



激光粉末沉积轻质Ti/Al密度梯度材料的 裂纹形成机理及自愈合行为

刘 阳^{1,2,3}, 宋宇峰¹, 谭欣荣^{1,3}, 刘文胜², 蔡青山², 梁超平²,
陈振湘³, 杨 凯³, 陈宇强¹, 刘文辉¹

- (1. 湖南科技大学 高功效轻合金构件成形技术及耐损伤性能评价湖南省工程研究中心, 湘潭 411201;
2. 中南大学 轻质高强结构材料国家级重点实验室, 长沙 410083;
3. 湖南云箭集团有限公司, 长沙 410100)

摘 要: 利用激光粉末沉积技术制备轻质Ti/Al密度梯度材料, 采用扫描电子显微镜、电子探针显微分析仪、能谱仪、显微硬度测试仪等, 分析了梯度材料的组织结构特征, 研究了激光粉末沉积轻质Ti/Al密度梯度材料的裂纹形成机理及其自愈合行为。结果表明: 轻质Ti/Al密度梯度材料的微观组织呈现渐变特征, 相结构转变呈现 $Ti \rightarrow Ti_3Al \rightarrow TiAl + Ti_5Si_3 \rightarrow TiAl_3 + TiAl + Ti_5Si_3 + Al \rightarrow TiAl_3 + Al$ 的规律变化; 各梯度层(I~V)的平均硬度分别为370.9 HV_{0.1}、619.4 HV_{0.1}、567.7 HV_{0.1}、459.5 HV_{0.1}和213.8 HV_{0.1}。梯度层中观察到裂缝存在, 该裂缝在界面或缺陷(孔洞等)处萌生, 在激光粉末沉积轻质Ti/Al密度梯度材料过程中, 后续形成的熔池内金属溶液对裂纹具有填充作用, 从结构上完成自修复, 使裂缝得以愈合, 可有效阻止裂纹进一步扩展。

关键词: 增材制造; 激光粉末沉积; 梯度材料; 裂纹; 自愈合行为; 组织结构演变

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0763-13

中图分类号: TG146.21

文献标志码: A

引文格式: 刘 阳, 宋宇峰, 谭欣荣, 等. 激光粉末沉积轻质Ti/Al密度梯度材料的裂纹形成机理及自愈合行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 763-775. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42194

LIU Yang, SONG Yu-feng, TAN Xin-rong, et al. Crack formation mechanism and self-healing behavior of lightweight Ti/Al density gradient materials prepared by laser powder deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 763-775. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42194

随着我国航天科技的迅速发展, 对于所用材料的要求逐渐趋于多功能化和轻量化^[1], 传统的单一金属材料往往不能满足结构设计要求, 因此具有优异性能的梯度材料应运而生。钛合金和铝合金具有低密度、高比刚度和比强度等优良特性, 成为航空航天重点发展的轻质高强结构材料^[2-5]。如将钛合金、铝合金两者性能综合, 制备成轻质Ti/Al梯度

材料, 能大幅提高航空航天领域对结构轻量化和高性能的要求^[6-8]。此外, 轻质Ti/Al梯度材料是一种新型的航天器防护材料, 在厚度上具有密度梯度特性, 密度梯度可导致冲击波压力传播规律的变化, 能有效实现碎片动能的高效耗散, 在受到空间碎片超高速撞击时表现出优异的防护性能^[9-10]。因此, 轻质Ti/Al密度梯度材料在航空、航天, 特别是空

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52105334); 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ40206); 湖南省重点研发计划资助项目(2022GK2043)

收稿日期: 2021-08-13; **修订日期:** 2021-09-24

通信作者: 刘 阳, 讲师, 博士; 电话: 18670709817; E-mail: liuyang7740038@163.com

间碎片防护领域具有巨大的应用潜力。

目前,制备梯度材料的方法主要有粉末冶金法、热喷涂法、气相沉积法、离心铸造法以及激光法等^[11]。例如, SZCZEPANIK^[12]采用粉末冶金法,通过预料混合、叠层铺粉压制、加压烧结等工艺,成功制备了化学成分连续变化的 Al₁₇Si₅Fe₃Cu_{1.1}Mg_{0.6}Zr 梯度材料;郑慧雯等^[13]以 Mo(CO)₆ 和 Fe(CO)₅ 为物源,采用金属有机化学气相沉积方法,通过调节两种物源的流量来控制 Mo 和 Fe 的含量,成功制备了 Mo/Fe 梯度材料;李健等^[14]采用离心铸造法,用纯铝溶液与 TiO₂ 粉末原位反应生成 Al₃Ti 颗粒增强相,获得了组织和性能在径向上呈梯度分布的 Al₃Ti/Al 梯度复合材料。尽管利用上述方法均能成功制备梯度材料或涂层,但通常只能制备简单形状(块体或环形)的梯度材料,同时还需要进行后处理,如热等静压等以提高其力学性能。为克服这些不足,近年来,激光增材制造技术在制备梯度材料方面得到广泛关注。

激光粉末沉积技术^[15-17](Laser powder deposition, LPD),又被称激光熔化沉积技术(Laser melting deposition, LMD)、直接金属沉积技术(Direct metal deposition, DMD)等,是基于激光熔覆技术发展起来的一种送粉式金属增材制造技术,基于逐点连续添加材料成形的特点,赋予了该技术在凝固组织、材料成分组成等控制上具有极大柔性,在制备梯度材料方面具有独特的优势。自 21 世纪以来,采用激光粉末沉积技术制备梯度材料的报道逐渐增多,主要集中在金属/陶瓷、金属/金属、金属/金属间化合物等组合的梯度材料研究。西北工业大学研究者采用激光快速成形技术开展了 Ti/Ti₂AlNb^[18-19]、Ti6Al4V/Rene88DT^[20]、Ti/Rene88DT^[21]等梯度结构件的成形研究;北京航空航天大学王华明团队采用激光熔化沉积技术成功制备了 Ti/TiAl^[22]、Ti/Ti6Al2Zr1Mo1V^[23]、Ti6Al4V/Ti6.5Al3.5Mo1.5Zr-0.3Si^[24]等系列结构梯度材料;LIU 等^[25]利用激光近净成形技术,通过调节 Ti 粉和 TiC 粉的送粉速率及工艺控制,成功制备了组分由纯 Ti 过渡到 95% 的 TiC 的 Ti/TiC 功能梯度材料;BOBBIO 等^[26-27]采用激光直接沉积技术制备了 Ti6Al4V/Invar 梯度材料,并发现在梯度区界面存在微裂纹,通过表征分析和热力学计算确定,裂纹在金属间化合物附近形成;郝云波等^[28]采用激光近净成形制备了 SS316/Ni20

复合材料,复合材料在 SS316 质量分数为 90%~30% 时成形件发生开裂;解航等^[29]采用激光金属直接成形 Ti6Al4V-CoCrMo 梯度材料时发现,脆性相附近容易出现应力集中,从而形成裂纹,甚至导致材料开裂。本文作者^[30]在前期采用激光粉末沉积技术制备 Ti/Al 梯度材料过程中,也观察到裂纹的存在,但发现了裂纹内部被填充、裂缝得以自愈合这一有趣现象。为此,本论文针对激光粉末沉积技术制备轻质 Ti/Al 密度梯度材料,分析其裂纹形成机理及自愈合行为,为激光增材制造梯度材料提供理论指导和借鉴。

1 实验

1.1 粉末原料与 Ti/Al 梯度材料制备

实验用 Ti6Al4V 粉末和 AlSi10Mg 粉末均由无锡辛德华瑞粉末新材料有限公司提供, Ti6Al4V 粉末采用高纯氩气雾化工艺制备, AlSi10Mg 粉末采用真空感应惰性气体雾化法制备。Ti6Al4V、AlSi10Mg 粉末的形貌和粒径分布如图 1 所示。由图 1 可见, Ti6Al4V 和 AlSi10Mg 粉末颗粒呈近球形,粉末粒径分别为 53~75 μm 和 75~150 μm。

表 1 和 2 所示分别为 Ti6Al4V 粉末和 AlSi10Mg 粉末的化学成分组成。实验前,将原料粉末置于真空干燥箱中,60 °C 温度下保温 4 h,以降低粉末的残余氧含量和湿度,然后将其装入真空袋中抽真空封存备用。沉积基板为冷轧纯钛板,将 100 mm×100 mm×8 mm 的纯钛基板进行打磨;然后,将基板在水中进行冲洗后,再依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗 10 min,以除去基体表面残留杂质和油污等。

本实验采用长沙嘉程机械制造有限公司生产的激光粉末沉积设备(JC-LMD200-6)制备 Ti/Al 梯度材料。设备主要由激光系统、粉末和惰性气体输送系统、惰性气体环境腔室系统以及计算机数控系统构成,该设备的原理图如图 2 所示。设备配备 MFSC-500 单模连续光纤激光器,最大激光功率 500 W,激光束焦距为 75 mm,激光光斑直径约 0.5 mm。通过调节送粉速率,采用同轴实时变比例送粉方法,逐渐改变钛合金和铝合金粉末成分比率,以高功率激光束熔化金属粉末,通过逐层叠加制备 Ti/Al 梯度材料。

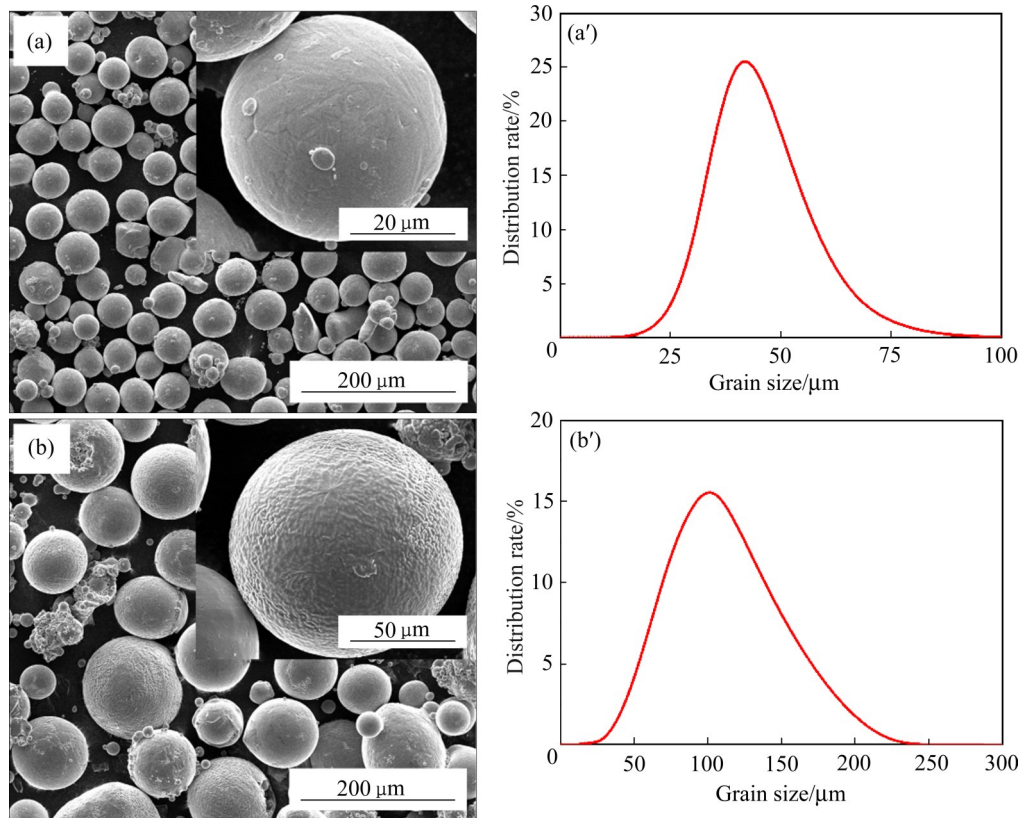


图 1 Ti6Al4V、AlSi10Mg 粉末的 SEM 像与粒径分布

Fig. 1 SEM images and grain size distributions of Ti6Al4V((a), (a')) and AlSi10Mg((b), (b')) powder

表 1 Ti6Al4V 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti6Al4V powder (mass fraction, %)

Al	V	O	H	N	Fe	Ti
6.04	4.02	0.12	0.008	0.03	0.14	Bal.

表 2 AlSi10Mg 粉末的化学成分

Table 2 Chemical composition of AlSi10Mg powder (mass fraction, %)

Si	Mg	Mn	Cu
9.96	0.43	0.005	0.012
Fe	Ni	Zn	Al
0.273	0.021	0.009	Bal.

本研究制备的 Ti/Al 梯度材料由 5 个梯度层组成, 沉积过程中各梯度层中钛合金粉末和铝合金粉末的含量分别为 100% Ti6Al4V(I)、75% Ti6Al4V+25% AlSi10Mg(II)、50% Ti6Al4V+50% AlSi10Mg(III)、25% Ti6Al4V+75% AlSi10Mg(IV)、100% AlSi10Mg(V)(体积分数), 单层沉积厚度约为 0.2 mm; 梯度层 I、II、III 和 IV 均沉积 2 层, 梯度层 V 沉

积 4 层。激光粉末沉积制备的轻质 Ti/Al 密度梯度材料示意图如图 3 所示。基于前期对激光粉末沉积制备 Ti6Al4V、AlSi10Mg 的工艺参数优化研究^[31-32], 制定了激光粉末沉积 Ti/Al 梯度的主要参数: 激光功率为 140~160 W, 扫描速度为 450~550 mm/min, Ti6Al4V 送粉速率 0~1.76 g/min、AlSi10Mg 送粉速率 0~1.08 g/min, 载气流量为 7~9 L/min, 各道次扫描间距 0.4 mm。各梯度层主要工艺参数如表 3 所示。

1.2 梯度材料组织表征与性能测试

针对沉积 Ti/Al 梯度材料, 利用线切割垂直于基板表面切取, 对其横截面进行组织表征和显微硬度测试。采用数字显微硬度测试仪对 Ti/Al 梯度材料的显微硬度进行了测试。硬度测试沿着沉积方向(梯度方向)以 100 μm 为间隔, 载荷为 0.98 N, 保载 10 s 进行测试。对于每个位置重复测试 3 次, 并将平均值用作为显微硬度的指标。其硬度测试的示意图如图 4 所示。

在硬度测试过程中, 样品横截面的压痕相当于

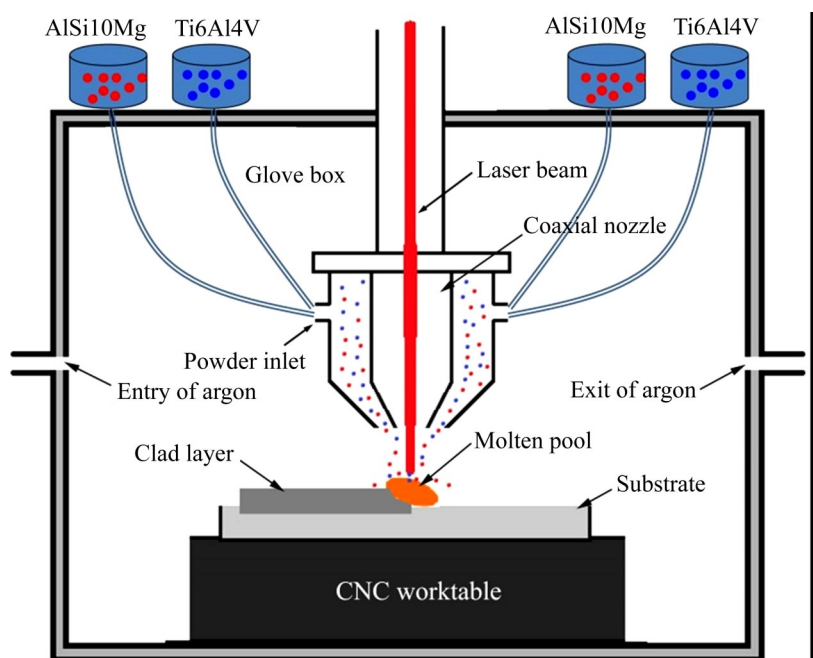


图2 激光粉末沉积设备原理图

Fig. 2 Schematic diagram of laser powder deposition system

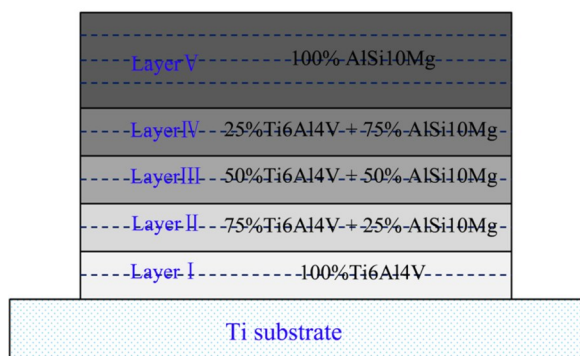


图3 轻质 Ti/Al 度梯度材料的示意图

Fig. 3 Schematic diagram of lightweight Ti/Al density gradient materials

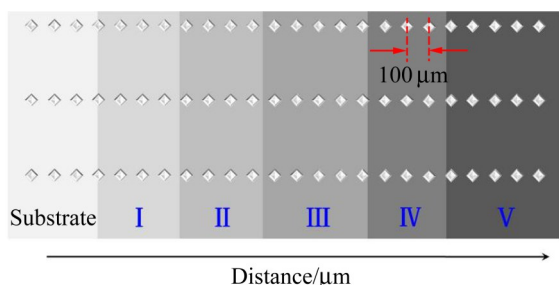


图4 Ti/Al 梯度材料硬度测试的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hardness test of Ti/Al gradient materials

对沿梯度方向位置进行了标定。为进一步研究成分与硬度之间的关系,通过EDS对各压痕位置的成分组成进行分析。采用美国FEI公司的Nova Nano

SEM230场发射扫描电子显微镜观察试样微观组织和形貌;采用JXA-8530F电子探针显微分析仪和英国牛津公司电制冷能谱仪对各梯度层的化学成分进行定量分析,并对各梯度层进行元素面扫描分析。

2 结果与分析

2.1 轻质 Ti/Al 密度梯度材料的组织结构特征

图5(a)所示为轻质 Ti/Al 密度梯度材料的整体截面图。由图5(a)可以清晰地看出,轻质 Ti/Al 密度梯度材料由5层组成,分别对应于I、II、III、IV和V梯度层,各层之间呈现良好的冶金结合。通过观察发现,在II、III和IV梯度层中观察到裂缝的存在,该裂纹在界面或缺陷(孔洞等)处萌生,这主要是激光粉末沉积过程中的快速加热、冷却而产生的热应力,以及相变过程中的体积变化引起的,下一章节将着重分析裂纹的形成机理。图5(b)~(d)所示为轻质 Ti/Al 密度梯度材料截面的EPMA元素面扫描图,从EPMA元素分布图中可以观察到,梯度材料中Ti和V元素的浓度沿沉积方向逐渐降低,而Al和Si元素的浓度逐渐增加,裂纹内部主要由Al、Si元素填充。

表 3 激光粉末沉积轻质 Ti/Al 密度梯度材料的工艺参数

Table 3 Processing parameters for laser powder deposition lightweight Ti/Al density gradient materials

Layer No.	Ti6Al4V feed rate/ (g·min ⁻¹)	AlSi10Mg feed rate/ (g·min ⁻¹)	Laser power/ W	Scanning velocity/ (mm·min ⁻¹)
I	0.176	0	160	550
II	0.132	0.27	155	550
III	0.88	0.54	150	500
IV	0.44	0.81	145	500
V	0	1.08	140	450

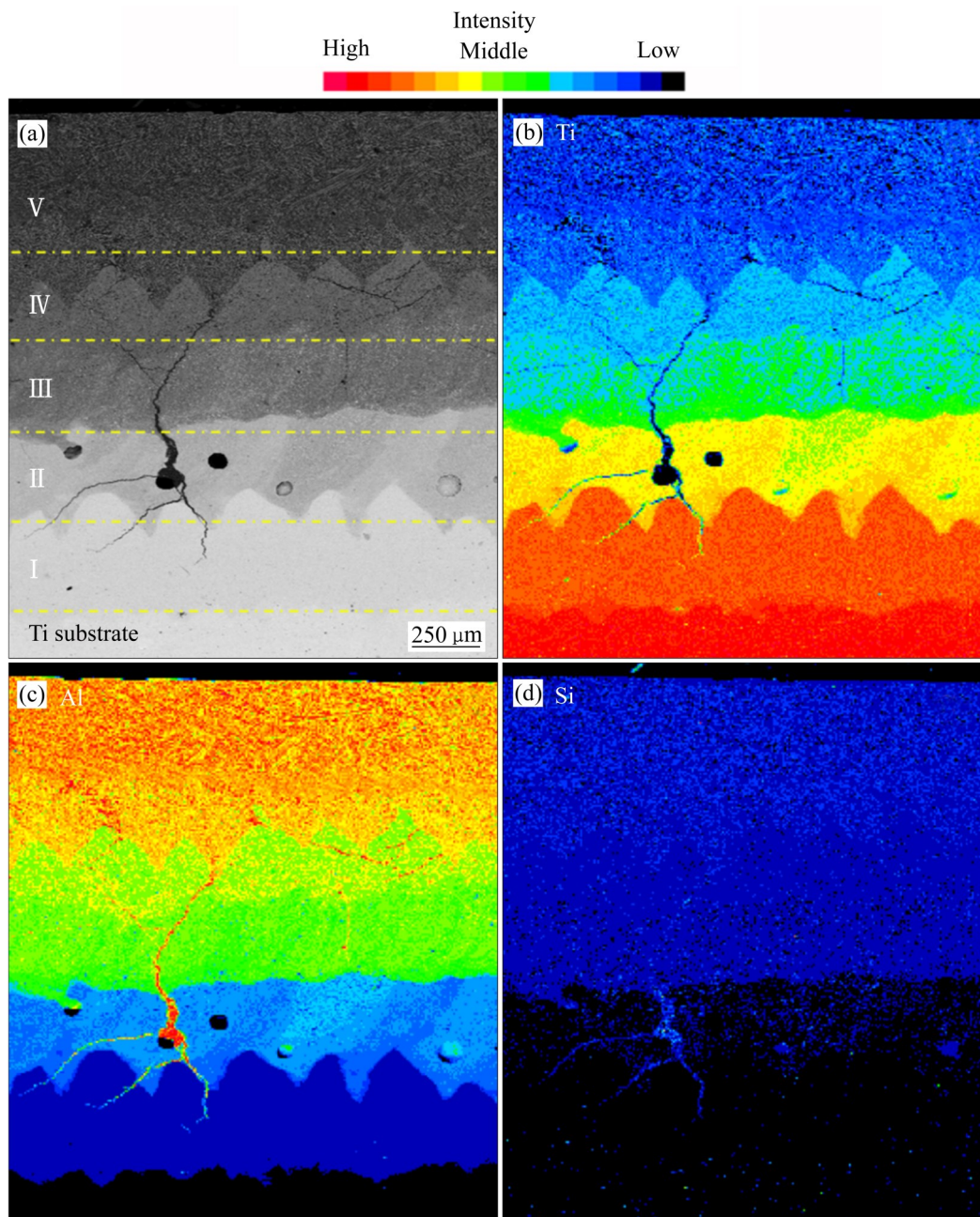


图 5 轻质 Ti/Al 密度梯度材料的整体截面的 SEM 像及其 EPMA 元素面扫描图

Fig. 5 SEM images and EPMA elemental maps of cross-section of lightweight Ti/Al density gradient materials: (a) Overall of Ti/Al graded materials microstructure; (b) Ti element; (c) Al element; (d) Si element

图6所示为轻质Ti/Al密度梯度材料各梯度层的典型微观结构图。从图6中可以看出,随着沉积粉末Ti6Al4V和AlSi10Mg的比例变化,各梯度层的显微组织存在明显差异。梯度层I为沉积的单一Ti6Al4V,在图6(b)背散扫描电镜中未发现具有不同明暗度的组织结构。随着AlSi10Mg的加入,观察到大量的条状或颗粒状沉淀物分布在II和III梯度层中,如图6(c)和(d)所示。随着AlSi10Mg含量的进一步增加,组织结构由柱状结构最终转变为树枝

状结构,如图6(e)和(f)所示。

表4所示为图6中不同特征区域的EDS分析结果。Ti/Al梯度材料各层的主要元素为Ti、Al、Si元素。根据表4的EDS分析结果,梯度层II和III中弥散分布的条状和颗粒状白色沉淀物是富Ti-Si相(见图6中区域2和4),富Ti-Si相的Ti、Si摩尔比($n(\text{Ti}):n(\text{Si})$)约为5:3,这表明富Ti-Si相为 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Al}_x$ ($0 < x < 1$),而少量的Al存在,主要是由于激光粉末沉积过程中,熔池内熔化的金属粉末在极短的时

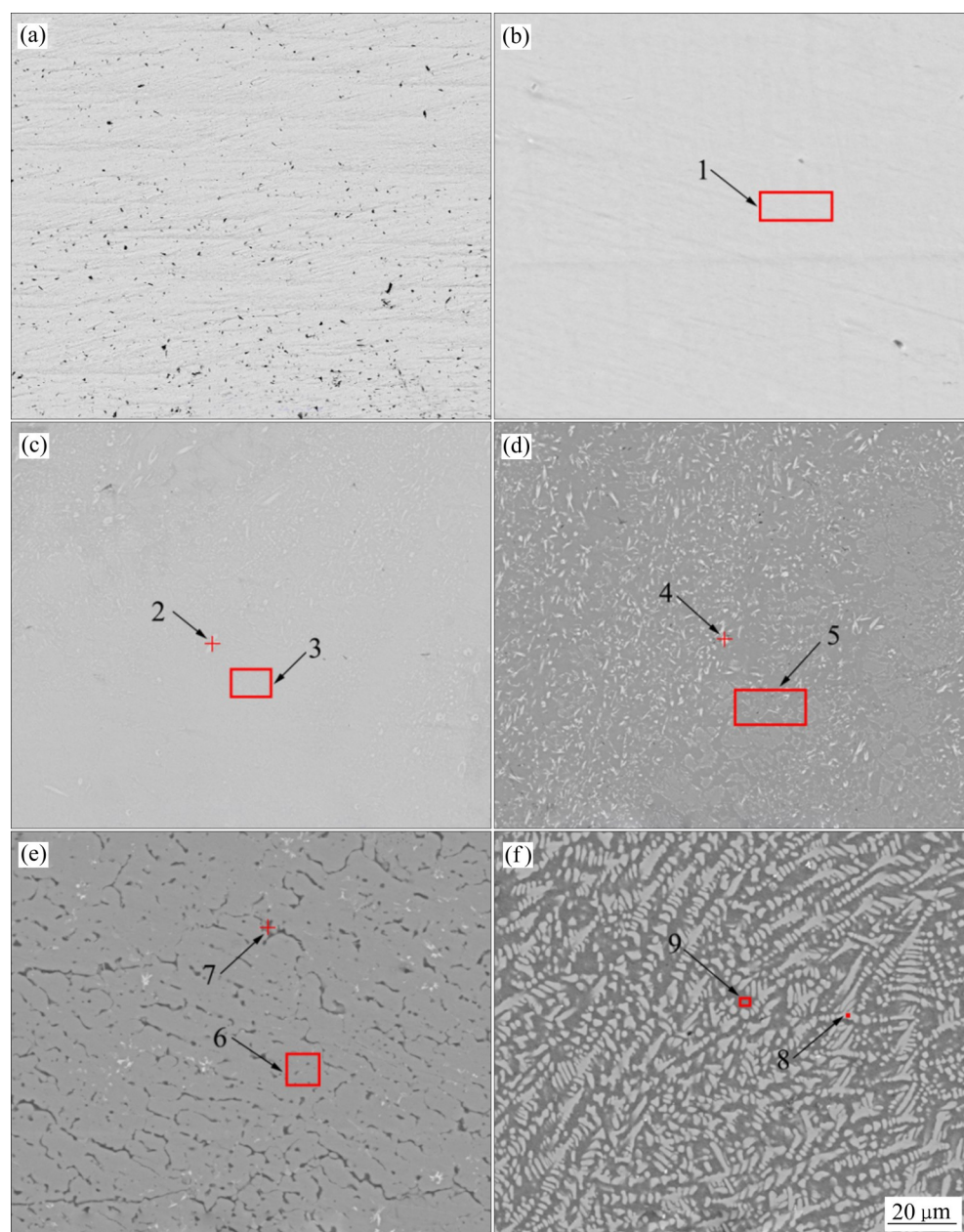


图6 轻质Ti/Al密度梯度材料各梯度层的典型微观形貌

Fig. 6 Typical microstructures of each gradient layer of lightweight Ti/Al density gradient materials: (a) Ti substrate; (b) 100% Ti6Al4V; (c) 75% Ti6Al4V+25% AlSi10Mg; (d) 50% Ti6Al4V+50% AlSi10Mg; (e) 25% Ti6Al4V+75% AlSi10Mg; (f) 100% AlSi10Mg

表4 图6中各区域物相EDS分析结果

Table 4 EDS analyzed results of micro-zones marked in Fig. 6

Layer No.	Micro zone	Compositions, x/%				Possible phase
		Ti	Al	Si	Total	
I	1	99.64	0.27	0.09	100	Ti
II	2	59.86	4.32	35.82	100	$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Al}_x$
	3	76.42	21.17	2.41	100	Ti_3Al
III	4	61.93	5.67	32.40	100	$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Al}_x$
	5	51.57	44.74	3.69	100	TiAl
IV	6	26.62	67.25	6.13	100	Ti-Al compound
	7	2.19	91.34	6.47	100	Al-rich phase dissolved with Ti and Si
V	8	22.16	68.26	9.58	100	TiAl_3
	9	1.35	93.42	5.23	100	Al-rich phase dissolved with Ti and Si

间内重新凝固, 少量Al溶解于 Ti_5Si_3 中。同时, 对图6中区域3和5进行EDS分析, 区域3中 $n(\text{Ti}):n(\text{Si})$ 约为3:1, 区域5中 $n(\text{Ti}):n(\text{Si})$ 接近1:1, 可以推测梯度层II中的主相为 Ti_3Al , 梯度层III中主相为TiAl。通过对图6(e)中柱状结构(区域6)进行EDS分析, 并结合前期工作中的选区XRD分析结果^[30], 推测梯度层IV中含多种Ti-Al金属间化合物, 主要为 Al_3Ti 和TiAl相。同时, 对图6(f)中枝晶结构(区域8)进行EDS分析, 其 $n(\text{Ti}):n(\text{Al})$ 均接近1:3, 且Si含量较高, 表明枝晶结构为富Si的 TiAl_3 相。图6(e)和(f)中深色晶间区域7和9通过EDS分析Al含量均高达90%以上, 为富Al相。因此, 由图6和表4可知, 随着沉积粉末Ti6Al4V和AlSi10Mg的比例变化, 轻质Ti/Al密度梯度材料的相结构转变呈现 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{TiAl} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{Al}$ 的规律变化。

图7所示为沿梯度方向轻质Ti/Al密度梯度材料的显微硬度和各元素的分布。从图7中可以看出, 各元素在梯度方向上呈近线性关系, 在各梯度层界面位置存在平缓台阶, 以Ti和Al元素分布曲线表现最为明显。然而, 轻质Ti/Al密度梯度材料的硬度分布没有遵循这种线性关系, 表现出先增大, 后减小的趋势, 各梯度层(I~V)的平均硬度(矩形图表示)分别为370.9 $\text{HV}_{0.1}$ 、619.4 $\text{HV}_{0.1}$ 、567.7 $\text{HV}_{0.1}$ 、459.5 $\text{HV}_{0.1}$ 和213.8 $\text{HV}_{0.1}$ 。各梯度层的硬度主要由各层的组织结构和相成分决定, 结合各层的组织结构(见图6和表4)分析可知, 各梯度层具有相当高的硬度, 主要归因于: 1) 各种Ti-Al金属间化合物和 Ti_5Si_3 相的形成; 2) 各Ti-Al金属间化合物中

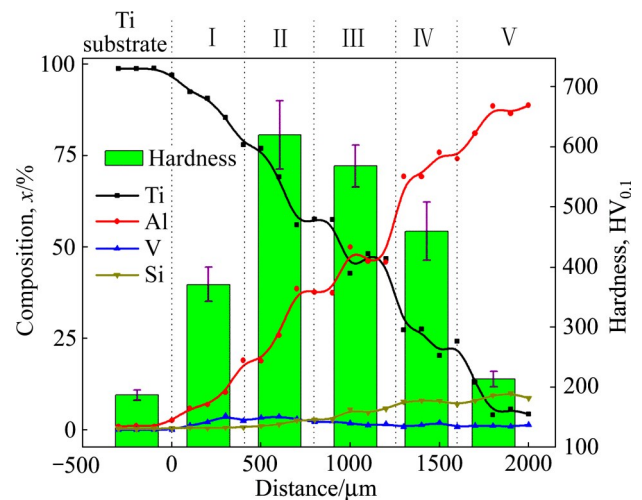


图7 轻质Ti/Al密度梯度材料的显微硬度和各元素的分布

Fig. 7 Vickers microhardness and elemental composition distribution of lightweight Ti/Al gradient materials

固溶了大量的合金元素, 激光粉末沉积属于快速凝固, 这能有效地形成固溶强化^[20]。

2.2 裂纹形成机理分析

图8所示为激光粉末沉积轻质Ti/Al密度梯度材料的典型大尺寸裂纹及微裂纹SEM像。从图8(a)和(b)中可以清晰地看出, 大尺寸裂纹和微裂纹均起源于界面结合处。大裂纹贯穿整个梯度层, 而微裂纹在界面附近停止扩展, 裂纹长度约为100 μm 。通过对裂纹区域局部放大发现, 大尺寸裂纹和微裂纹均被填充, 其中大尺寸裂纹壁出现岛状组织, 如图8(c)和(d)所示。

裂纹的形成主要是由于材料内的应力达到某缺

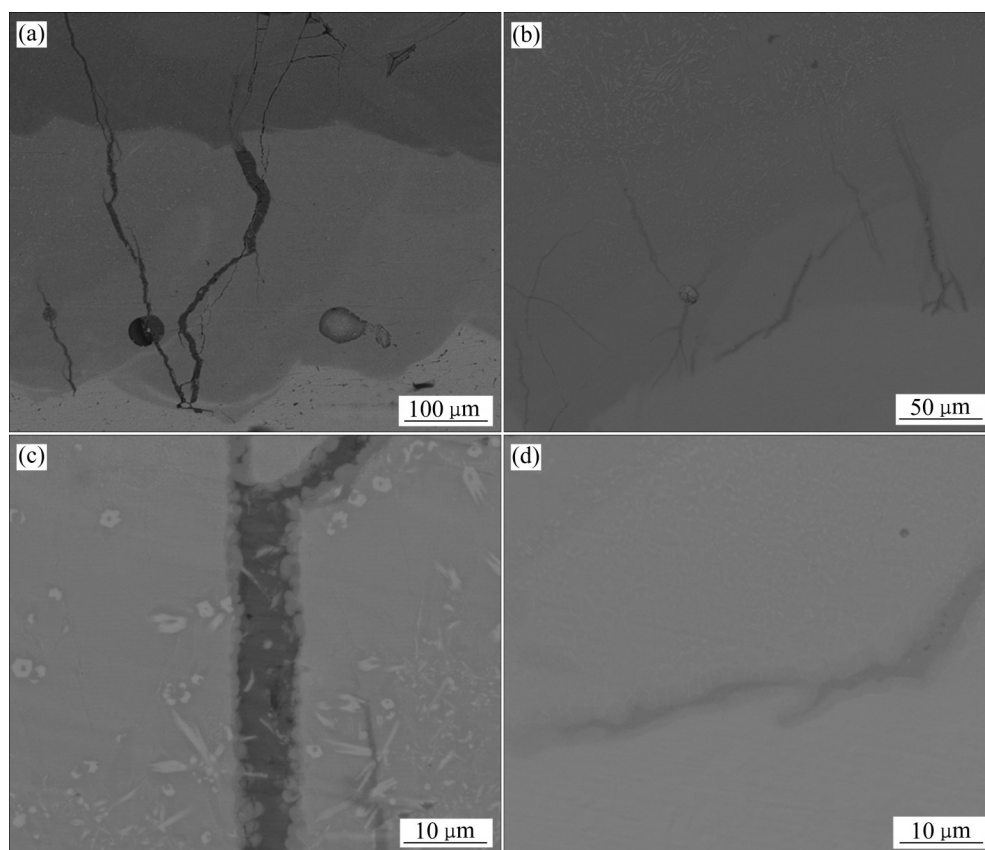


图8 激光粉末沉积轻质 Ti/Al 密度梯度材料典型裂纹的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of typical cracks of lightweight Ti/Al gradient materials prepared by laser powder deposition: (a), (c) Large size crack; (b), (d) Thermal crack

陷处承受的最大极限。由于激光粉末沉积过程中急速加热、快速冷却的特点，同时沉积层与基体之间以及各梯度层之间的物理性能(导热系数、弹性模量和热膨胀系数等)存在差异，极易在沉积过程中产生拉应力。当拉应力大于梯度层的抗拉强度时，将在沉积层内的夹杂、气孔以及尖端等缺陷处产生应力集中，从而产生裂纹。邵玉呈等^[33]研究发现，大部分裂纹产生于激光沉积过程中，但也存在少量微裂纹在残余应力的作用下，延迟一定时间在激光沉积结束后出现。激光粉末沉积 Ti/Al 梯度材料过程中，应力主要包括快速加热和急速冷却带来的热应力，以及由于各相的膨胀系数差异导致的内应力。下面从材料内部应力分布的角度，分析轻质 Ti/Al 密度梯度材料裂纹的形成机理。

1) 激光粉末沉积过程中的快速加热和急速冷却带来的热应力。激光粉末沉积是以高能激光束作为移动热源，局部快速熔化基体形成熔池，随后激光束离开后，熔池迅速凝固的过程。该过程产生的热

应力可分为加热和冷却两个阶段进行分析。加热过程中，当前沉积层在激光束的作用下快速升温，熔池及其热影响区受热发生膨胀，而已沉积的梯度层温度变化幅度不大。此时，刚沉积的梯度层与已沉积的梯度层之间将存在较大的温度梯度，导致层与层之间的收缩和膨胀不一致，从而在层间产生残余压应力。激光束离开后，熔池和热影响区迅速冷却，由于成形件的整体性，下层的温度相对较低将限制其收缩变形，因而受到残余拉应力的作用^[34]。材料在高温条件下，强度将降低，当该应力超过层间所能承受的最大极限时，材料内部将发生裂纹萌生和扩展。

随着沉积层的增加，已沉积材料温度逐渐升高，新沉积层与已沉积部分之间的温度梯度降低，因此沉积层内部残余应力将减小。同时，由于沉积后期基体和已沉积的梯度层温度逐渐升高，沉积层的冷却凝固速度将减缓，有利于应力的释放，从而避免了裂纹的萌生，这与图 5(a)中观察到的裂纹分

布一致, 随着沉积层的增加, 裂纹逐渐减小。

2) Ti/Al 梯度材料各梯度层中存在各种物相, 而各物相的膨胀系数差异导致了内应力。采用激光粉末沉积技术制备 Ti/Al 梯度材料主要是通过改变各层的 Ti6Al4V 粉末与 AlSi10Mg 粉末的送粉速率来实现的。随着 Ti6Al4V 与 AlSi10Mg 的比例不断变化, 生成多种类的 Ti-Al 金属间化合物(Ti_3Al 、 TiAl 、 Al_3Ti 等)和 Ti_5Si_3 等析出相; 在凝固过程中, 各相的膨胀系数存在较大差异, 凝固收缩不一致, 从而进一步增大了材料内部残余拉应力。

2.3 裂纹的自愈合行为

激光粉末沉积轻质 Ti/Al 密度梯度材料的裂纹内部被 Al、Si 等元素填充, 实现了裂纹的自愈合。为研究裂纹的自愈合行为, 采用 SEM 线扫描和 EDS 点分析对裂纹内填充材料的成分分布和物相组成进行分析。图9所示为横穿裂纹的线扫描图。从图9中可以看出, 从梯度层向裂纹内部扫描, Ti 元素逐渐降低, Al 元素逐渐升高, 而 Si 元素在裂纹边缘处发生偏聚。为进一步确定裂纹内物相组成, 对图9代表性区域进行 EDS 分析, 其结果如表5所示。从表5中数据可以看出, 区域1和5的成分大致相同, $n(\text{Ti}):n(\text{Al})$ 接近 3:1, 表明该层主要相为 Ti_3Al ; 裂纹边缘岛状组织(区域2、4)的 $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 约为 0.6:3:0.4, 推测该岛状组织为 TiAl_3 , 且大量的 Si 元素以固溶的形式存在于 TiAl_3 中。而裂纹中深色组织(区域3)主要元素组成为 Al, 达 95.64%。

通过对裂纹填充材料进行成分分析和物相判定, 对激光粉末沉积轻质 Ti/Al 密度梯度材料的裂纹自愈合行为进行简单的描述, 其结果如图10所示。

1) 在激光粉末沉积制备 Ti/Al 梯度材料过程中, 由于急速加热和快速冷却作用, 材料内往往存在较大内应力。同时, 梯度材料各层之间本身的热物特性存在较大差异, 导致材料内部应力进一步增加。当应力超过材料屈服强度时, 将导致材料内部裂纹的萌生以释放应力。

2) 已沉积层表面在激光束的辐射产生熔池, 由于 AlSi10Mg 粉末熔点比 Ti6Al4V 粉末熔点低, 在熔池形成过程中最先熔化。同时, 由于裂纹尺寸较小, 当熔池在已形成裂纹上方时, 由于毛细

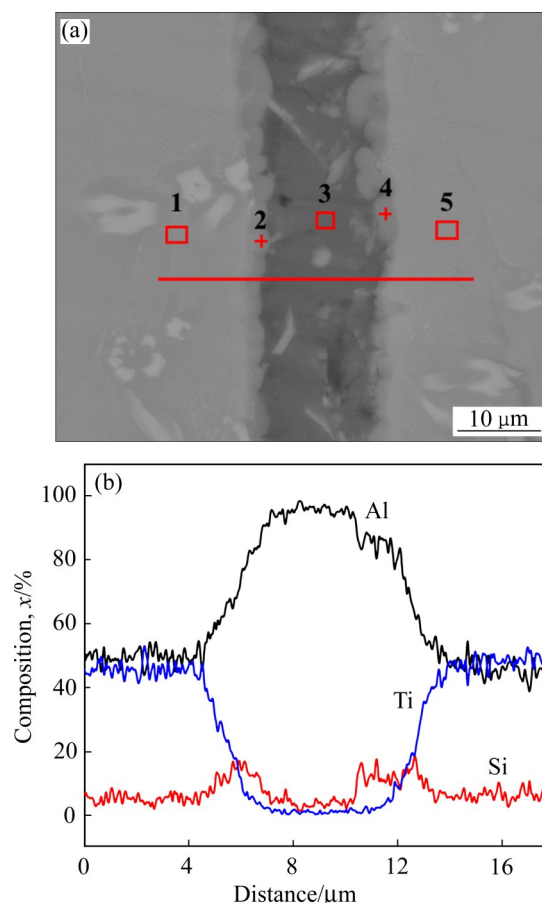


图9 大尺寸裂纹横截面元素浓度分布曲线

Fig. 9 Quantitative elemental concentration profile of large size crack: (a) Cross section for position marked; (b) EPMA concentration profile

表5 图9(a)中各微区 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of micro-zones marked in Fig. 9(a)

Micro zone	Compositions, x/%				Possible phase
	Ti	Al	Si	Total	
1	68.53	28.21	3.26	100	Ti_3Al
2	24.97	67.41	7.62	100	Al_3TiSi_x
3	1.73	95.64	2.63	100	Al
4	24.37	68.38	7.25	100	Al_3TiSi_x
5	66.95	29.18	3.87	100	Ti_3Al

作用, 先熔化的 AlSi10Mg 熔液填充裂纹, 如图10(a)所示。

3) 随着激光束的离开, 熔池快速凝固, 材料内部残余应力较大, 易在已沉积层中夹杂、气孔等缺陷处再次形成裂纹, 如图10(b)所示。

4) 已渗入裂纹的高温 AlSi10Mg 熔液与裂纹壁

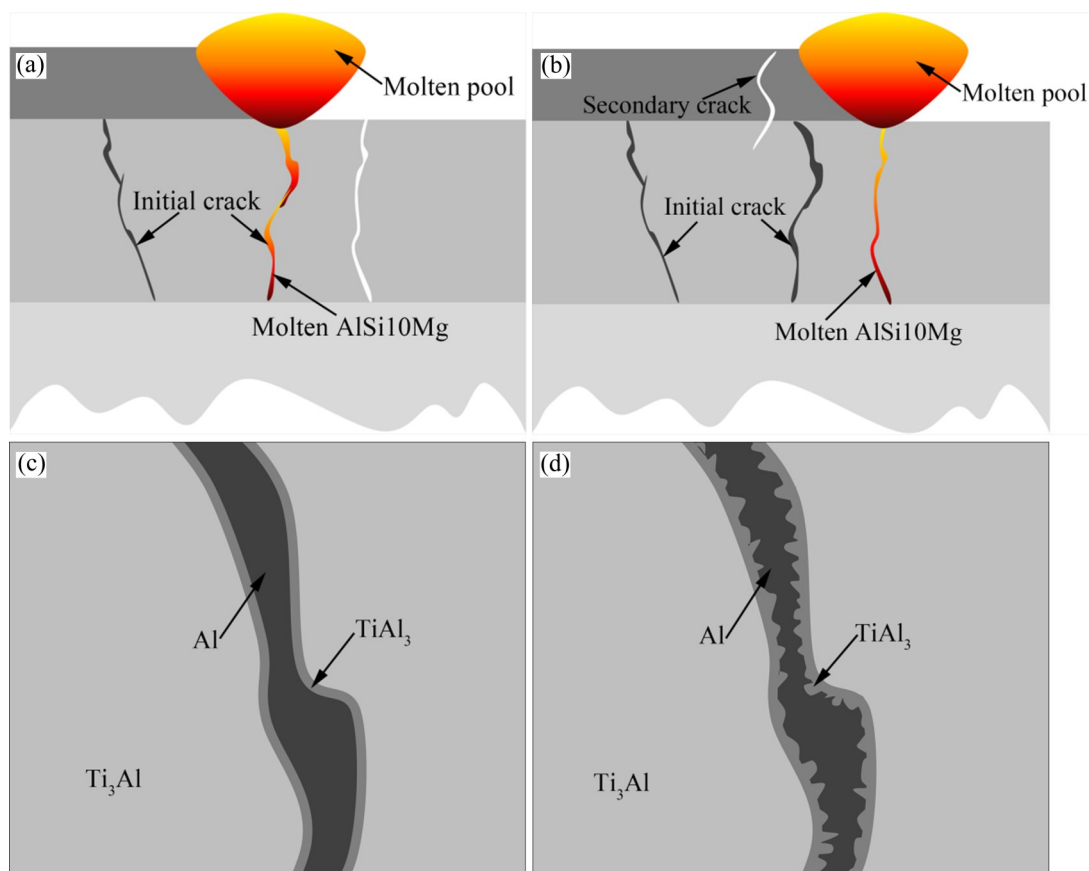


图10 裂纹自愈合过程示意图

Fig. 10 Schematic diagram of crack self-healing process: (a) Molten liquid in molten pool filling crack; (b) Secondary crack initiation; (c) Crack wall reacting with filling solution; (d) Island-like microstructure formation

的 Ti_3Al 层发生扩散反应，两者之间存在巨大的 Ti 元素浓度差， Ti_3Al 中的 Ti 元素快速向 AlSi10Mg 扩散， Ti_3Al 与 AlSi10Mg 反应生成 Al_3Ti ，如图 10(c) 所示。

5) 随着 AlSi10Mg 熔体逐渐凝固， Ti_3Al 与 AlSi10Mg 之间的扩散反应降低，生成的 Al_3Ti 随着散热方向逆向生长，形成岛状组织，如图 10(d) 所示。

在激光粉末沉积制备轻质 Ti/Al 密度梯度材料过程中，裂纹自愈合行为这一有趣现象表明：在后续形成的熔池内金属溶液对裂纹具有填充作用，从结构上完成自修复，使得裂缝得以愈合，可有效阻止裂纹进一步扩展。同时，该发现对激光增材制造易开裂材料具有理论指导和借鉴意义，如在激光增材制造陶瓷、金属间化合物等脆性材料时，材料内部不可避免会形成裂纹，因此，可在原料粉末中添加低熔点金属粉末等，有望实现对裂纹自愈合，这

将对提高材料的力学性能具有重大意义。

3 结论

1) 采用激光粉末沉积技术成功制备了轻质 Ti/Al 密度梯度材料，Ti 元素含量沿梯度沉积方向逐渐降低，Al 元素含量逐渐增加；随着沉积粉末 Ti6Al4V 和 AlSi10Mg 的比例变化，轻质 Ti/Al 密度梯度材料的微观组织呈现渐变特征，相结构转变呈现 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{TiAl} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{Al}$ 的规律变化。

2) 轻质 Ti/Al 密度梯度材料的硬度沿梯度方向分布均表现出现先增大而后减小的趋势，各梯度层的硬度主要由各层的组织结构和相成分决定。沉积初期，硬度值迅速升高，主要由于各种 Ti-Al 金属间化合物和 Ti_5Si_3 相的形成以及各 Ti-Al 金属间化合物中固溶了大量的合金元素，激光粉末沉积属于快速凝固，这能有效地形成固溶强化；沉积后期，硬

度值逐渐下降, 主要是由于随着原料粉末中 AlSi10Mg 比例的增加, Ti_5Si_3 陶瓷相逐渐消失, 同时 Al 相迅速增加, 降低了梯度层的硬度。

3) 在激光粉末沉积制备轻质 Ti/Al 密度梯度材料过程中, 裂纹主要分布在沉积前期, 起源于沉积层与基体之间的结合界面, 或各梯度层之间的界面, 随着沉积层数的增加, 裂纹停止扩展。轻质 Ti/Al 密度梯度材料裂纹的形成主要是激光粉末沉积过程中的快速加热和急速冷却带来的热应力以及凝固过程中 Ti/Al 梯度材料各相的膨胀系数差异导致的内应力的共同作用。

4) 在激光粉末沉积轻质 Ti/Al 密度梯度材料过程中, 后续形成的熔池内金属溶液对裂纹具有填充作用, 从结构上完成自修复, 使得裂缝得以愈合, 可有效阻止裂纹进一步扩展。在原料粉末中添加低熔点金属粉末等, 有望实现裂纹自愈合, 这对提高梯度材料的力学性能具有重大意义。

REFERENCES

- [1] RAMIN R, MAKSIM A, MIHA B. Lightweight 3D printed $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ -AlSi₁₀Mg hybrid composite for impact resistance and armor piercing shielding[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 13842–13854.
- [2] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280–292.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280–292.
- [3] TONG J, BOWEN C R, PERSSON J, et al. Mechanical properties of titanium-based Ti-6Al-4V alloys manufactured by powder bed additive manufacture[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(2): 138–148.
- [4] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. 选区激光熔化铝合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2773–2788.
MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Progress in selective laser melted aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2773–2788.
- [5] 邓运来, 张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2115–2141.
DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Development of aluminium and aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115–2141.
- [6] NIE H H, ZHENG L W, KANG X P, et al. In-situ investigation of deformation behavior and fracture forms of Ti/Al/Mg/Al/Ti laminates[J]. Transactions of Nonferrous Metals of China, 2021, 31(6): 1656–1664.
- [7] WU A, SONG Z, NAKATA K, et al. Interface and properties of the friction stir welded joints of titanium alloy $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ with aluminum alloy 6061[J]. Materials & Design, 2015, 71: 85–92.
- [8] CHEN X, YAN J, REN S, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V/Al1060 joints by ultrasonic-assisted brazing in air[J]. Materials Letters, 2013, 95: 197–200.
- [9] HUANG X, YIN C, HUANG J, et al. Hypervelocity impact of TiB_2 -based composites as front bumpers for space shield applications[J]. Materials & Design, 2016, 97: 473–482.
- [10] RYAN S, CHRISTIANSEN E L. Hypervelocity impact testing of advanced materials and structures for micrometeoroid and orbital debris shielding[J]. Acta Astronautica, 2013, 83: 216–231.
- [11] NAEBE M, SHIRVANIMOGHADDAM K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties[J]. Applied Materials Today, 2016, 5: 223–245.
- [12] SZCZEPANIK S. Processing of PM aluminium alloy based gradient materials[J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2012, 12(4): 413–417.
- [13] 郑慧雯, 章娴君. MOCVD 法制备 Fe/Mo 功能梯度材料[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2004, 29(6): 981–985.
ZHENG Hui-wen, ZHANG Xian-jun. The preparation of Fe/Mo functional gradient materials by MOCVD[J]. Journal of Southwest China Normal University(Natural Science), 2004, 29(6): 981–985.
- [14] 李 健, 陈体军, 郝 远, 等. 离心铸造法制备 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 原位自生功能梯度复合材料[J]. 热加工工艺, 2007, 36(5): 31–34.
LI Jian, CHEN Ti-jun, HAO Yuan, et al. In-situ functionally graded $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ composites prepared by centrifugal casting[J]. Hotworking Technology, 2007, 36(5): 31–34.
- [15] LIU Y, LIANG C P, LIU W S, et al. Dilution of Al and V through laser powder deposition enables a continuously compositionally Ti/ $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ graded structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 763: 376–383.
- [16] LIU Y, LIU W S, MA Y Z, et al. Microstructure and wear resistance of compositionally graded Ti-Al intermetallic coating on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy fabricated by laser powder deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 353: 32–40.
- [17] 黄卫东, 林 鑫. 激光立体成形高性能金属零件研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(6): 12–27, 49.

- HUANG Wei-dong, LIN Xin. Research progress in laser solid forming of high performance metallic component[J]. *Materials China*, 2010, 29(6): 12–27, 49.
- [18] 杨模聪, 林 鑫, 许小静, 等. 激光立体成形 Ti60-Ti₂AlNb 梯度材料的组织与相演变[J]. *金属学报*, 2009, 45(6): 729–736.
- YANG Mu-cong, LIN Xin, XU Xiao-jing, et al. Microstructure and phase evolution in Ti60-Ti₂AlNb gradient material prepared by laser solid forming[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(6): 729–736.
- [19] 刘建涛, 林 鑫, 吕晓卫, 等. Ti-Ti₂AlNb 功能梯度材料的激光立体成形研究[J]. *金属学报*, 2008, 44(8): 1006–1012.
- LIU Jian-tao, LIN Xin, LÜ Xiao-wei, et al. Research on laser solid forming of a functionally gradient Ti-Ti₂AlNb alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(8): 1006–1012.
- [20] LIN X, YUE T M, YANG H O, et al. Solidification behavior and the evolution of phase in laser rapid forming of graded Ti₆Al₄V-Rene88DT alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(1): 127–137.
- [21] LIN X, YUE T M, YANG H O, et al. Microstructure and phase evolution in laser rapid forming of a functionally graded Ti-Rene88DT alloy[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1901–1915.
- [22] QU H P, LI P, ZHANG S Q, et al. Microstructure and mechanical property of laser melting deposition (LMD) Ti/TiAl structural gradient material[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(1): 574–582.
- [23] LIANG Y, TIAN X, ZHU Y, et al. Compositional variation and microstructural evolution in laser additive manufactured Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V graded structural material[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 599: 242–246.
- [24] REN H S, LIU D, TANG H B, et al. Microstructure and mechanical properties of a graded structural material[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 611: 362–369.
- [25] LIU W, DUPONT J N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(9): 1337–1342.
- [26] 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.
- [27] BOBBIO L D, BOCKLUND B, OTIS R, et al. Characterization of a functionally graded material of Ti-6Al-4V to 304L stainless steel with an intermediate V section[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 1031–1036.
- [28] 郝云波, 张国会, 马广义, 等. 激光近净成形 SS316/Ni20 复合材料的开裂机理[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(12): 2501–2510.
- HAO Yun-bo, ZHANG Guo-hui, MA Guang-yi, et al. Cracking mechanism of SS316/Ni20 composite fabricated by laser engineered net shaping[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(12): 2501–2510.
- [29] 解 航, 张安峰, 李涤尘, 等. 激光金属直接成形 Ti₆Al₄V-CoCrMo 梯度材料开裂研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(11): 97–103.
- XIE Hang, ZHANG An-feng, LI Di-chen, et al. Research on the cracking of Ti₆Al₄V-CoCrMo gradient material fabricated by laser metal direct forming[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(11): 97–103.
- [30] LIU Y, LIU C, LIU W S, et al. Microstructure and properties of Ti/Al lightweight graded material by direct laser deposition[J]. *Materials Science and Technology*, 2018, 34(8): 945–951.
- [31] LIU Y, LIU C, LIU W S, et al. Laser powder deposition parametric optimization and property development for Ti-6Al-4V Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(11): 5613–5621.
- [32] LIU Y, LIU C, LIU W S, et al. Optimization of parameters in laser powder deposition AlSi₁₀Mg alloy using Taguchi method[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 111: 470–480.
- [33] 邵玉呈, 陈长军, 张 敏, 等. 关于 Deloro 40 镍基合金粉末激光增材制造成型件裂纹问题研究[J]. *应用激光*, 2016, 36(4): 397–402.
- SHAO Yu-cheng, CHEN Chang-jun, ZHANG Min, et al. Research on crack issue of Deloro 40Ni alloys prototype fabricated by laser additive manufacturing[J]. *Applied Laser*, 2016, 36(4): 397–402.
- [34] 徐大鹏, 周建忠, 郭华锋, 等. 激光熔覆裂纹产生机理及控制方法分析[J]. *工具技术*, 2007, 41(4): 24–28.
- XU Da-peng, ZHOU Jian-zhong, GUO Hua-feng, et al. Investigation of generation mechanism and controlling method of cladding layer cracking by laser cladding[J]. *Tool Engineering*, 2007, 41(4): 24–28.

Crack formation mechanism and self-healing behavior of lightweight Ti/Al density gradient materials prepared by laser powder deposition

LIU Yang^{1,2,3}, SONG Yu-feng¹, TAN Xin-rong^{1,3}, LIU Wen-sheng², CAI Qing-shan², LIANG Chao-ping²,
CHEN Zhen-xiang³, YANG Kai³, CHEN Yu-qiang¹, LIU Wen-hui¹

(1. Hunan Engineering Research Center of Forming Technology and Damage Resistance Evaluation for High Efficiency Light Alloy Components, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology for High-strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Vanguard Group Co. Ltd., Changsha 410100, China)

Abstract: A novel lightweight Ti/Al density gradient material was fabricated successfully using the laser powder deposition technology. The microstructures of gradient materials were characterized by the scanning electron microscope, electron probe microanalyzer, energy spectrometer and microhardness tester. The crack formation mechanism and self-healing behavior were studied. The results show that the microstructure of lightweight Ti/Al density gradient material shows gradual change, and the phase evolution shows the regular change of $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{TiAl} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{Al}$. The average hardness of each gradient layer (I–V) are 370.9 HV_{0.1}, 619.4 HV_{0.1}, 567.7 HV_{0.1}, 459.5 HV_{0.1} and 213.8 HV_{0.1}, respectively. The cracks are observed in the gradient layer, which initiate at the interface or defects (holes, etc.). In the process of laser powder deposition of light Ti/Al density gradient materials, the subsequent metal solution in the molten pool can fill the cracks, complete self repair structurally, make the cracks heal and effectively prevent the further expansion of cracks.

Key words: additive manufacturing; laser powder deposition; gradient material; crack; self-healing behavior; microstructure evolution

Foundation item: Project(52105334) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2021JJ40206) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project (2022GK2043) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China

Received date: 2021-08-13; **Accepted date:** 2021-09-24

Corresponding author: LIU Yang; Tel: +86-18670709817; E-mail: liuyang7740038@163.com

(编辑 李艳红)