

DOI: 10.3901/JME.2020.15.104

# NiTi 气雾化制粉工艺对选区激光熔化成型性、 制件超弹性的影响\*

郑 聃<sup>1</sup> 李瑞迪<sup>1</sup> 宋 波<sup>2</sup> 熊 熠<sup>1</sup> 袁铁锤<sup>1</sup> 史玉升<sup>2</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083;

2. 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074)

**摘要:** 选区激光熔化成型具有外界温度感知能力的 NiTi 形状记忆合金是 4D 打印金属材料技术的基础研究, 根据选区激光熔化技术对粉末性能的要求, 研究 NiTi 形状记忆合金不同气雾化制粉工艺对选区激光熔化成型性及制件超弹性的影响规律具有重要意义。通过对比分析真空惰性气体雾化(VIGA)、电极感应熔炼气雾化(EIGA)制粉工艺对 NiTi 合金粉末杂质含量、流动性、球形度等性能的影响, 发现 VIGA 制粉工艺由于采用坩埚熔炼, 导致合金杂质元素增加、粉体性能恶化, 粉末粒度分布偏向细粉侧, 极易形成卫星粉, 导致粉末流动性差, 在打印过程中铺粉困难而难以成型, 并且氧含量的增加导致打印过程中易发生球化、开裂等现象, 使得 VIGA 工艺制备的 NiTi 合金粉末 SLM 成型性较差。而采用 EIGA 工艺制备的粉末粒度分布均匀、流动性好、氧含量低, 满足选区激光熔化技术对 NiTi 合金粉末的特性要求。并对比分析两种工艺制备的粉末打印样品的表面形貌, 成型了具有完全回复性能的超弹 NiTi 形状记忆合金样件。

**关键词:** 选区激光熔化; NiTi 形状记忆合金粉末; 真空熔炼气雾化; 电极感应熔炼气雾化

**中图分类号:** TF123

## Effect of NiTi Powder Gas Atomization Process on the Selective Laser Melting Moldability and Alloys' Superelastic

ZHENG Dan<sup>1</sup> LI Ruidi<sup>1</sup> SONG Bo<sup>2</sup> XIONG Yi<sup>1</sup> YUAN Tiechui<sup>1</sup> SHI Yusheng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083;

2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong  
University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** Selective laser melting NiTi shape memory alloy which has ambient temperature sensing capability is the basic of a metal material 4D printing technology, according to the technical requirements for selective laser melting the powder properties, studying the effect of NiTi powder gas atomization process on the selective laser melting moldability and alloys' superelastic is great significant. By comparing the influence of vacuum inert gas atomization (VIGA) and electrode induction melting gas atomization (EIGA) process on the performance of NiTi alloy powder, such as the impurity content, fluidity, spherical degree. The VIGA process which used crucible melting resulting in impurity content is higher than EIGA process, and fine powder size distribution biased side, easy to form satellite powder, resulting in poor powder flow, and powder spreading difficulties in the printing process and difficult to mold, more than of that, increasing the oxygen content results in balling in the SLM process, prone to cracking and so on, hence the NiTi alloy powder prepared by VIGA process is poor moldability in SLM process. EIGA prepared NiTi powder hold homogeneous particle size distribution, good fluidity and low oxygen content, satisfying selective laser melting technique NiTi alloy powder characteristics requirements. Comparison of surface topography and powder samples prepared from two printing processes, forming a superelastic NiTi shape memory alloy sample having a complete recovery properties.

**Key words:** selective laser melting; NiTi shape memory alloy powder; VIGA; EIGA

\* 中南大学自由探索创新资助项目(502211909)。20190919 收到初稿,  
20191128 收到修改稿

## 0 前言

随着材料制备技术的不断发展,人们不再满足传统的材料加工工艺,亟待开发新型高效的材料加工工艺。2013年,美国麻省理工大学提出4D打印概念,立即引起外界的广泛关注<sup>[1]</sup>。所谓4D打印,即在原有的3D打印基础上,赋予材料时间维度上的变化,这种变化可以既可以响应成型过程中提前注入的温度、压力以及成型路径等响应信息,也可以在服役条件下响应外界的力、热、声、光、电、磁等外界物理信息,从而使打印的构件实现主动或被动的可控变形或者变功能等变化。与传统3D打印技术不同的是,4D打印通过材料-结构-功能一体化设计,打破传统增材制造技术对于材料、结构的框架性设计,赋予材料活性,使材料能够具有感知、驱动等能力<sup>[2]</sup>。例如,将传统3D打印需要较长时间才能成型的三维结构进行二维平面展开,通过4D打印二维平面并在时间维度上通过外界刺激材料自装配形成三维结构,可大幅度节省零件成型时间和优化材料成型工艺<sup>[3]</sup>;或者将具有感知光、热的材料利用4D打印技术成型新型防弹衣织物,创造出可以响应以改变颜色、渗透性甚至强度的新一代防弹衣织物;以及利用一类具有传感和驱动的智能材料进行4D打印成型新一代的智能传感器,用于智能软体机器人的各类传感驱动装置,增加装置可靠性并且降小质量,还能根据外界环境做出自我调整<sup>[4-10]</sup>。

4D打印技术为高端装备的设计与制造带来了革命性的创新,然而,对于金属材料的4D打印技术,仍然处于摸索阶段。选区激光熔化技术(Selective laser melting, SLM)是金属增材制造技术的重要手段之一,研究SLM成型具有感知外界环境能力智能材料对金属材料的4D打印技术具有重要意义。形状记忆合金因其高的作功能量密度、快的响应速率、回复应变量大以及能够随外界温度变化发生形状改变成为人们的重点研究对象。以NiTi基形状记忆合金为例,国外SAEDI等<sup>[10]</sup>系统研究了SLM成型富Ni的NiTi基形状记忆合金打印参数对合金微观结构以及回复性能的影响,国内GU等<sup>[11]</sup>开展SLM成型NiTi基形状记忆合金的数值模拟研究,并打印了相变温度 $A_s$ 在室温以上的形状记忆合金,福建物质结构研究所YANG等<sup>[12]</sup>研究了SLM成型过程中激光能量对合金相变温度的影响。

SLM技术作为一种粉末床成型技术,通过将粉末铺到粉末床上逐层选区熔化成型,粉末的性能如流动性、氧含量、球形度等极大的影响铺粉过程和

打印零件的最终性能。虽然,目前已有报道粉末气雾化工艺对NiTi合金粉末性能的影响研究,但不同气雾化工艺制备的NiTi合金粉末SLM成型过程中的成型性能及稳定性能方面的研究却很少,研究不同气雾化工艺制备的NiTi合金粉末在SLM成型过程中的成型性及稳定性对于开发适用于SLM成型的专用NiTi合金粉末具有重要意义。本文利用不同的雾化制粉工艺制备多批次的NiTi合金粉末,并利用选区激光熔化技术分次成型这些粉末,综合分析制粉工艺对SLM专用NiTi合金粉末氧含量、流动性、球形度等打印性能的影响,对比分析不同制粉工艺对于打印样品组织结构的影响规律。

## 1 试验部分

### 1.1 NiTi合金粉末制备

试验材料为99.5%的工业纯Ti、Ni,按照56%Ni质量分数进行配料,利用氧化钙坩埚进行预合金化熔炼去杂,制备成 $\phi 45\text{ mm}\times 600\text{ mm}$ 的圆棒用于气雾化制粉。为了研究气雾化制粉工艺对TiNi形状记忆合金粉末的影响,本试验分别采用真空惰性气体雾化技术(Vacuum inert gas atomization technology, VIGA)和无坩埚感应熔化技术(Innocent induction melting technology, EIGA)对预合金化熔锭进行雾化制粉。

### 1.2 粉末性能表征

#### (1) 元素含量。

采用化学法测定不同雾化工艺制备的NiTi形状记忆合金中主要元素的测量,并利用荧光光谱分析(ICP)测定不同粉末中的微量元素变化,并对所有粉末进行氮氧含量进行检测分析。

#### (2) 流动性及球形度。

利用扫描电镜对粉末形貌进行观测,对粉末球形度进行统计分析,并将粉末放入标准漏斗进行流动性测量。

### 1.3 粉体打印性能及打印样品检测

打印设备采用华曙高科自主研发的FS271MSLM成型设备,所有对比试验均采用相同的参数进行样品成型,并对样品的形貌及微观结构进行观测,分析不同粉末制备工艺对于SLM成型的NiTi形状记忆合金的影响。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 粉体元素含量

表1给出了不同雾化工艺制备NiTi形状记忆合

金粉末的主要元素含量,可以看出,Ni元素不管在什么情况下都有较大的蒸发,从而导致其质量分数下降,而Al、Si作为杂质元素在制粉过程中进入该粉末中,其中,VIGA制备的粉末具有较高的杂质含量,Fe元素的情况则比较反常地出现下降。根据图1所示的各元素饱和蒸气压随温度的变化曲线,可以看出,Ni元素的饱和蒸气压的对数在1 000 K时急剧上升,说明此时Ni元素的饱和蒸气压开始上升,而在真空熔炼雾化制粉过程中,NiTi完全熔化的温度在1 700 K以上(采用无坩埚感应熔化瞬时温度会更高)<sup>[13]</sup>,而此时真空熔炼系统的真空度约为 $10^{-3}$  Pa,Ni有向真空系统中挥发动力,所以会出现制备的粉末Ni含量比熔锭低以及熔锭的Ni含量会

比配比含量低的现象,由此也可以理解采用EIGA制备的粉末Ni损失量少于VIGA制备的粉末的原因,因为采用EIGA制备NiTi粉末,感应线圈通过加热局部区域使其熔化制备粉末,熔体在真空中暴露时间较短,蒸发量少,而采用有坩埚的VIGA技术进行制粉,在熔锭熔化过程以及保温过程中,极大的增加的熔体在真空系统中的暴露时间,Ni元素大量挥发,从而导致合金中Ni含量大量损失。这对于制备形状记忆合金粉末具有重要影响,因为NiTi形状记忆合金 $\beta$ 相区间窄小,而相变温度区域较宽,Ni含量出现0.1%的变化都会使打印样品的相变温度出现几摄氏度甚至几十摄氏度的变化,还有可能导致完全失去形状记忆效应<sup>[14]</sup>。

表 1 不同雾化工艺制备粉末成分表

	质量分数(%)								
	Ni	Al	Ca	Fe	Si	Co	N	O	Ti
熔锭	55.5	0.001	0.001	0.048	0.001	0.048	—	—	余量
VIGA	53.6	0.110	0.001	0.031	0.070	0.053	0.019 0	0.268 9	余量
EIGA	54.5	0.028	0.001	0.013	0.047	0.055	0.006 5	0.053 8	余量

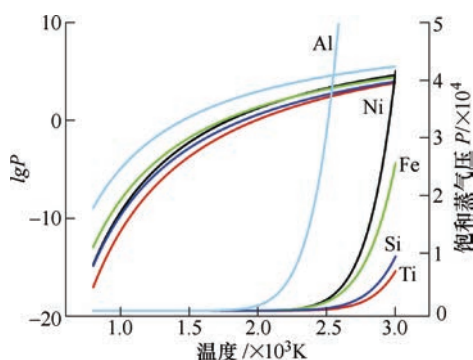


图 1 各元素饱和蒸气压随温度变化曲线

对于杂质元素的增加,主要有两个原因,一个是熔体与坩埚介质发生夺氧反应导致杂质含量增加,如式(1)、(2)所示。另一个是由于NiTi合金熔体粘度大,熔体对杂质元素及其氧化物的吸附作用导致杂质元素增加,特别对于一些密度较小的金属氧化物<sup>[15]</sup>。然而,本试验采用氧化钙坩埚制备合金粉末,由于Ca、Al氧化物的氧分压都较Ti氧化物的氧分压低,故发生如式(1)所示的金属置换反应可以忽略不计。其主要影响因素为熔体吸附轻合金元素氧化物导致杂质元素含量增加,这也很好的解释了无论是采用有坩埚还是无坩埚制备NiTi合金粉末都会导致合金杂质含量增加的原因,进一步地,由于VIGA制备合金粉末采用了坩埚,增加了合金与杂质元素及其氧化物接触的机会,使得VIGA制备的合金粉末杂质含量较EIGA高。



## 2.2 粉末形貌及性能分析

表2给出了两种工艺制备的粉末常见的粉体物理性能参数,两种粉末的球形度都在95%以上,粉体平均粒径接近且VIGA制备的粉体平均粒径略小,但采用VIGA制备的粉体流动性非常差,而EIGA制备的粉末流动性较好。粉体流动性作为SLM成型粉体的关键因素,直接影响粉体是否能成型<sup>[16]</sup>,为了研究其流动性差的原因,利用扫描电镜对粉体进行分析。图2a、2b分别显示了VIGA和EIGA两种工艺制备的NiTi合金粉末,采用VIGA制备的粉末球形度高,大球附近往往出现卫星粉,粒径分布图可以看出采用VIGA工艺制备的粉末 $D_v(10, 50, 90)$ 分别为9.37  $\mu\text{m}$ 、26.7  $\mu\text{m}$ 、69.9  $\mu\text{m}$ ,积分统计曲线相对斜率较大;而采用EIGA制备的粉末粒度分布均匀,粉体的 $D_v(10, 50, 90)$ 分别为13.7  $\mu\text{m}$ 、33.8  $\mu\text{m}$ 、63.9  $\mu\text{m}$ ,可以看出,不论是哪种制备工艺,气雾化工艺制备的粉末的球形度都非常高,但采用VIGA制备的TiNi合金粉末粒度分布不均匀,粉末集中分布在细粉侧,导致粉末的平均粒径较EIGA的小,由于采用VIGA制备的粉末细粉较多,在大颗粒附近往往出现较多的卫星粉,这些卫星粉极大的恶化了粉末的流动性,导致粉末在打印过程中铺粉困难。

图2c显示了VIGA粉末各元素的分布情况,可以看出,在粉末表面,粉体的氮、氧含量非常高,这是由于粉末与空气的接触生成Ti的氮、氧化物的缘故,且由于Ti的氧化膜在粉体表面阻止了反应的



进一步进行,使得粉体表面的氧氮含量高于粉末平均氧氮含量。但是相对于 EIGA 制备的粉末, VIGA 制备的粉末具有较高的氧含量和氮含量(表 1),而且随着粉末放置时间的增加,这种现象更加明显。通过对比分析图 2c 和 2d,可以看出,图 2c 中粉末颗粒之间接触面有富氧富氮的现象,且 Ni、Ti 元素在粉体间的界面处已经看不出界面,说明此处已经发生氧化反应,使颗粒之间的物理吸附转为化学吸附,小颗粒比表面积发达,表面能高,极易与氧气反应,当与大颗粒接触时,两者界面交界处与氧气反应生成的氧化物使其由物理结合转化为更为牢固的化学

结合<sup>[15]</sup>,而这样的化学结合对粉末性能带来了极大的恶化,其中最显著的就是间接破坏粉末球形度,使得粉末流动性急剧变差,而另一个则是氧含量的急剧升高,这就是 VIGA 制备的 NiTi 粉末流动性差、氧含量高的主要原因。

表 2 不同工艺粉体物理性能

工艺	物理性能		
	球形度(%)	平均粒度/ $\mu\text{m}$	流动性
VIGA	$\geq 95$	26.7	200 s/50 g
EIGA	$\geq 95$	33.8	30 s/50 g

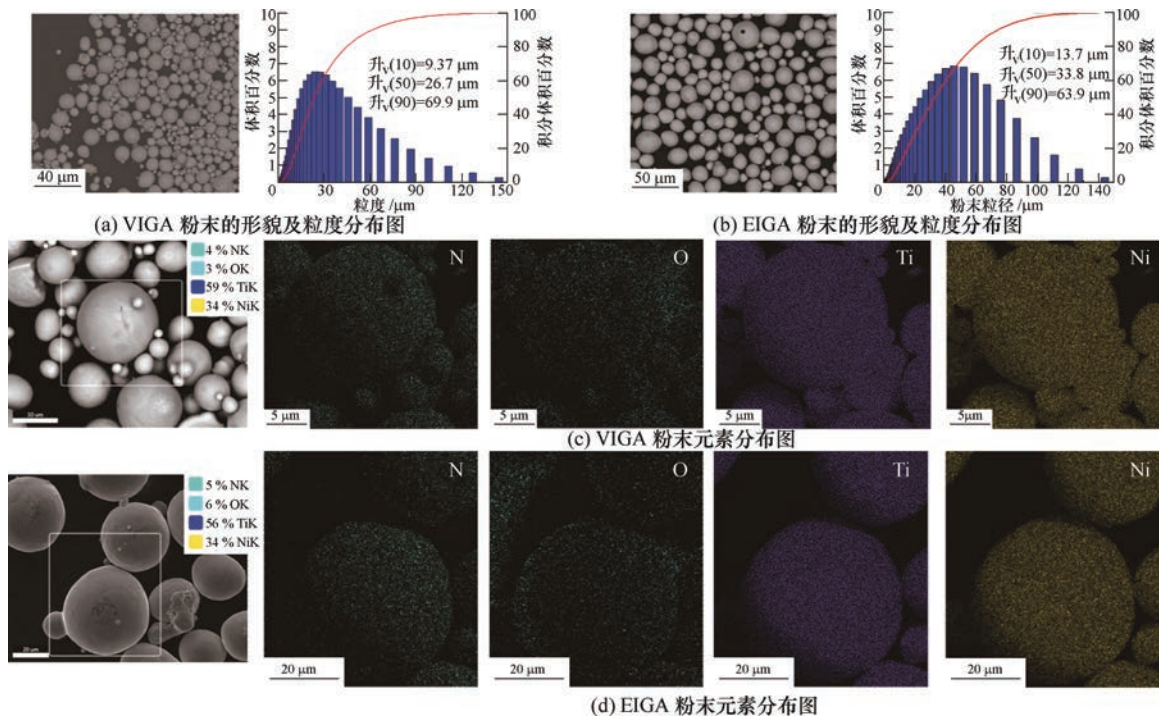


图 2 粉末形貌、粒度分布及元素分布图

### 2.3 粉末的打印性能

粉体成型是 SLM 技术最关键的部分,直接决定样品的最终性能。图 3 展示了在相同的成型条件下,不同工艺制备粉末所打印的样品的形貌图,其中,图 3a 是利用 EIGA 粉末所打印的样品,图 3b 是利用 VIGA 粉末打印的样品,可以看出,利用 VIGA

制备的粉末打印性能较差,打印的样品表面毛刺较多、开裂,而利用 EIGA 制备的粉末成型性能较好,样品不开裂,表面光洁度高。分别对两种粉末的样品扫描道形貌对比分析,图 4 显示了利用 VIGA 粉末打印的样品扫描道粗糙,可看到大量的球化现象,而利用 EIGA 粉所打印的样品扫描道整洁平整,这也解释了 EIGA 粉打印的样品比 VIGA 粉所打印的样品光洁度和平整度都要高的原因,进一步地,可以看到,对于打印 EIGA 不能成型的参数的表面形貌也出现了表面不平整的现象,导致了铺粉困难而难以成行,由此,可以将打印过程中由于铺粉困难而难以成型的原因分为两类:一类是由于粉末流动性差导致铺粉困难从而难以成型,如图 4c、4d 所示,另一类是由于不合适的打印参数导致金属熔体紊乱流动起伏形成的样品不平在打印过程中累加之后导致铺粉难以进行从而难以成型,如图 4b 所示。需要指出的是,尽管前

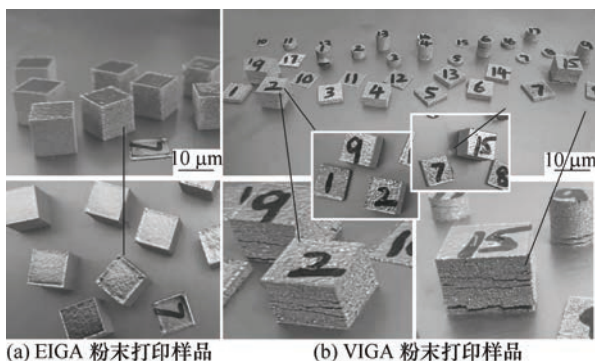


图 3 不同粉末打印样品形貌

者对于打印成型的影响较大,但是对于 NiTi 这样熔体粘性较大的合金,后者对于成型性的影响仍然巨大。除此之外, N、O 含量的增加,急剧恶化了粉体的打印性能,在打印过程中形成球化现象,导致铺粉困难<sup>[17]</sup>,而 O 含量的增加还会使 NiTi 合金机械性能恶化,使其变脆<sup>[18]</sup>,出现如图 4d 所示的裂纹。

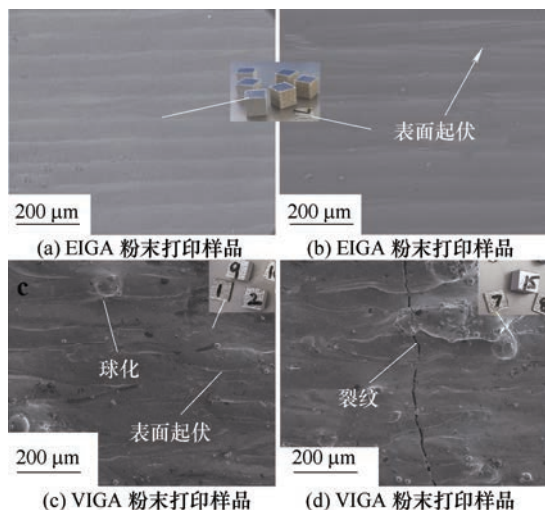


图 4 相同参数下不同雾化工艺制备的粉末打印样品扫描道形貌

## 2.4 打印样品的结构和性能

图 5 显示了 EIGA 制备的粉末打印薄片的超弹性能,经过多次的折叠变形,均能完全回复,回复率可达 100%,图 6 显示了 VIGA 制备粉末打印样品的表面形貌,可看出,在样品表面出现大量的马氏体浮凸,说明样品的相转变温度已经高于 EIGA 制备粉末打印出来的样品的相转变温度。这也符合前述所说的 VIGA 制备粉末导致大量的 Ni 元素蒸发,升高了合金的相转变温度。

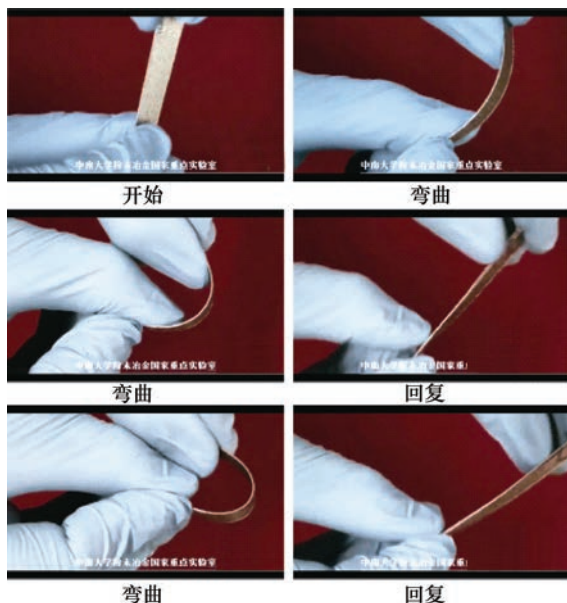


图 5 EIGA 粉末打印的超弹合金片

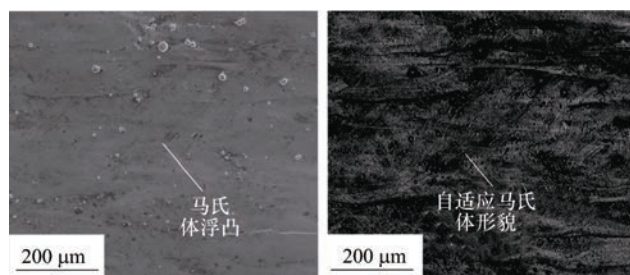


图 6 VIGA 粉末打印的样品表面形貌

## 3 结论

(1) Ni 元素的饱和蒸气压在 NiTi 合金熔点附近急剧增加,导致雾化制粉过程中 Ni 元素的损失,而由于 VIGA 技术熔体在真空中暴露时间长, Ni 元素较 EIGA 技术挥发严重。而由于 NiTi 合金熔体粘度较大,杂质元素及其氧化物易被熔体吸附从而使合金粉末夹杂,导致合金粉末性能恶化,对于采用坩埚熔炼的 VIGA 技术,由于坩埚的存在使得其杂质元素含量高于 EIGA 技术制备的 NiTi 合金粉末。

(2) 采用 VIGA 制备的 NiTi 合金粉末粒度分布偏向细粉侧,使得粉末易形成卫星粉,恶化了粉末的流动性,且卫星粉界面处极易与氧反应,进一步使粉末氧含量增加,粉末流动性变差,而 EIGA 制备的粉末粒度分布较均匀,流动性较好。

(3) 采用 VIGA 制备的粉末进行打印,由于粉末流动性差,氧含量高,导致粉末难以成型,且以形成裂纹,而 EIGA 粉末流动性好,相同参数下打印的样品表面光洁度也较 VIGA 制备的粉末打印的样品表面高,样品不开裂。但是由于 NiTi 熔体粘性大,合适的打印参数对于成型 NiTi 合金非常重要。

(4) 由于 NiTi 合金气雾化制粉过程中 Ni 元素极易蒸发,不同的雾化工艺制备的粉末进行 SLM 成型后的样品可能具有完全不同的性质,控制 Ni 元素的挥发或者补偿 Ni 元素的增发量对于制备 NiTi 合金粉末至关重要。

## 参 考 文 献

- [1] TIBBITS S. The emergence of "4D printing" [C/OL]. [2013-02]. [http://ted.com/talks/skylar\\_tibbits\\_the\\_emergence\\_of\\_4d\\_printing](http://ted.com/talks/skylar_tibbits_the_emergence_of_4d_printing).
- [2] RASTOGI P, KANDASUBRAMANIAN B. Breakthrough in the printing tactics for stimuli-responsive materials: 4D printing[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 264-304.
- [3] MOMENI F, SEYED M H N S, LIU X, et al. A review of 4D printing[J]. Materials & Design, 2017, 122: 42-79.

- [4] GLADMAN A S, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. *Nature Materials*, 2016, 15: 413-418.
- [5] ZAREK M, LAYANI M, COOPERSTEIN I, et al. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4449-4454.
- [6] KIRILLOVA A, MAXSON R, STOYCHEV G, et al. 4D biofabrication using shape-morphing hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1703443.
- [7] YANG H, LEOW W R, WANG T, et al. 3D Printed photoresponsive devices based on shape memory composites[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1701627.
- [8] TRUBY R L, LEWIS J A. Printing soft matter in three dimensions[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 371-378.
- [9] CHEN X, LIU X, OUYANG M, et al. Multi-metal 4D printing with a desktop electrochemical 3D printer[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1917-1928.
- [10] SAEDI S, SHAYESTEH M N, AMERINATANZI A, et al. On the effects of selective laser melting process parameters on microstructure and thermomechanical response of Ni-rich NiTi[J]. *Acta Materialia*, 2018, 144: 552-560.
- [11] GU D, HE B. Finite element simulation and experimental investigation of residual stresses in selective laser melted Ti-Ni shape memory alloy[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 117: 221-232.
- [12] 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: 100305.
- [13] 杨启云, 吴文恒, 张亮, 等. EIGA 雾化法制备 3D 打印用 Ti6Al4V 合金粉末[J]. *粉末冶金工业*, 2018, 28(3): 8-12.
- YANG Qiyun, WU Wenheng, ZHANG Liang, et al. Ti6Al4V alloy powder prepared by electro de induction-melting inert gas atomization for 3D printing[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2018, 28(3): 8-12.
- [14] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空熔炼[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- DAI Yongnian, YANG Bin. Vacuum melting of nonferrous metal materials[M]. Beijing: China Machine Press, 2000.
- [15] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- HUANG Peiyun. Principles of powder metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
- [16] 魏明炜, 陈岁元, 郭快快, 等. EIGA 制备激光 3D 打印用 TA15 钛合金粉末[J]. *材料导报*, 2017, 31(6): 64-78
- WEI Mingwei, CHEN Suiyuan, GUO Kuaikuai, et al. Preparation of TA15 Titanium alloy powder by EIGA for laser 3D printing[J]. *Material Review*, 2017, 31(6): 64-78.
- [17] LI R, LIU J, SHI Y, et al. Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2012, 59(9-12): 1025-1035.
- [18] 舟久保, 熙康. 形状记忆合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- ZHOU Jiubao, XI Kang. Shape memory alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 1992.
- 
- 作者简介: 郑聃, 男, 1993 年出生。主要研究方向为 4D 打印形状记忆合金。  
E-mail: csuzhd@csu.edu.cn
- 李瑞迪(通信作者), 男, 1983 年出生, 博士, 副教授, 博士研究生导师。主要研究方向为 3D 打印粉末设计、制备与应用。  
E-mail: liruidi@126.com