状形态,粒径范围均为 45~105 μm。通过调节双料斗送粉器的转盘速度可以实现进粉速度的调节,两种粉末汇于混粉器后,在高纯度氩气的运载下被同步输送至同轴环式喷嘴,最后与激光相互作用,在基板上形成熔池。异质合金粉末同步输送示意图及两种合金粉末的微观形貌和粒径分布如图 1 所示。

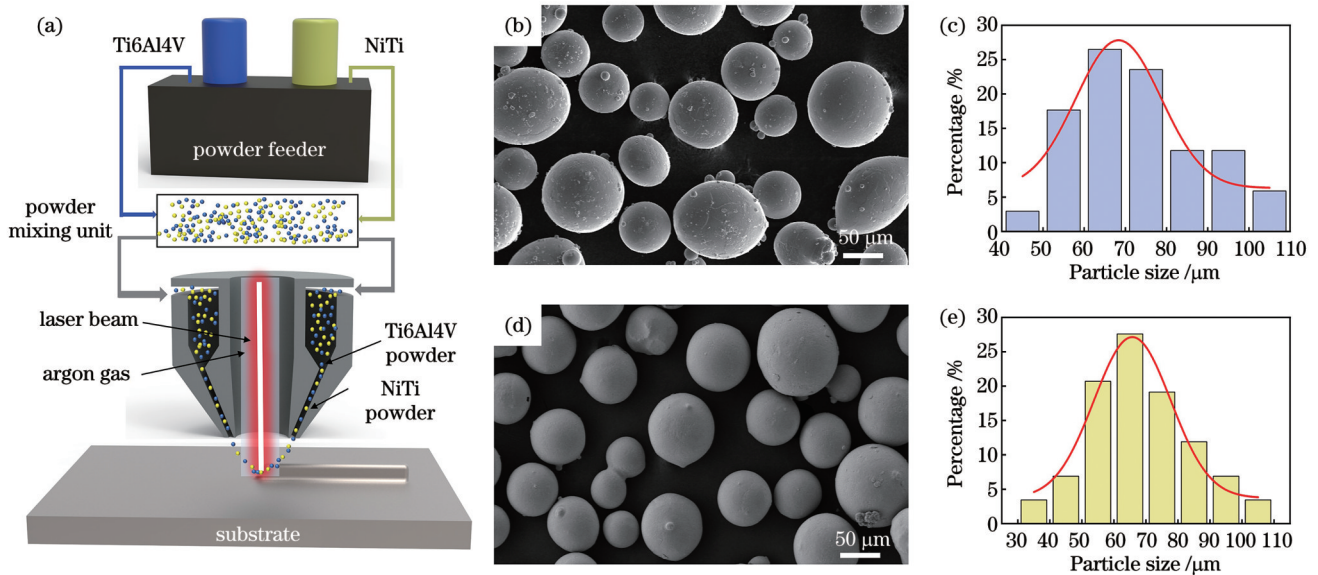


图 1 异质合金粉末输送图以及两种粉末的形貌和粒径分布。(a)异质合金粉末同步输送示意图;(b) Ti6Al4V 粉末的微观形貌;(c) Ti6Al4V 粉末的粒径分布;(d) Ni_{55.5}Ti_{44.5} 粉末的微观形貌;(e) Ni_{55.5}Ti_{44.5} 粉末的粒径分布
 Fig. 1 Transport diagram of heterogeneous alloy powder, as well as morphology and particle size distributions of two kinds of powders. (a) Schematic diagram of synchronous delivery of heterogeneous alloy powder; (b) micro-morphology of Ti6Al4V powder; (c) particle size distribution of Ti6Al4V powder; (d) micro-morphology of Ni_{55.5}Ti_{44.5} powder; (e) particle size distribution of Ni_{55.5}Ti_{44.5} powder

为降低粉末颗粒间的黏附力,增强金属粉末的流动性,试验前,采用真空干燥箱 (DZF-6090),在压强为 0.09 MPa、温度为 110 °C 的条件下对金属粉末进行持续 6 h 的烘干处理。试验中使用的基板材料有两种,分别为 Ti6Al4V 合金和 NiTi 合金,其尺寸均为 150 mm × 100 mm × 12 mm。试验前,对基板进行喷砂处理,以实现表面毛化;随后采用乙醇擦拭基板表面,以去除其表面的油污和杂质,增强沉积层与基板的结合强度。采用自主研发的同轴送粉激光沉积设备进行 Ti6Al4V/NiTi 异质功能材料的原位梯度增材制备试验,该设备配备有 6 kW 激光器 (TRUMPF 6002)、送粉器 (RC-PGF-D)、同轴环式喷嘴以及水冷系统。

2.2 等能量密度成形法

激光能量密度的大小直接决定了金属增材制造过程中粉末的熔化状态,并最终影响制件的微观结构及力学性能。本试验中使用的 Ti6Al4V 和 Ni_{55.5}Ti_{44.5} (为

方便书写,以下简记为 NiTi) 合金粉末的熔点分别为 1649 °C 和 1310 °C^[4],比热容分别为 560 J/(kg·K) 和 837 J/(kg·K)^[4]。因此,单位质量的 Ti6Al4V 粉末和 NiTi 粉末自室温 (20 °C) 开始至其熔化所需吸收的热量分别为 912 kJ 和 1080 kJ。由于两种材料熔化所需的能量差异较小,因此笔者探索性开展激光输入热源等能量密度下不同质量分数配比的异质材料的熔化沉积成形,旨在降低两种材料过渡界面区在成形过程中的热应力,实现从 Ti6Al4V 和 NiTi 合金的梯度过渡。

在沉积制备过程中,激光辐射加热合金粉末及基板。辐照过程中的能量密度表达式为

$$E = \frac{P}{S \times d}, \quad (1)$$

式中: E 是面能量密度; P 是输入的激光功率; S 是送粉喷嘴的扫描速度; d 是激光聚焦光斑的直径,试验中激光光源的聚焦光斑直径为 2 mm。

笔者前期通过单层单道工艺试验,分别开展了 Ti6Al4V 和 NiTi 合金的激光熔化沉积工艺参数寻优研究。结果表明,在激光功率 P 为 1292 W、扫描速度 S 为 8.79 mm/s (即面能量密度为 73.5 J/mm²) 的条件下,当 Ti6Al4V 合金粉末的送粉速率为 5.19 g/min 时,或 NiTi 合金粉末的送粉速率为 16.78 g/min 时,可以获得沉积层规则、表面平整、缺陷较少的单一 Ti6Al4V 合金或 NiTi 合金单层单道。由单位面能量密度 E_0 (即 1 g/min 送粉速率下粉末所接受的面能量密度) 的表达式

$$E_0 = \frac{E}{F} \quad (2)$$

可进一步计算得到 Ti6Al4V 合金粉末的单位面能量密度 E_{0-T} 为 14.16 J·min/(mm²·g), NiTi 合金粉末的单位面能量密度 E_{0-N} 为 4.38 J·min/(mm²·g)。进一步计算可以得到两种异质合金材料输入熔池的总送粉速率 F , 其表达式为

$$F = F_{Ti6Al4V} + F_{NiTi} = \frac{E}{A \times E_{0-T} + B \times E_{0-N}}, \quad (3)$$

式中: $F_{Ti6Al4V}$ 是输入熔池的 Ti6Al4V 粉末的速率; F_{NiTi} 是输入熔池的 NiTi 的速率; A 、 B 分别是同步输送过程中 Ti6Al4V 和 NiTi 合金粉末的质量分数, $A+B=100\%$ 。

基于等能量密度成形法,笔者首先开展了组分梯度过渡 (100% Ti6Al4V 以 10% 的成分梯度变化至 100% NiTi 合金) Ti6Al4V/NiTi 薄壁件的原位增材成形试验。薄壁件设计尺寸为 45 mm × 3.5 mm × 10 mm, 扫描路径为往复式。由式 (3) 可以计算得到不同成分比例下的送粉工艺参数, 如表 1 所示。为了减小异质材料沉积层与基板材料的成分差异, 分别在 Ti6Al4V 基板上开展编号为 1~5 的 Ti6Al4V/NiTi 薄壁件的原位增材制造, 在 NiTi 合金基板上开展编号为 6~11 的 Ti6Al4V/NiTi 薄壁件的原位增材制造。不同成分比例下层间提升高度随着粉末比例和送粉速率的改变而改变, 依据文献 [23] 计算得到对应成分比例下的层间提升高度。

表 1 不同成分比例下的工艺参数

Table 1 Process parameters corresponding to different composition ratios

No.	Ingredient ratio (mass fraction)	P/W	$S/(mm/s)$	$F/(g/min)$	$F_{Ti6Al4V}/(g/min)$	$F_{NiTi}/(g/min)$	Interlayer lift/mm	Number of print layers	Substrate
1	100% Ti6Al4V	1292	8.79	5.19	5.19		0.56	18	Ti6Al4V
2	90% Ti6Al4V + 10% NiTi	1292	8.79	5.58	5.02	0.56	0.53	18	Ti6Al4V
3	80% Ti6Al4V + 20% NiTi	1292	8.79	6.03	4.82	1.21	0.54	18	Ti6Al4V
4	70% Ti6Al4V + 30% NiTi	1292	8.79	6.55	4.59	1.97	0.56	18	Ti6Al4V
5	60% Ti6Al4V + 40% NiTi	1292	8.79	7.18	4.31	2.87	0.61	16	Ti6Al4V
6	50% Ti6Al4V + 50% NiTi	1292	8.79	7.93	3.97	3.97	0.75	14	NiTi
7	40% Ti6Al4V + 60% NiTi	1292	8.79	8.87	3.55	5.32	0.78	12	NiTi
8	30% Ti6Al4V + 70% NiTi	1292	8.79	10.05	3.02	7.04	0.79	12	NiTi
9	20% Ti6Al4V + 80% NiTi	1292	8.79	11.60	2.32	9.28	0.85	12	NiTi
10	10% Ti6Al4V + 90% NiTi	1292	8.79	13.72	1.37	12.35	0.96	10	NiTi
11	100% NiTi	1292	8.79	16.78		16.78	1.26	8	NiTi

2.3 原位梯度增材成形方法

图 2 所示为 Ti6Al4V/NiTi 异质合金原位增材制备及梯度过渡区成分设计图。笔者在 Ti6Al4V 基板 (尺寸为 150 mm × 100 mm × 12 mm) 上开展异质合金的梯度过渡制备, 原位制备构件的设计尺寸为 45 mm × 3.8 mm × 23 mm。成形区域分为三部分, 逐步完成 Ti6Al4V 区域 (打印 18 层, 层间提升高度为 0.56 mm)、梯度过渡区域 (打印 4 层) 和 NiTi 区域 (打印 8 层, 层间提升高度为 1.26 mm) 的制备, 扫描路径为往复式。在梯度过渡区成分设计方面, 笔者基于等能量密度成形法制备的 11 种不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 薄壁件的原位增材成形试验结果, 选择了 4 种原

位沉积层无宏观成形裂纹的成分比例 (10% Ti6Al4V + 90% NiTi, 40% Ti6Al4V + 60% NiTi, 80% Ti6Al4V + 20% NiTi, 90% Ti6Al4V + 10% NiTi) 作为优选梯度成分。参考表 1 设计每一种成分比例下的层间提升高度。

需要说明的是, 为揭示不同梯度层成分变化带来的组织演变规律, 并弱化热输入大以及 Ti6Al4V、NiTi 两种材料热导率等参数差异带来的影响, 笔者在 4 种成分过渡层制备的层间间隙, 增加了为时 10 s 的层间停留时间 [24]。层间停留的目的在于减少成形过程中两种材料过渡界面区的热量积累, 从而减小梯度过渡区的热应力。在基板的热管理方面, 笔者在前期研究中

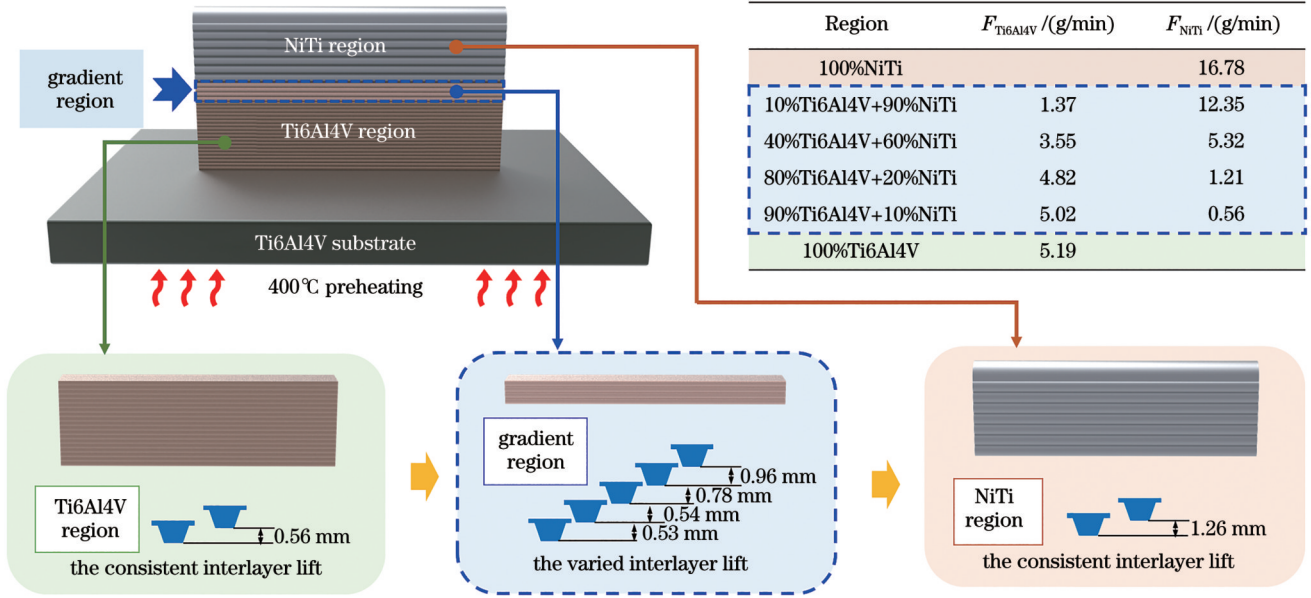


图 2 Ti6Al4V/NiTi 异质合金原位增材制备梯度成分设计图

Fig. 2 Gradient compositional design of Ti6Al4V/NiTi heterogeneous alloy prepared by *in-situ* additive manufacturing

开展了无基板预热条件下的梯度过渡成形试验,结果成形构件在梯度过渡区域发生了严重的宏观开裂。为进一步降低热应力和冷却速率,抑制成形裂纹,在试验开始前,先在 400 °C 恒温加热台(ET-200FTG)上对基板进行充分预热,随后开展 Ti6Al4V/NiTi 异质材料的一体化沉积成形试验。待成形结束后,关闭加热台电源,基板及异质合金试样随炉冷却至室温后取下。

2.4 微观组织与力学性能表征方法

为分析试样的微观组织,通过线切割将试样与基板分离,并按照标准金相制样方法选用自动研磨抛光机(Mecatech334)进行研磨、抛光处理。采用扫描电镜(SEM,FEI NOVA 450)和能谱仪(EDS,51-XXM1105)对合金材料的显微组织和元素分布进行表征。选用

Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)对不同成分比例的 Ti6Al4V/NiTi 的物相组成进行分析。采用显微硬度计(HXS-1000AKY)测试 Ti6Al4V/NiTi 不同成分梯度结构过渡区的显微硬度,每个采样点的加载载荷均为 1.96 N,加载时间为 15 s,取三次测试的平均值作为该点的显微硬度值。

3 分析与讨论

3.1 不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 薄壁试件

为了研究不同成分比例成形件的开裂倾向,笔者开展了不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 薄壁试件的原位沉积试验。图 3(b)所示为 11 种成分比例 Ti6Al4V/NiTi 异质合金材料薄壁试件的宏观形貌,其中:No. 4、

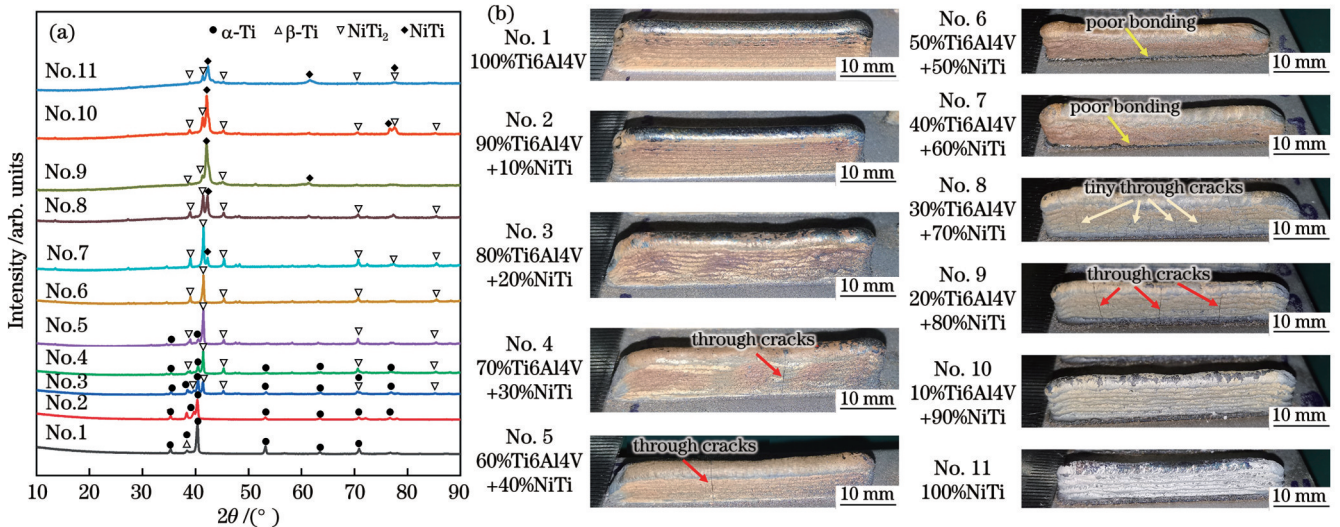


图 3 11 种成分比例 Ti6Al4V/NiTi 复合材料薄壁试件的 XRD 图谱和宏观形貌。(a) XRD 图谱;(b)宏观形貌

Fig. 3 XRD spectra and macroscopic morphology of Ti6Al4V/NiTi composites thin-walled samples with 11 compositional ratios.

(a) XRD spectra; (b) macroscopic morphology

No. 5、No. 8 和 No. 9 薄壁试件上均出现了不同程度的肉眼可见的纵向贯穿裂纹,而且原位沉积或冷却过程中发出了脆性断裂的声音;No. 6 和 No. 7 薄壁试件成形表面并未出现肉眼可见的开裂现象,但其与 NiTi 基板的结合较差。为判断不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 复合材料的相组成情况,对 11 种比例的复合材料进行 X 射线衍射分析,结果如图 3(a) 所示。由该图可知,从 100% Ti6Al4V 到 100% NiTi,相组成依次为 α -Ti + β -Ti \rightarrow α -Ti + NiTi₂ \rightarrow NiTi₂ \rightarrow NiTi₂ + NiTi。其中 100% Ti6Al4V 成形件主要由 α -Ti + β -Ti 相组成,随着混合粉末中 NiTi 合金粉末的质量分数以 10% 步长逐渐增加,成形件中逐渐出现 NiTi₂ 和 NiTi 相。

观察 11 种成分比例 Ti6Al4V/NiTi 复合材料薄

壁试件的微观组织,并使用 EDS 点扫描对主要组织中的元素含量进行分析测试。如图 4(a)~(k) 所示,随着 NiTi 合金粉末含量逐渐增加,沉积层中析出相的形态发生了明显变化。结合图 3(a) 所示的 XRD 检测结果可知,在 100% Ti6Al4V 和 90% Ti6Al4V + 10% NiTi 中均分布着不同取向的针状 α -Ti 相。如图 4(c)~(d) 所示,由于 Ti 和 Ni 发生了共晶反应, α -Ti + NiTi₂ 共晶组织开始析出。如图 4(e)~(f) 所示,随着 NiTi 合金粉末含量进一步增加,白色块状 NiTi₂ 相逐渐出现。当 Ti6Al4V 的质量分数低至 40% 时,开始形成 NiTi₂ 和 NiTi 双相组织,如图 4(g)~(j) 所示。当全部为 NiTi 合金(即 100% NiTi)时,沉积层呈现为柱状晶结构。

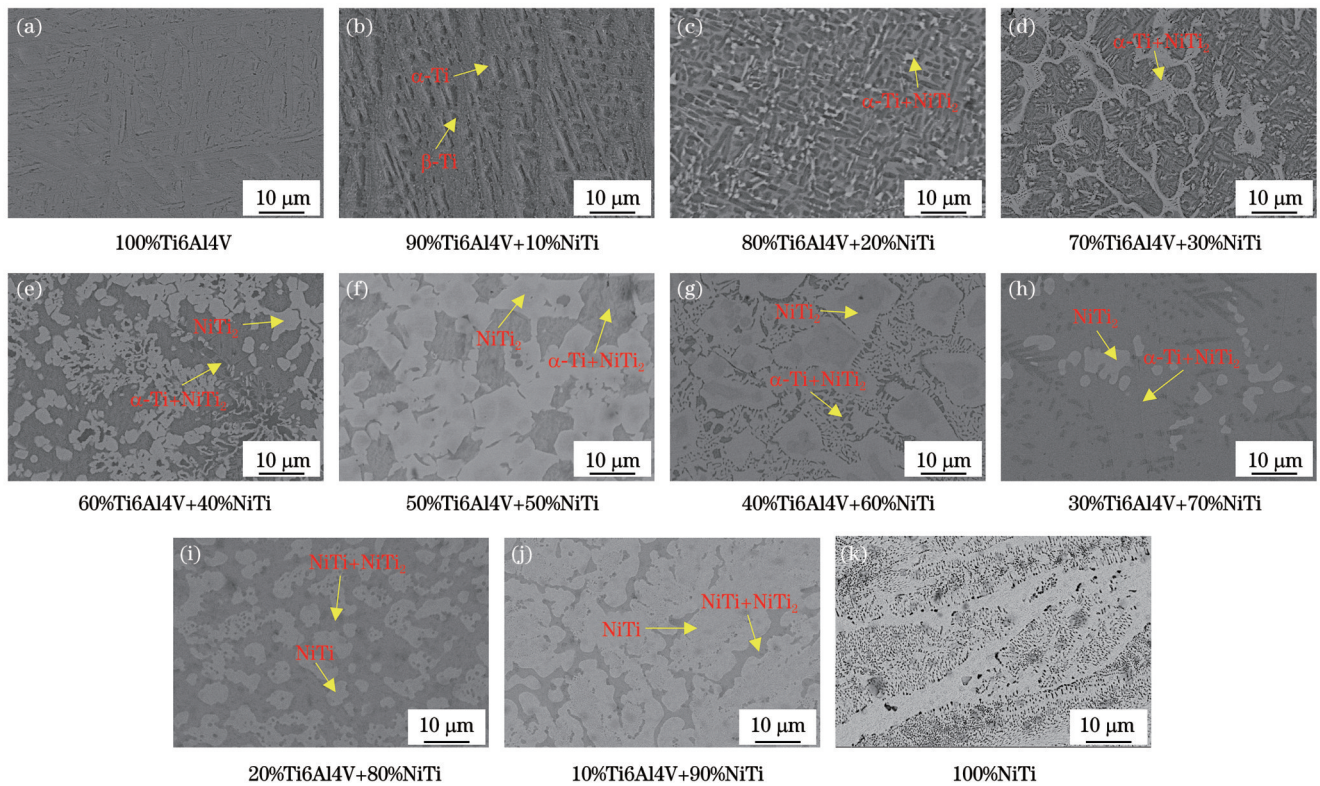


图 4 不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 复合材料薄壁试件的微观结构

Fig. 4 Microstructures of Ti6Al4V/NiTi composites thin-walled samples with different composition ratios

为了表征 11 种不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 异质合金粉末同步输送效果以及薄壁试件的性能,进一步开展了 EDS 能谱分析研究。图 5 所示为 11 种异质材料成分设计条件下 Ti、Ni、Al、V 成分设计结果与 EDS 能谱分析结果的对比图。可见,成分设计与实际表征具有较好的一致性。随着材料从 100% Ti6Al4V 以 10% 的成分梯度变化至 100% NiTi 合金, Ti 元素的质量分数从 90.7% 变化到 46.5%, Ni 元素的质量分数从 0.1% 增加到 53.3%, Al 元素和 V 元素的含量逐渐下降。这说明笔者提出的 Ti6Al4V/NiTi 异质合金粉末同步输送方法具有较好的粉末输运效果。Ni 元素的实际表征结果略低于成分设计值,这是由于 Ni

元素的熔点低于 Ti 元素,在沉积过程中更易蒸发掉。

3.2 Ti6Al4V/NiTi 异质功能材料原位梯度增材成形

基于图 2 所示的异质合金原位制备成形策略以及梯度过渡区成分设计,笔者实现了组分梯度过渡优化的 Ti6Al4V/NiTi 异质材料一体化沉积成形。如图 6(a) 所示为成形件的宏观形貌,图 6(b) 为成形件断面以及梯度过渡区局部放大图。

为了分析 Ti6Al4V/NiTi 异质合金不同梯度区域的元素分布,对梯度界面进行了 SEM 观测以及 EDS 线扫描分析,分析结果如图 7 所示。由 SEM 观测结果和 EDS 线扫描结果可知, Ti6Al4V 合金向 NiTi 合金梯

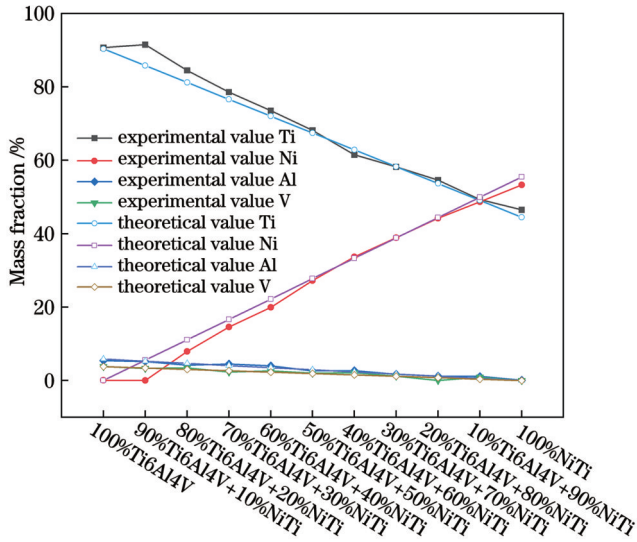


图 5 不同成分比例 Ti6Al4V/NiTi 薄壁试件中各元素的质量分数变化

Fig. 5 Elemental mass fraction changing of Ti6Al4V/NiTi thin-walled samples with different composition ratios

度过渡成形过程中形成了 5 个界面和 6 个区域, 这 6 个区域分别为 Ti6Al4V 区域、4 个过渡层区域和 NiTi 区域, 其中 4 个梯度过渡层分别为 80%Ti6Al4V+20%NiTi (简记为 8:2)、40%Ti6Al4V+60%NiTi (4:6)、20%Ti6Al4V+80%NiTi (2:8) 和 10%Ti6Al4V+90%NiTi (1:9)。如图 7(a)、(c) 所示, EDS 曲线在

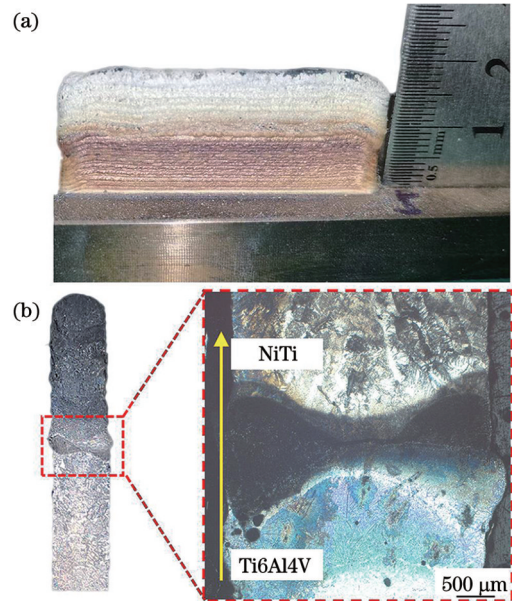


图 6 Ti6Al4V/NiTi 异质功能材料原位梯度增材成形。(a) 成形件宏观形貌; (b) 成形件断面及梯度过渡区局部放大图

Fig. 6 *In-situ* gradient additive manufacturing of Ti6Al4V/NiTi heterogeneous functional materials. (a) Macroscopic morphology of formed part; (b) planer surface and partial enlargement of gradient transition zone of formed sample

界面处波动较大, Ti、Ni 元素有比较明显的变化, 表明界面 1、2 及 4 两侧元素扩散充分, 相邻区域实现了良好的冶金结合。

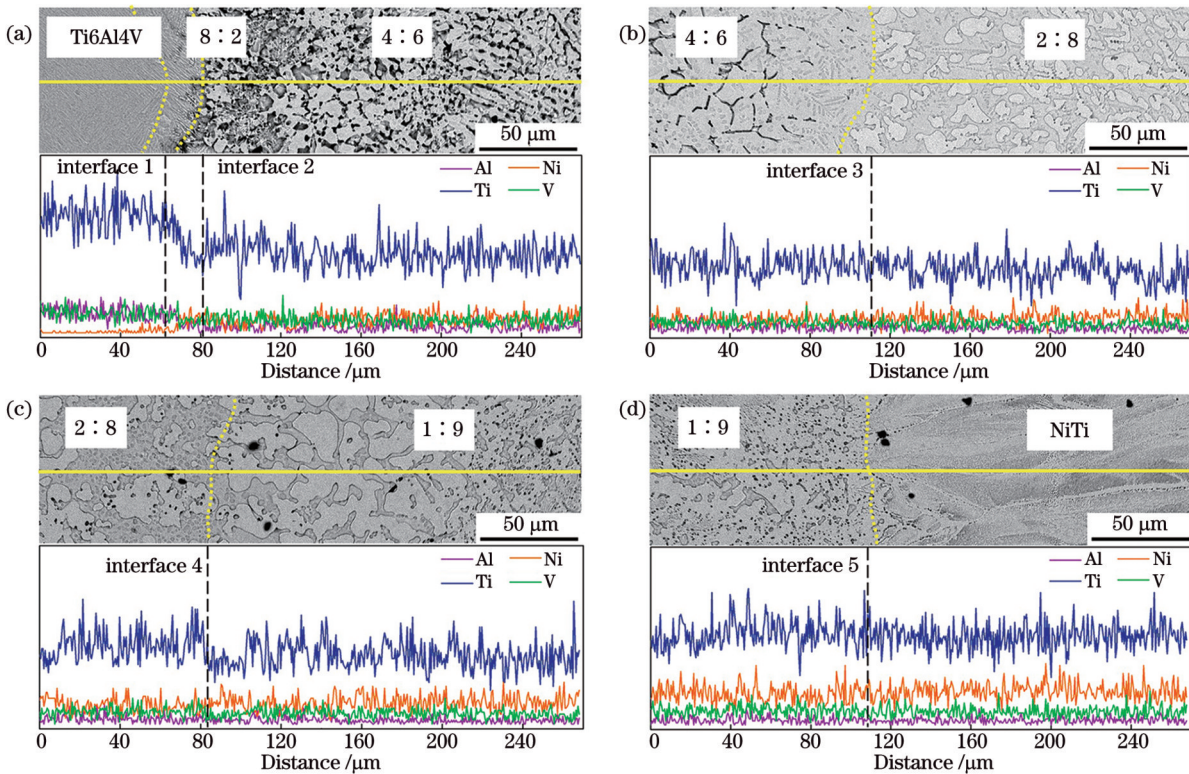


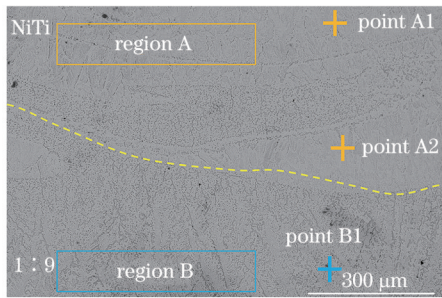
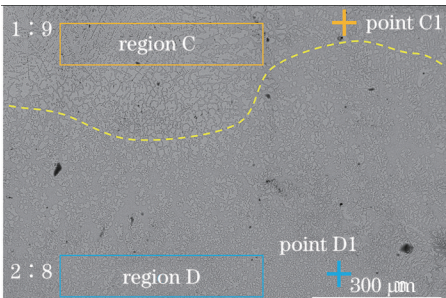
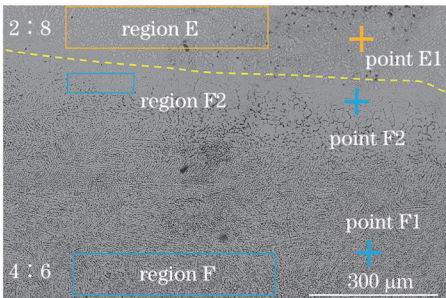
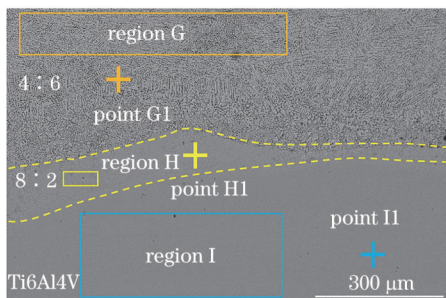
图 7 Ti6Al4V/NiTi 梯度合金界面附近的 EDS 线扫描结果。(a) 界面 1 及界面 2; (b) 界面 3; (c) 界面 4; (d) 界面 5

Fig. 7 EDS line scan results near Ti6Al4V/NiTi gradient alloy interfaces. (a) Interfaces 1 and 2; (b) interface 3; (c) interface 4; (d) interface 5

进一步对图 7 所示的梯度过渡界面进行 SEM 观测以及 EDS 点扫描和面扫描分析,结果如表 2 所示。由 SEM 观测结果以及 A~I 9 个区域的面 EDS 测试结果可知,不同梯度区域之间的界面处均实现了较好的冶金结合,且无裂纹等熔合缺陷。需要说明的是,在 4 个梯度过渡层中,成分设计中的 90%Ti6Al4V+10%NiTi(9:1)过渡层在原位梯度增材成形结构中未发现,但 Ti6Al4V 区域和 40%Ti6Al4V+60%NiTi

(4:6)过渡层中间重熔出现了 20%Ti6Al4V+80%NiTi(2:8)过渡层,而且该过渡层的厚度仅为 41~123 μm。11 点的 EDS 测试结果表明,Ti6Al4V 区域的组织主要由 α-Ti 和 β-Ti 组成。随着 NiTi 合金含量增加,H1 点的 EDS 测试结果显示,80%Ti6Al4V+20%NiTi(8:2)过渡层的组织演变为 α-Ti+NiTi₂ 相。8:2 过渡层与 4:6 过渡层界面处的显微组织形态发生了很大变化,4:6 过渡层中出现了典型的枝晶偏析现象。4:6 过

表 2 Ti6Al4V/NiTi 梯度合金的 SEM 观测及 EDS 分析
Table 2 SEM observation and EDS analysis of Ti6Al4V/NiTi gradient alloy

SEM morphology	Position	Atomic fraction /%				Possible phase
		Ti	Ni	Al	V	
	Region A	46.3	52.4	1.0	0.3	
	Point A1	47.4	51.8	0.5	0.3	NiTi+Ni ₃ Ti
	Point A2	46.7	52.8	0.3	0.2	NiTi+Ni ₃ Ti
	Region B	48.3	50.8	0.7	0.2	
	Point B1	48.1	51.0	0.5	0.4	NiTi
	Region C	49.5	49.4	0.8	0.3	
	Point C1	55.5	42.0	1.3	1.2	NiTi+NiTi ₂
	Region D	53.5	44.7	1.0	0.8	
	Point D1	53.7	43.9	1.5	0.9	NiTi+NiTi ₂
	Region E	54.5	43.1	1.3	1.1	
	Point E1	53.9	43.9	1.3	0.8	NiTi+NiTi ₂
	Region F2	62.1	34.8	1.8	1.3	
	Point F2	61.5	35.3	2.0	1.2	NiTi ₂
	Region F	61.0	35.8	2.1	1.1	
	Point F1	60.6	36.2	2.0	1.2	NiTi ₂
	Region G	61.2	35.6	2.2	1.1	
	Point G1	61.7	35.7	1.6	1.0	NiTi ₂
	Region H	83.8	8.8	4.7	2.7	
	Point H1	82.9	9.3	4.4	3.5	α-Ti+NiTi ₂
	Region I	90.7	0.1	5.2	4.0	
Point I1	91.0	0	5.3	3.7	α-Ti+β-Ti	

过渡层内 F1 点、F2 点和 G1 点的 EDS 测试结果均表明此时的组织已演变成 NiTi_2 相。随着 NiTi 合金含量进一步增加, 2:8 过渡层中的枝晶组织逐渐转变为颗粒共晶组织, 并在靠近 1:9 过渡层边界逐渐呈现为白色的块状共晶组织。D1 点和 E1 点的 EDS 测试结果均表明 2:8 过渡层组织已演变为 $\text{NiTi} + \text{NiTi}_2$ 相。当 NiTi 合金的质量分数升高至 90% 时, 1:9 过渡层内靠近 2:8 过渡层的 C1 位置处为 $\text{NiTi} + \text{NiTi}_2$ 相, 1:9 过渡层中间区域的 B1 位置处为 NiTi 相。A1 点和 A2 点处的 EDS 测试结果均表明 NiTi 区域由 NiTi 相和少量 Ni_3Ti 析出相组成。

综上, 随着 NiTi 含量逐渐增加, 从 Ti6Al4V 区到 NiTi 区, 相组成的演变依次为 $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 + \text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$ 。由 Nam 等^[25] 和 Monu 等^[26] 的研究结果可知, 在不同的时效温度下, NiTi_2 相的弹性模量高达 56~250 GPa, 远高于 B2- NiTi 合金 (弹性模量通常为 41~75 GPa) 和 B19'- NiTi 合金 (弹性模量通常为 18~45 GPa)。因此, 4:6 过渡层中的脆性金属间化合物 NiTi_2 可能是过渡区域出现脆性穿晶裂纹的主要原因。较高的时效温度会导致 NiTi_2 相溶解, 从而降低开裂倾向。鉴于此, 笔者在异质合金熔化沉积过程中对基材进行 400 °C 的预热处理, 处理完成后随炉冷却, 如此可在一定程度上降低 NiTi_2 相的含量。

3.3 Ti6Al4V/NiTi 异质合金的显微硬度分析

Ti6Al4V/NiTi 梯度合金沿着成形方向的显微硬

度分布如图 8 所示, 图 8(a) 为取样测量点位置示意图, 其中点 1~8 位于 Ti6Al4V 区, 点 9~17 位于梯度过渡区域, 点 18~22 位于 NiTi 区。Ti6Al4V 区的平均显微硬度约为 $343 \text{ HV} \pm 13 \text{ HV}$, 该区的显微硬度值略有起伏, 这与晶粒尺寸沿成形方向逐渐变小有关 (底部热积累较多, 温度较高, 故而晶粒尺寸相对粗大)。梯度过渡区的显微硬度呈现先升高后降低的趋势, 峰值出现在 4:6 区域。这主要是由于 8:2 和 4:6 区域中形成了大量 NiTi_2 相, 强化相析出导致 4:6 区域的硬度值达到峰值 $576 \text{ HV} \pm 5 \text{ HV}$ 。图 8(b) 中该区域的压痕照片显示, 在硬度测试过程中, 由于 NiTi_2 具有较高的硬度, 压痕附近出现了裂纹。与文献 [9] 中电弧送丝制备的成形件的最高硬度 669.6 HV 相比, 由于热源、原材料及工艺等制备条件具有差异性, 本次试验中成形件的最高硬度数值低 16.3%。硬度的降低有利于 $\text{Ti6Al4V}/\text{NiTi}$ 异质合金的梯度成形。随着 NiTi 合金含量进一步增加, 梯度过渡区中的 NiTi_2 相逐渐转变为 NiTi 相, 硬度下降。 NiTi 区的平均显微硬度值为 $275 \text{ HV} \pm 10 \text{ HV}$, 依据表 2 中的 EDS 元素分析结果, 该区域由 NiTi 相和少量 Ni_3Ti 析出相组成。在 $\text{Ti6Al4V}/\text{NiTi}$ 异质合金成形过程中, 由于 NiTi_2 、 Ni_3Ti 等脆性金属间化合物会降低样品的强度从而导致其开裂, 因此, 在后续研究中为保证 $\text{Ti6Al4V}/\text{NiTi}$ 异质合金的成形性能, 应对脆性金属间化合物的种类及含量进行调控。

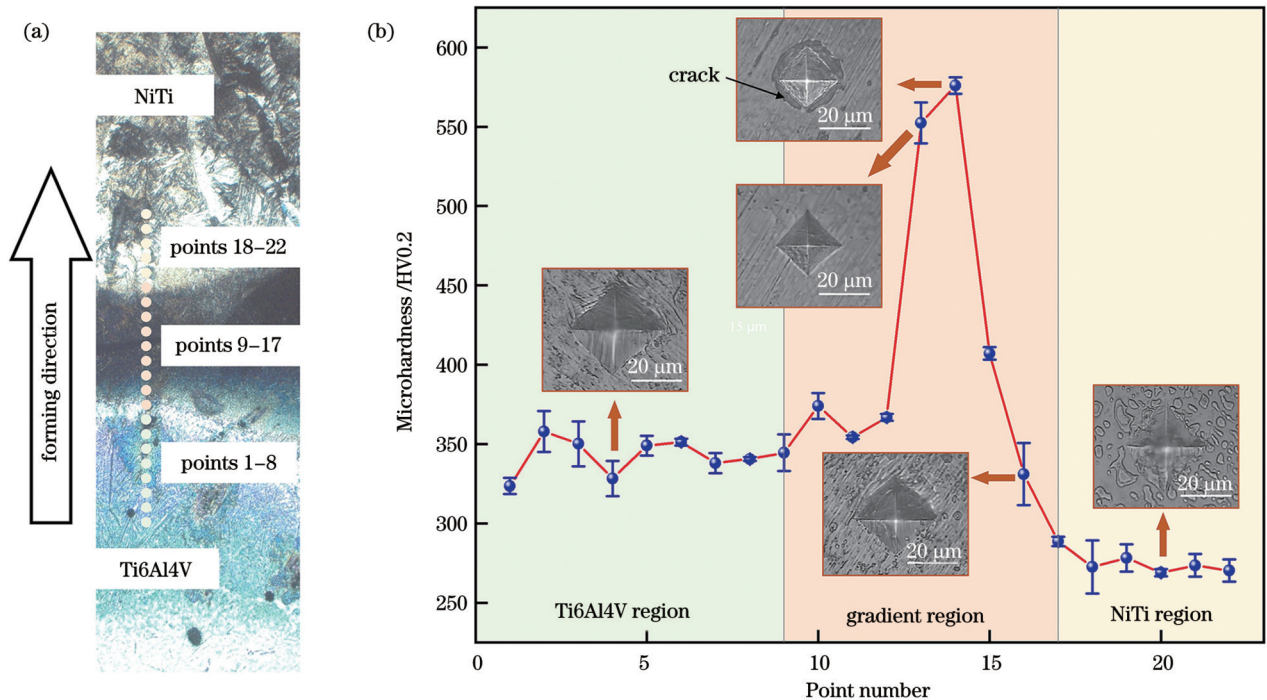


图 8 Ti6Al4V/NiTi 梯度合金显微硬度测量点示意图及测量结果分布图
Fig. 8 Schematic diagram of microhardness measurement points and distribution of measurement results for Ti6Al4V/NiTi gradient alloy. (a) Schematic diagram of sampling measurement points; (b) distribution of microhardness measurement results

4 结 论

采用激光熔化同步输送异质合金粉末沉积成形工艺,基于等能量密度成形法、梯度过渡区成分设计、基板 400 °C 热管理,实现了组分梯度过渡优化的 Ti6Al4V/NiTi 异质材料一体化沉积成形,分析了过渡区界面组织演化规律并揭示了界面的开裂机制。得到的主要结论如下:

1) XRD 与 EDS 分析结果显示,从 100% Ti6Al4V 到 100% NiTi 的相组成依次为 α -Ti + β -Ti \rightarrow α -Ti + NiTi₂ \rightarrow NiTi₂ \rightarrow NiTi₂ + NiTi; 元素含量成分设计结果与基于 EDS 能谱分析的实际表征结果具有较好的一致性,表明基于激光熔化同步输送异质合金粉末沉积成形工艺原位制备 Ti6Al4V/NiTi 合金具有可行性。

2) 不同梯度区域界面之间呈良好的冶金结合;随着 NiTi 含量逐渐增加,从 Ti6Al4V 区到 NiTi 区的相组成演变依次为 α -Ti + β -Ti \rightarrow α -Ti + NiTi₂ \rightarrow NiTi₂ \rightarrow NiTi₂ + NiTi \rightarrow NiTi \rightarrow NiTi + Ni₃Ti。

3) 梯度合金的平均显微硬度从 Ti6Al4V 区的 343 HV \pm 13 HV 变化到 NiTi 区的 275 HV \pm 10 HV,其中, NiTi₂ 强化相析出导致 40% Ti6Al4V + 60% NiTi 区的硬度值最高,为 576 HV \pm 5 HV。对基材进行 400 °C 热管理,有助于降低 Ti6Al4V/NiTi 异质合金的开裂倾向。

参 考 文 献

- Yan L, Chen Y T, Liou F. Additive manufacturing of functionally graded metallic materials using laser metal deposition[J]. Additive Manufacturing, 2020, 31: 100901.
- Bartolomeu F, Costa M M, Alves N, et al. Additive manufacturing of NiTi-Ti6Al4V multi-material cellular structures targeting orthopedic implants[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 134: 106208.
- Kim S H, Lee H, Yeon S M, et al. Selective compositional range exclusion via directed energy deposition to produce a defect-free Inconel 718/SS 316L functionally graded material[J]. Additive Manufacturing, 2021, 47: 102288.
- Kaya E, Kaya İ. A review on machining of NiTi shape memory alloys: the process and post process perspective[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 100(5): 2045-2087.
- Stanford M K. Thermophysical properties of 60-NITINOL for mechanical component applications[R]. New York: NASA, 2012.
- 宋鹏, 朱颖, 郭伟, 等. NiTi 形状记忆合金和 TC4 的激光焊接裂纹产生机理分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(S2): 6-9. Song P, Zhu Y, Guo W, et al. Mechanism of crack formation in the laser welded joint between NiTi shape memory alloy and TC4 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(S2): 6-9.
- Xie J L, Chen Y H, Yin L M, et al. Microstructure and mechanical properties of ultrasonic spot welding TiNi/Ti6Al4V dissimilar materials using pure Al coating[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 64: 473-480.
- Oliveira J P, Panton B, Zeng Z, et al. Laser joining of NiTi to Ti6Al4V using a Niobium interlayer[J]. Acta Materialia, 2016, 105: 9-15.
- Jiang P F, Nie M H, Zong X M, et al. Microstructure and mechanical properties of TC4/NiTi bionic gradient heterogeneous alloy prepared by multi-wire arc additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 866: 144678.
- 李星燃, 刘政麟, 姜鹏飞, 等. 激光增材制造 Ti6Al4V/NiTi 仿生功能梯度材料的界面特征及性能[J]. 焊接学报, 2023, 44(10): 27-33. Li X R, Liu Z L, Jiang P F, et al. Interfacial characterization and properties of Ti6Al4V/NiTi laser additive manufactured functional gradient materials[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2023, 44(10): 27-33.
- Bobbio L D, Otis R A, Borgonia J P, et al. Additive manufacturing of a functionally graded material from Ti-6Al-4V to Invar: experimental characterization and thermodynamic calculations[J]. Acta Materialia, 2017, 127: 133-142.
- Elahinia M, Moghaddam N S, Andani M T, et al. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: a review[J]. Progress in Materials Science, 2016, 83: 630-663.
- 张昊, 戴冬华, 石新宇, 等. 激光直接能量沉积 316L/Inconel 718 多材料熔池热行为[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402208. Zhang H, Dai D H, Shi X Y, et al. Thermal behavior of molten pool for laser directed energy deposition of 316L/Inconel 718 multi-materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402208.
- 白玉超, 王迪, 李朝将. 激光定向能量沉积制造 A131 EH36/AISI 1045 双金属结构性能研究[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402304. Bai Y C, Wang D, Li C J. Research on A131 EH36/AISI 1045 bimetallic material fabricated by laser directed energy deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402304.
- 余满江, 吴成萌, 冯爱新, 等. 激光沉积制备 316L-IN625 梯度材料的组织与力学性能[J]. 中国激光, 2022, 49(8): 0802007. Yu M J, Wu C M, Feng A X, et al. Microstructure and mechanical properties of 316L-IN625 gradient material prepared via laser deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(8): 0802007.
- 白文倩, 陈静青. 激光熔覆热循环对 TC4 组织与力学性能的影响研究[J]. 中国激光, 2022, 49(22): 2202017. Bai W Q, Chen J Q. Influence of laser cladding thermal cycle on microstructure and mechanical properties of TC4[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(22): 2202017.
- Fang J X, Li S B, Dong S Y, et al. Effects of phase transition temperature and preheating on residual stress in multi-pass & multi-layer laser metal deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 928-937.
- Zhu C X, Tang X H, He Y, et al. Effect of preheating on the defects and microstructure in NG-GMA welding of 5083 Al-alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 251: 214-224.
- Shang C, Wang C Y, Li C F, et al. Eliminating the crack of laser 3D printed functionally graded material from TA15 to Inconel718 by base preheating[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 126: 106100.
- 何波, 王晨, 孙长青, 等. 基材预热对激光沉积 TA15/GH4169 复合结构组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102002. He B, Wang C, Sun C Q, et al. Effect of substrate preheating on microstructure and properties of laser-deposited TA15/GH4169 composite structure[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102002.
- Meng W, Zhang W H, Zhang W, et al. Fabrication of steel-Inconel functionally graded materials by laser melting deposition integrating with laser synchronous preheating[J]. Optics Laser Technology, 2020, 131: 106451.
- Meng W, Zhang W H, Zhang W, et al. Additive fabrication of 316L/Inconel625/Ti6Al4V functionally graded materials by laser synchronous preheating[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 104(5): 2525-2538.
- 朱刚贤, 张安峰, 李涤尘, 等. 激光金属制造薄壁零件 z 轴单层行程模型[J]. 焊接学报, 2010, 31(8): 57-60, 115-116.

- Zhu G X, Zhang A F, Li D C, et al. Model of layer thickness of thin-walled parts in laser metal direct manufacturing[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(8): 57-60, 115-116.
- [24] Li W Z, Qian F, Li J Y, et al. Design strategy for eliminating cracking and improving mechanical properties of Al-Mg-Si alloys fabricated by laser melting deposition[J]. Additive Manufacturing, 2023, 68: 103513.
- [25] Nam T H, Yu C A, Nam J M, et al. Shape memory characteristics and superelasticity of Ti-Ni-Cu alloy ribbons with nano Ti_2Ni particles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8(2): 722-727.
- [26] Monu M C C, Kumar S S, Brabazon D. Heat treatment of NiTi alloys: influence of volumetric energy density on ageing parameters and the resulting physical properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 9532-9555.

***In-Situ* Gradient Additive Forming and Interfacial Microstructure Evolution of Ti6Al4V/NiTi Heterogeneous Functional Material**

Gao Jiali¹, Wang Xu¹, Hao Yunbo², Wang Zhiqiang¹, Zhao Kai^{2*}

¹College of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China

Abstract

Objective For the extreme complex working conditions in the aerospace field, Ti6Al4V/NiTi heterogeneous functional structure can give full play to the advantages of its high specific strength, corrosion resistance and other material properties while realizing the functional requirements such as intelligent deformation. However, the two alloys have significant differences in melting point, coefficient of thermal expansion, thermal conductivity and specific heat capacity, leading to the challenge in the high-quality preparation of Ti6Al4V/NiTi alloy heterostructures. On the one hand, the brittle intermetallic compounds (such NiTi_2 , Ni_3Ti and Al_3Ti) generated during the forming process, induce a decrease in the interfacial bonding strength, bring on a potentially high cracking tendency during the forming process. On the other hand, cracks are sprouted in the laser deposited formed parts due to the high temperature gradient during the deposition process and the accumulation of thermal stresses caused by rapid solidification, thus restricting the metallurgical bonding between the interfaces of heterogeneous material structures. In this study, Ti6Al4V/NiTi heterogeneous materials were successfully prepared using *in-situ* gradient additive technology for heterogeneous materials. We hope that this study will lay the foundation for the practical application of aerospace-oriented Ti6Al4V/NiTi heterogeneous functional materials on complex structural components.

Methods Ti6Al4V and NiTi alloy powders were used in this study. Firstly, *in-situ* preparation of 11 thin-walled Ti6Al4V/NiTi alloys with different mass fraction ratios was carried out in an oxygen-enriched environment using *in-situ* gradient additive technology for heterogeneous materials. Secondly, the microstructures and phase compositions of the composites with 11 compositional ratios were analyzed and characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). On this basis, actual characterization results of the elemental content of the 11 component ratios were compared with the compositional design results. Then, Ti6Al4V/NiTi heterogeneous materials were prepared by combining gradient transition composition design and substrate thermal management. And the metallurgical bonding properties between the interfaces of different gradient regions as well as the elemental species and contents were characterized by scanning electron microscope (SEM) observations and EDS analyses. Finally, microhardness tests were performed on the prepared Ti6Al4V/NiTi heterogeneous materials to characterize their mechanical properties.

Results and Discussions For the 11 kinds of Ti6Al4V/NiTi alloys with different mass fraction ratios, the XRD analysis results show that the phase compositions from 100% Ti6Al4V to 100% NiTi are in the following order: $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 + \text{NiTi}$ [see Fig. 3(a)]. With the increase of NiTi alloy powder content, the Ti elemental mass fraction changed from 90.7% to 46.5% and the Ni elemental mass fraction increased from 0.1% to 53.3% (Fig. 5). The compositional design is in good agreement with the actual results. SEM and EDS analysis results show that the Ti6Al4V/NiTi heterogeneous materials prepared after component gradient optimization have good metallurgical bonding between the gradient layer interfaces (Table 2). With the gradual increase of NiTi component, the phase composition from Ti6Al4V zone to NiTi zone evolves as $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 \rightarrow \text{NiTi}_2 + \text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$ (Table 2). The average microhardness in the gradient transition zone varied from $343 \text{ HV} \pm 13 \text{ HV}$ in the Ti6Al4V zone to $275 \text{ HV} \pm 10 \text{ HV}$ in the NiTi zone; whereas, the precipitation of NiTi_2 reinforced phase resulted in the highest hardness value of $576 \text{ HV} \pm 5 \text{ HV}$ in the 40% Ti6Al4V+60% NiTi zone (Fig. 8).

Conclusions In this study, preparation of Ti6Al4V/NiTi alloys with different mass fraction ratios was firstly carried out in an

oxygen-enriched environment by employing an *in-situ* gradient additive technology for heterogeneous materials. Microstructure evolution and phase composition of the composites with 11 compositional ratios were also analyzed. EDS spectroscopy results show a good agreement between the compositional design and the actual characterization, thus proving the feasibility of the Ti6Al4V/NiTi heterogeneous alloy powder synchronous conveying method proposed in this paper. Then, the integrated deposition and forming of Ti6Al4V/NiTi heterogeneous materials with the optimized component gradient transitions was finally achieved by proposing an isoenergetic energy density forming method and thermal management of the substrate at 400 °C to reduce the content of brittle intermetallic compounds as well as to lower the thermal stresses. Metallographic observations show good metallurgical bonding between the interfaces in the different gradient regions. Thermal management of the substrate at 400 °C helps to reduce the cracking tendency of the Ti6Al4V/NiTi heterogeneous alloy. Our study shows that integrated deposition and forming of Ti6Al4V/NiTi heterogeneous materials can be carried out by rational gradient composition design combined with temperature regulation of the forming process. Purpose of this study is to lay a foundation for the practical application of Ti6Al4V/NiTi heterogeneous functional materials on complex structural parts.

Key words laser fusion deposition; heterogeneous functional materials; *in-situ* gradient additive manufacturing; interfacial microstructure; isoenergetic density forming