

# Cu-Al-Ni-Ti 合金激光选区成形工艺及其力学性能

田健, 魏青松\*, 朱文志\*\*, 党明珠, 文世峰

华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

**摘要** 基于激光选区熔化(SLM)工艺制备了一种具有高致密度、高强度和高硬度的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 形状记忆合金试样。对试样的微观组织进行分析表征,并研究了其在室温和 300 °C 下的拉伸性能。结果表明:当激光能量密度约为  $110 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$  时,试样的相对密度最大,超过 99.5%;试样微观组织中平行延伸的板条状马氏体横跨熔道生长,晶粒平均尺寸约为  $43 \mu\text{m}$ ,与铸造试样相比,晶粒得到明显细化;试样在常温下的抗拉强度为  $(541 \pm 26) \text{ MPa}$ ,断后伸长率为  $(7.63 \pm 0.39)\%$ ;在 300 °C 下的抗拉强度提高至  $(611 \pm 9) \text{ MPa}$ ,断后伸长率提高至  $(10.78 \pm 1.87)\%$ ,该合金在高温领域具有一定的应用潜力。

**关键词** 材料;铜基形状记忆合金;激光选区熔化;工艺优化;显微组织;力学性能

中图分类号 TG146.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0302001

## Selective Laser Melting Process and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni-Ti Alloy

Tian Jian, Wei Qingsong\*, Zhu Wenzhi\*\*, Dang Mingzhu, Wen Shifeng

State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

**Abstract** Copper-based shape memory alloys Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti with high relative density, high strength and high hardness are fabricated by selective laser melting (SLM). The microstructures are characterized and the tensile properties at room temperature and 300 °C are evaluated, respectively. The results show that the maximum relative density of 99.5% is obtained when the laser input energy is  $110 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ . The lath martensite extending in parallel in the microstructure of the sample grows across the melting tracks and the average grain size is about  $43 \mu\text{m}$ . The grain size of the SLM-fabricated sample is smaller than that of the casting sample. The average tensile strength and percentage elongation after fracture of the SLM-fabricated sample are  $(541 \pm 26) \text{ MPa}$  and  $(7.63 \pm 0.39)\%$  at room temperature, respectively, and the tensile strength is increased to  $(611 \pm 9) \text{ MPa}$  at 300 °C, and the percentage elongation after fracture is increased to  $(10.78 \pm 1.87)\%$ . The SLM-fabricated alloy shows a good application potential in the high temperature fields.

**Key words** materials; copper-based shape memory alloy; selective laser melting; process optimization; microstructure; mechanical properties

**OCIS codes** 160.3900; 140.3390; 350.3390

## 1 引 言

形状记忆合金(SMA)的比强度高,具有优异的耐腐蚀性能以及良好的耐磨性和抗疲劳性,还具有超弹性、形状记忆效应、生物相容性等特殊性能<sup>[1]</sup>。其中,Ni-Ti 形状记忆合金和 Cu 基形状记忆合金是两种使用最为广泛的形状记忆合金<sup>[2]</sup>。Ni-Ti 形状

记忆合金比 Cu 基形状记忆合金具有更好的形状记忆性和超弹性<sup>[3-5]</sup>,但其相变温度低,只能在低于 100 °C 的工作温度下使用<sup>[6]</sup>,而且 Ni-Ti 形状记忆合金是金属间化合物,可加工性较差<sup>[7-9]</sup>。Cu 基形状记忆合金的相变温度较高,并且具有超弹性、双向记忆性能以及高阻尼性<sup>[10]</sup>,可以作为高温下应用(如热致动器、热传感器)的优选材料,最高使用温度

收稿日期: 2018-09-29; 修回日期: 2018-10-24; 录用日期: 2018-11-20

基金项目: 武汉市应用基础前沿项目(2018010401011281)、国家自然科学基金青年基金(51701078)、中国博士后基金面上项目(2018M632846)、湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2016053)

\* E-mail: wqs\_xn@163.com; \*\* E-mail: start919@126.com

可达 240 °C<sup>[11]</sup>。此外,Cu 基形状记忆合金良好的可加工性为复杂形状零件的制造提供了可行性<sup>[6]</sup>。Cu 基形状记忆合金主要分为 Cu-Al-Ni 和 Cu-Zn-Al 两个系列,其马氏体相变温度可以在很大范围内调整<sup>[12-13]</sup>。Cu 基形状记忆合金的相变温度对组成的变化比较敏感<sup>[3]</sup>,因此可以通过调整合金中元素的比例来满足不同应用环境中的各种温度要求。相比较而言,Cu-Al-Ni 合金比 Cu-Zn-Al 合金具有更高的马氏体相变温度<sup>[14]</sup>。Sugimoto 等<sup>[15]</sup>开发了一种 Cu-Al-Ni-Mn 合金,其在高于 100 °C 的温度下具有良好的热力学稳定性和抗老化性能,显示出良好的高温应用能力。然而,Cu-Al-Ni 合金本身的脆性使其在加工过程中容易发生晶间开裂<sup>[16]</sup>。目前,细化晶粒是改善 Cu 基形状记忆合金脆性和提高其力学性能的主要途径。研究人员发现,添加 B、V 和 Ce 元素可以使 Cu-Al-Ni 合金和 Cu-Zn-Al 合金的晶粒得以细化<sup>[17-19]</sup>,添加 Ti 和 Zr 元素可以使 Cu-Al-Ni 合金的晶粒得以细化<sup>[20-21]</sup>。此外,快速凝固的方法,如熔体纺丝<sup>[22]</sup>、熔体提取<sup>[23]</sup>、喷射成形<sup>[24]</sup>及选区激光熔化<sup>[25]</sup>,可以提高 Cu-Al-Ni 合金的性能。

激光选区熔化(SLM)是一种增材制造(AM)技术,它通过逐层熔化粉床中特定区域的粉末来整体制造零件<sup>[26]</sup>。在 SLM 加工过程中,冷却速率可达  $2.13 \times 10^6 \sim 2.97 \times 10^6$  °C·s<sup>-1</sup><sup>[27]</sup>,可以获得粒径约为 1 μm 的细小晶粒,试样的力学性能可与锻件相当<sup>[26]</sup>。目前,形状记忆合金的 SLM 成形研究主要集中在 Ni-Ti 合金<sup>[28-31]</sup>上,Cu 基形状记忆合金的 SLM 成形研究还鲜有报道。Gustmann 等<sup>[32-33]</sup>研究了 SLM 工艺参数对 Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn 合金显微组织和力学性能的影响,获得了近全致密的试

样,该试样在室温下的抗拉强度为(620±50) MPa,断后伸长率为(8.2±0.9)% ,维氏硬度为(245±20) HV。可见,Cu 基形状记忆合金的力学性能仍有待提高。

根据 Cu-Al-Ni 三元合金相图可知,本课题组初步设计了 Cu 基形状记忆合金 Cu-13.5Al-4Ni,然后向该合金中添加质量分数为 0.5% 的 Ti,以细化晶粒,提高合金的力学性能<sup>[20]</sup>。在此基础上研究 SLM 成形工艺,分析 SLM 成形合金的相组成、微观组织以及常温和高温下的力学性能,并与传统铸造试样的性能进行对比。

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料及设备

实验材料为气雾化制备的 Cu-Al-Ni-Ti 球形粉末,该粉末材料由中南大学粉末冶金研究院提供,其化学组分见表 1。通过美国 AccPyc 公司的 1330 型全自动真密度分析仪测定合金粉末的真实密度为  $7.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。图 1(a)、(b)所示为粉末的微观形貌,其形貌呈球形或近球形,表面光滑且流动性好。图 2 所示为粉末的粒径分布,其粒径呈正态分布。 $F_{10}$ 表示粒径不超过 19.8 μm 的粉末的体积分数为 10%, $F_{90}$ 表示粒径不超过 46.7 μm 的粉末的体积分数为 90%,粉末的平均粒径为 30.5 μm,符合 SLM 成形对粉末粒径的要求。

表 1 Cu-Al-Ni-Ti 球形粉末的化学成分  
Table 1 Chemical composition of Cu-Al-Ni-Ti spherical powders

Element	Al	Ni	Ti	Others	Cu
Mass fraction /%	13.5	4	0.5	<0.1	>81.9

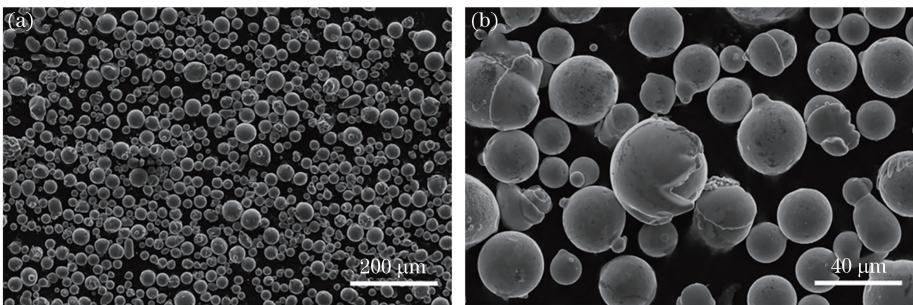


图 1 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金粉末。(a)粉末的微观形貌;(b)颗粒的表面形貌

Fig. 1 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy powders. (a) Microscopic morphology of powders; (b) surface morphology of particles

实验设备为德国 Solution 公司的 SLM125 型快速成形系统,成形工作台面的尺寸为 125 mm×125 mm×200 mm,最大输出功率为 400 W,最大扫描速率可达  $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验方法包括单道扫描、单

层制造和多层制造。单道扫描实验主要用来优化成形工艺参数,确定单道成形工艺窗口,研究工艺参数对熔化道宽度的影响规律。在单道扫描的基础上进行单层制造,确定合适的扫描间距。选用合适的工

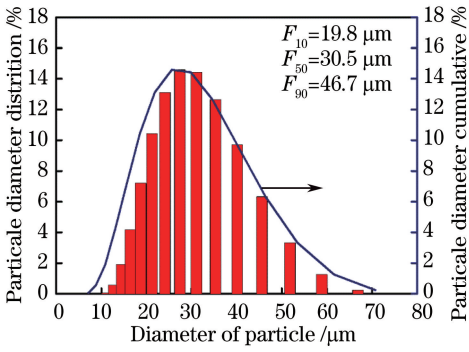


图2 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti合金粉末的粒径分布  
Fig. 2 Size distribution of Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy powders

艺参数进行多层制造。

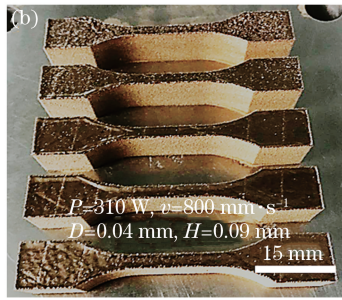
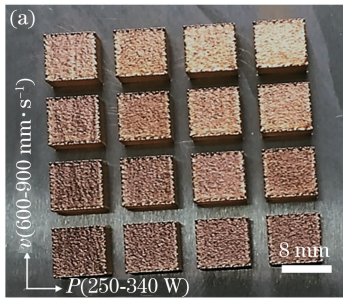


图3 SLM制备的Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti合金试样。(a)块体试样；(b)拉伸试样

Fig. 3 Samples of Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy repaired by SLM. (a) Cube samples; (b) tensile samples

采用阿基米德法排水法测量块体试样的体积密度；利用日本岛津公司的XRD-7000S型X射线衍射仪进行物相分析，采用Cu靶，角度为 $0^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ；成形块体试样用美国Buehler公司的Ecomet300/Automet 300型自动研磨抛光机粗磨、精磨和抛光后，再用体积分数为50%的 $\text{HNO}_3$ 溶液进行腐蚀，腐蚀时间约为10 s；采用基恩士KEYENCE公司的VHX-1000C型光学显微镜和日本电子株式会社的JSM-7600F型场发射扫描电子显微镜观察试样的微观结构；采用美国威尔逊公司的430SVD型数显维氏硬度计测试试样的硬度，加载砝码的质量为5 kg，保压时间为30 s，每个试样表面选择5个点进行测量，然后求平均值；在室温和 $300^{\circ}\text{C}$ 下用日本岛津公司的AG-100KN型力学试验机进行拉伸实验，以 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的拉伸速度和恒定载荷进行测试，通过激光引伸计记录应变；采用日本电子株式会社的JSM-7600F型场发射扫描电子显微镜观察拉伸断口的形貌。

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 工艺优化

为了优化SLM成形的工艺参数，采用不同的

#### 2.2 实验方法

SLM成形实验选择激光功率和扫描速率作为优化的实验参数。由于粉末的平均粒径为 $30.5\ \mu\text{m}$ ，铺粉层厚要略微大于粉末的平均粒径，选择固定的层厚(0.04 mm)和扫描间距(0.09 mm)以及变化的激光功率、扫描速率作为实验参数。为了减小SLM期间的残余热应力，设置两个连续层间的扫描方向旋转 $67^{\circ}$ ，加工前将基材预热至 $200^{\circ}\text{C}$ 。图3(a)所示为在各加工参数下由SLM制造的Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti合金立方体，尺寸为 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ；图3(b)所示在优化的工艺参数(功率 $P$ 为310 W，扫描速率 $v$ 为 $800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，层厚 $D$ 为0.04 mm，扫描间距 $H$ 为0.09 mm)下制备的拉伸试样。

激光功率和扫描速率组合进行单道扫描实验，通过观察熔化道的连续性和平展性来缩小激光功率和扫描速率的工艺窗口。图4所示为较为不同工艺参数下连续的熔化道形貌，但是通过超景深光学显微镜观察后发现，这些熔化道并未完全铺展开来，存在较为严重的球化现象。首先，这跟材料本身有关，铜合金的散热速率大，易球化，成形困难<sup>[34]</sup>；其次，在单道单层扫描过程中，熔化道没有被粉末包围，而且与基板直接接触，散热更快，存在较大误差。通过超景深光学显微镜观察后发现，当激光功率为 $250\sim 340\text{ W}$ ，扫描速率为 $600\sim 900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时，熔化道较为连续，宽度较为平稳。

在单层单道面扫描的基础上，设定激光功率分别为250, 280, 310, 340 W，扫描速率分别为600, 700, 800, 900  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，利用SLM工艺成形块体。输入能量密度 $E$ 通常用于评估工艺参数对SLM样品密度的影响，表达式为<sup>[35]</sup>

$$E = \frac{P}{HDv} \quad (1)$$

图5所示为输入能量密度与SLM样品相对密度之间的关系，可见：当输入能量密度为 $77\sim$

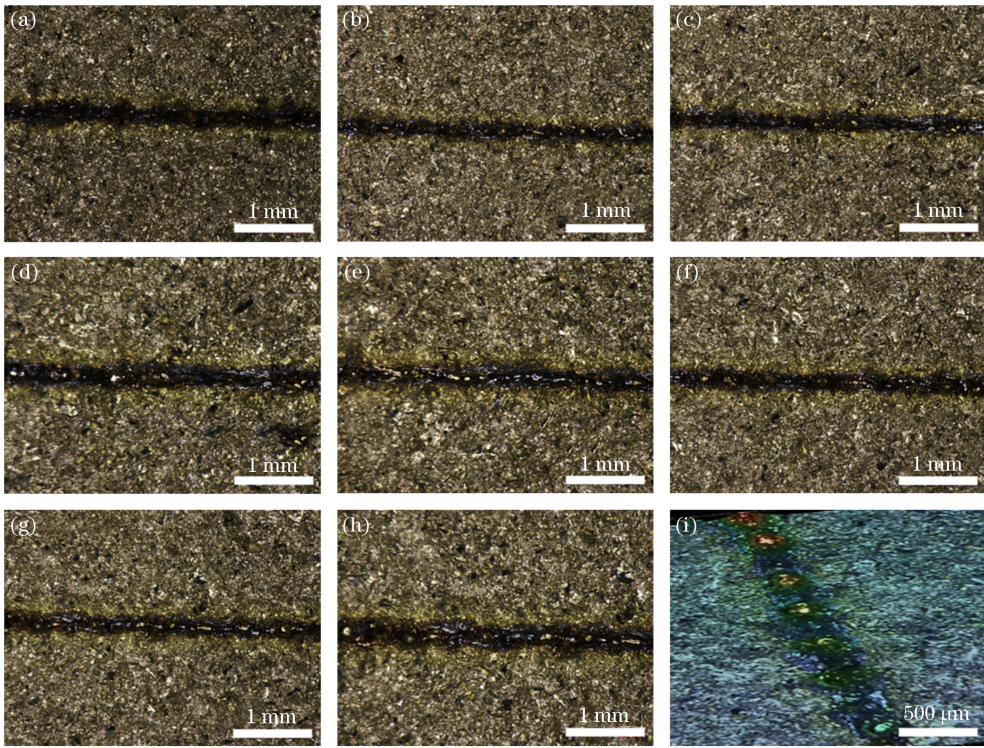


图 4 不同工艺参数下连续的熔化道形貌。(a)  $P=250\text{ W}$ ,  $v=600\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $P=250\text{ W}$ ,  $v=800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)  $P=300\text{ W}$ ,  $v=800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (d)  $P=300\text{ W}$ ,  $v=900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (e)  $P=310\text{ W}$ ,  $v=1000\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (f)  $P=320\text{ W}$ ,  $v=700\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (g)  $P=340\text{ W}$ ,  $v=800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (h)  $P=340\text{ W}$ ,  $v=900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (i)  $P=300\text{ W}$ ,  $v=900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 4 Morphology of continuous melting tracks obtained at different process parameters. (a)  $P=250\text{ W}$ ,  $v=600\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $P=250\text{ W}$ ,  $v=800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)  $P=300\text{ W}$ ,  $v=800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (d)  $P=300\text{ W}$ ,  $v=900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (e)  $P=310\text{ W}$ ,  $v=1000\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (f)  $P=320\text{ W}$ ,  $v=700\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (g)  $P=340\text{ W}$ ,  $v=800\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (h)  $P=340\text{ W}$ ,  $v=900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (i)  $P=300\text{ W}$ ,  $v=900\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

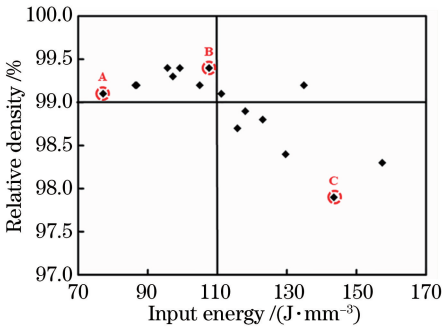


图 5 激光能量密度与相对密度之间的关系

Fig. 5 Relationship between laser energy density and relative density

$110\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时,相对密度大于  $99\%$ ,之后相对密度随着能量密度的增加而略有增加;当输入能量密度超过  $110\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时,相对密度随着能量密度的增加而显著降低。

为了从微观角度揭示激光能量密度与相对密度之间的关系,选取了 3 个能量密度下制备的样品 A、B、C,采用光学显微镜(OM)观察样品的内部形貌,

结果如图 6 所示。当输入能量密度较低 ( $77\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ )时,由于粉末未完全熔化,故而形成了不连续的熔化轨道,同时,产生了不规则的熔池边界,甚至熔化道之间没有熔合重叠,如图 6(a)所示。可见,由于熔体不足,产生了不规则的微孔,所以样品的密度降低。随着输入能量密度增加到  $107\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,熔化道变得连续,彼此重叠得更加充分,在重叠的边界上没有发现孔隙,如图 6(b)所示。在高能量密度 ( $147\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ )下制备的块体试样具有几乎线性的重叠边界,同时,试样内部有较大的裂纹产生,裂纹从熔化道中间产生并向四周扩展,如图 6(c)所示,这是由于激光能量密度过大,导致熔池在冷却过程中的残余应力过大,超过了材料的屈服极限,使得裂纹从熔池内部产生。当激光能量密度过高后,熔池因温度过高而沸腾,飞溅出细小颗粒,颗粒凝固后在熔池附近球形化形成微小的金属球,如图 6(d)所示,这属于过烧现象,会导致样品的密度显著下降。可见,当激光能量密度约为  $110\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$  (功率为  $310\text{ W}$ , 扫描速率为

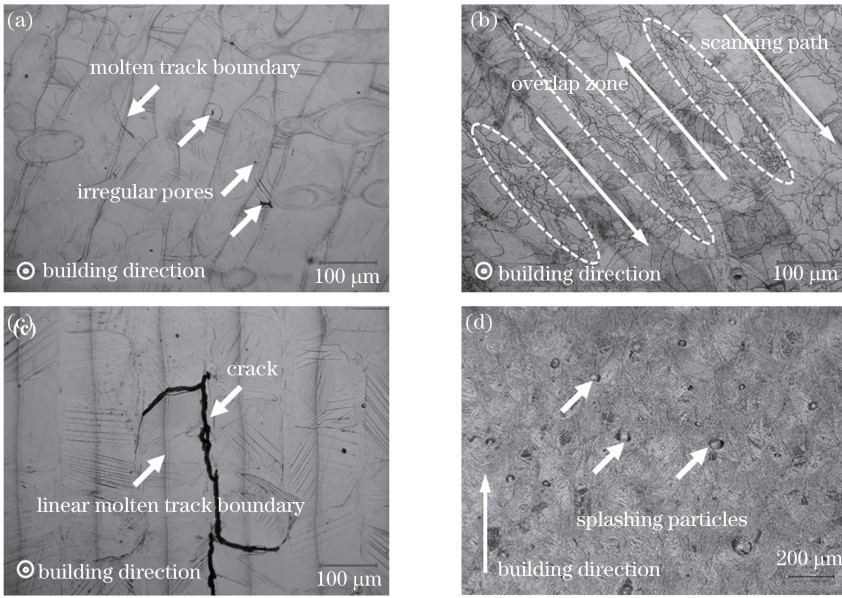


图 6 试样的 OM 形貌。(a) 试样 A 的 X-Y 面 ( $77 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $250 \text{ W}$ ,  $900 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (b) 试样 B 的 X-Y 面 ( $107 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $310 \text{ W}$ ,  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (c) 试样 C 的 X-Y 面 ( $147 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $310 \text{ W}$ ,  $600 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (d) 试样 C 的 X-Z 面 ( $147 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $310 \text{ W}$ ,  $600 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Fig. 6 OM morphology of samples. (a) X-Y surface of sample A ( $77 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $250 \text{ W}$  and  $900 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (b) X-Y surface of sample B ( $107 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $310 \text{ W}$  and  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (c) X-Y surface of sample C ( $147 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $310 \text{ W}$  and  $600 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (d) X-Z surface of sample C ( $147 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ ,  $310 \text{ W}$  and  $600 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , 层厚为  $0.04 \text{ mm}$ , 扫描间距为  $0.09 \text{ mm}$ ) 时, 试样具有最高的密度和最佳的可成形性。

### 3.2 物相分析

图 7(a) 所示为 Cu-Al-Ni 合金在 Ni 质量分数为 4% 时的三元相图, 横坐标为 Al 的质量分数, 纵坐标为温度, 红色箭头表示 Cu-13.5Al-4Ni 的凝固路径和相变。通过相图分析可知, Cu-13.5Al-4Ni 合金的理论凝固路径为:  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \text{NiAl} + \gamma_2$ 。

这表明, Cu-13.5Al-4Ni 合金在室温下由  $\alpha$ 、AlNi 和  $\gamma_2$  相组成, 其中  $\alpha$  相为 Al 溶于 Cu 中形成的面心立方(FCC)结构固溶体, AlNi 为金属间化合物,  $\gamma_2$  是以电子化合物为基的固溶体<sup>[7]</sup>。图 7(b) 所示为 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 块体试样的 X 射线衍射图, 其中  $2\theta$  为 X 射线扫描的角度, 通过分析发现试样中仅存在  $\beta'_1$  相, 这是由于 SLM 成形过程是非平衡凝固的过程, 粉末在激光在扫描过程中瞬

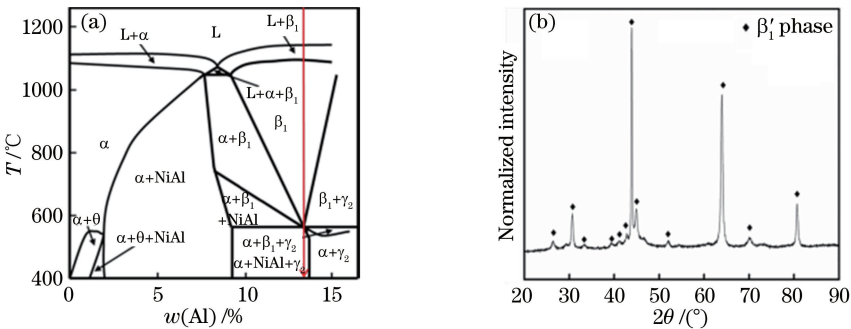


图 7 Cu-Al-Ni 合金的相组成。(a) Cu-Al-Ni 三元相图在 Ni 质量分数为 4% 处的垂直截面 (红色箭头表示 Cu-13.5Al-4Ni 的凝固路径和相变); (b) 当激光功率为  $310 \text{ W}$ , 扫描速率为  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  时, SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 样品的 X 射线衍射图

Fig. 7 Phase composition of Cu-Al-Ni alloys. (a) Vertical cross section of Cu-Al-Ni ternary phase diagram at mass fraction of 4% of Ni (red arrow shows solidification path and phase transition of Cu-13.5Al-4Ni); (b) X-ray diffraction pattern of SLM-fabricated Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti sample (laser power of  $310 \text{ W}$ , scanning speed of  $800 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )

时熔化并快速冷却,  $\beta$  相向  $\alpha$  相和  $\gamma_2$  相的转变过程被抑制。当冷却速率大于  $5 \sim 6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 共析转变就会被抑制<sup>[7]</sup>, 而 SLM 的冷却速率可高达  $2.13 \times 10^6 \sim 2.97 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[27]</sup>。通常, 采用铸造工艺制备 Cu-Al-Ni 系形状记忆合金时需要淬火以完成热弹性马氏体相变, 使得热弹性马氏体 ( $\beta'_1$ ) 在常温下被保留下来。因此, SLM 成形过程的快速凝固能有效改善 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的形状记忆性能。然而, X 射线衍射图中的衍射峰表明, SLM 成形的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金试样中有  $\beta'_1$  相, 这说明 SLM 制备 Cu-13.5Al-4Ni 合金的凝固路径为:  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta'_1$ 。

### 3.3 显微组织分析

图 8 给出了在激光功率为 310 W, 扫描速率为  $800 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 层厚度为 0.04 mm, 扫描间距为 0.09 mm 的工艺参数下, SLM 成形块体试样的微观组织。图 8(a)、(b) 所示为采用扫描电镜 (SEM) 观察到的垂直于成形方向上的晶粒形貌。计算晶粒平均直径<sup>[36]</sup>的表达式为

$$d = \sqrt{\frac{s}{\pi M}}, \quad (2)$$

式中:  $s$  为某个圆的面积;  $M$  为该圆内的有效晶粒数;  $d$  为晶粒的平均直径。计算得到晶粒的平均直径为  $43 \text{ } \mu\text{m}$ , 试样中的晶粒尺寸呈现出“双峰”分布特征, 在熔化道轨道重叠的区域, 等轴晶的平均直径范围为  $10 \sim 30 \text{ } \mu\text{m}$ 。在熔化轨道的中心, 晶粒垂直于扫描方向生长, 晶粒的平均直径为  $30 \sim 80 \text{ } \mu\text{m}$ 。图 8(c) 所示为组织中存在的典型的板条状马氏体, 马氏体在晶粒内部交叉生长, 这与 XRD 的测试结果一致。Saud 等<sup>[37]</sup> 采用传统的铸造方法制备了 Cu-11.9Al-4Ni-0.7Ti 形状记忆合金, 其平均晶粒尺寸为  $400 \text{ } \mu\text{m}$ 。SLM 样品的晶粒尺寸仅为铸造样品的  $1/10$ , 这是 SLM 高的冷却速率和 Ti 元素晶粒细化综合作用的结果。图 8(d) 所示为组织中存在的直径约为  $40 \text{ } \mu\text{m}$  的气孔。这是因为 SLM 成形过程中的凝固速率过快, 导致熔池中的气体来不及溢出, 从而产生了气孔。这些气孔的存在是 SLM 成形试样不能达到完全致密的主要原因之一。

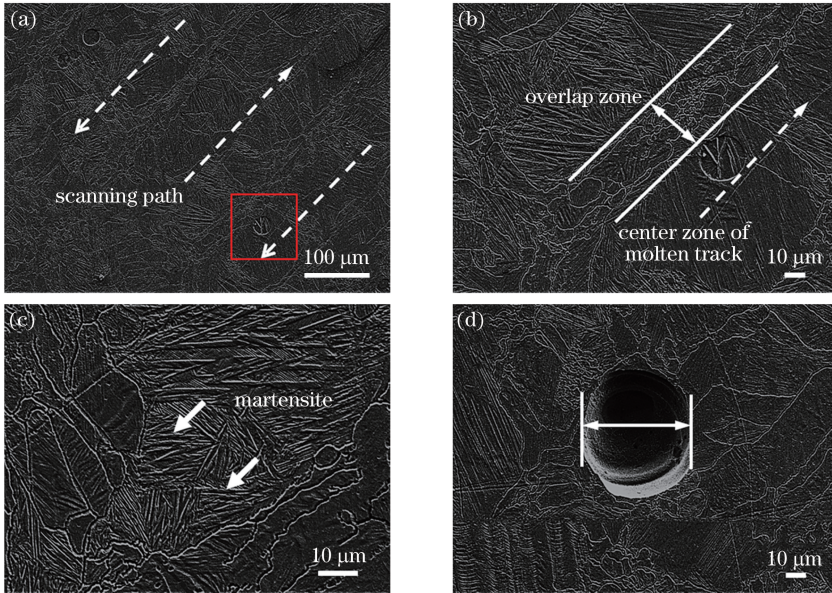


图 8 试样的 SEM 形貌。(a) X-Y 平面的组织; (b) 方形区域的放大; (c) 马氏体; (d) 微孔

Fig. 8 SEM morphology of sample. (a) Microstructure on X-Y plane; (b) enlarged microstructure of square area marked in Fig. 8 (a); (c) martensite; (d) micro pore

### 3.4 硬度分析

图 9 所示为 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金块体试样在不同方向上的硬度值。X-Z 平面上的平均硬度为  $(289.1 \pm 16.9) \text{ HV}$ , 略高于 X-Y 平面上的平均硬度。这是因为 X-Z 面的熔池边界密度略高于 X-Y 面, 但是相组成没有明显差异。da Silva 等<sup>[38]</sup> 用 SLM 成形 Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn 合

金试样, 试样的平均硬度为  $249.3 \text{ HV}$ , 高于传统铸造合金的硬度 ( $20.9 \text{ HV}$ ), 晶粒的平均直径大于  $123 \text{ } \mu\text{m}$ 。与本研究相比, da Silva 成形的样品的硬度值更低, 晶粒的平均直径更大, 为本研究的 3 倍, 这是由于 Ti 元素的晶粒细化效应有助于增大 SLM 成形的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的硬度。此外, SLM 成形过程中的快速凝固抑制了脆性  $\gamma_2$  相的析

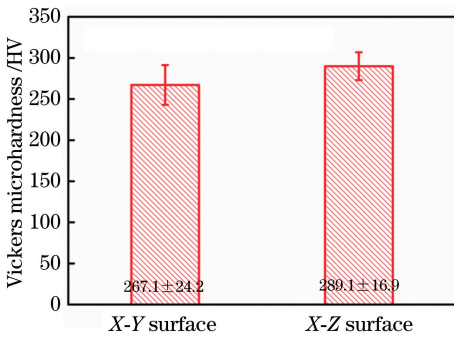


图 9 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的显微硬度

Fig. 9 Microhardness of Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy fabricated by SLM

出,增大了合金的硬度。

### 3.5 常温拉伸性能

图 10 所示为 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金拉伸试样在室温下的应力-应变曲线,可以看到,试样的抗拉强度为  $(541 \pm 26)$  MPa,断后伸长率为  $(7.63 \pm 0.39)\%$ 。与铸态 Cu-11.9Al-4Ni-0.7Ti 形状记忆合金<sup>[37]</sup>相比,SLM 成形合金的抗拉强度降低了 23%,断后伸长率提高了 163%。高的断后伸长率与合金中的细小晶粒及相组成有关,铸态 Cu-11.9Al-4Ni-0.7Ti 合金中晶粒的平均直径约为  $400 \mu\text{m}$ ,比本实验中成形试样的大 9~10 倍。另外,SLM 成形试样中不存在  $\gamma_2$  脆性相,这有利于试样延展性的提高。此外,本实验中成形试样的抗拉强度比铸态 Cu-11.9Al-4Ni-0.7Ti 形状记忆合金低 84 MPa,这可能归因于试样中气孔等缺陷的存在。在拉应力或压应力作用下,应力集中很容易发生在气孔等缺陷位置,这些位置在拉伸过程中优先成为断裂源,导致试样的抗拉强度减小。

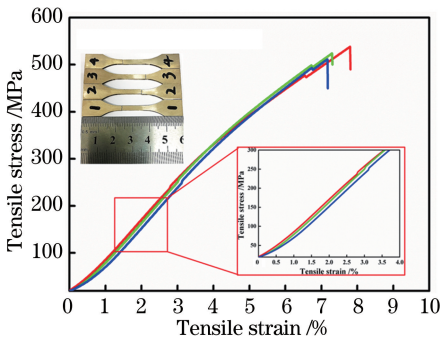


图 10 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金试样在室温下的应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of SLM-fabricated Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy samples at room temperature

图 11 所示为 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金拉伸试样在室温下的断口形貌。图 11(a)所示为低倍断口形貌,可以看到断口边缘没有发生明显的颈缩现象,且断口由许多不规则取向的小刻面组成。在图 11(b)中可以观察到放射状条纹和一些明亮的小面。宏观断口特征表明,拉伸试样没有发生明显的塑性变形,呈脆性断裂。在图 11(c)所示的微观形貌中可以发现许多解理台阶、解理面和河流花样,这表明拉伸试样为解理断裂。在拉伸过程中,由于应力集中,裂纹首先出现在气孔等缺陷处(如图 11(d)所示),之后,裂纹传播互连形成台阶,这些台阶在扩展过程中会合并或消失,最终形成河流状花样。

### 3.6 高温拉伸性能

Cu-Al-Ni 合金主要在  $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  的环境中工作,因此在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以下对 SLM 试样进行高温拉伸实验。图 12 所示为 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金拉伸试样在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下的应力-应变曲线,可以看出,试样的抗拉强度为  $(611 \pm 9)$  MPa,比常温时高出近 70 MPa,而断后伸长率为  $(10.78 \pm 1.87)\%$ ,比常温时高了近 3.15%。比较图 10 和图 12 可以看出,常温和  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下应力-应变曲线的变化趋势明显不同, $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时的拉伸曲线出现了明显的弯曲现象,说明 SLM 成形试样在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  的拉伸过程中不仅发生了弹性变形,而且发生了明显的屈服现象和塑性变形,屈服强度超过 500 MPa。试样在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下的强度和塑性显著增加,变形状态也发生了变化。这是因为 Cu-Al-Ni 合金的相变温度通常在  $-200 \sim 170 \text{ }^\circ\text{C}$  之间<sup>[40-41]</sup>,拉伸试样在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下处于奥氏体状态。当温度高于奥氏体转变终止温度时,在施加的应力下,形状记忆合金发生应力诱发的马氏体转变。形变和相变的相互促进作用提高了样品的强度和可塑性。然而,在该温度范围内发生的应力诱发马氏体转变是完全不稳定的,一旦施加的应力被移除,马氏体就会重新转变为母相。形状记忆合金的这种变形也被称为超弹性<sup>[42]</sup>。

图 13 所示为 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金拉伸试样在高温下 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的断口形貌,可以看到明显的韧性断裂特征,如韧窝。这说明试样在高温下的断裂特征是脆性断裂和韧性断裂的混合断裂形式,这也是合金在高温拉伸过程中发生轻微塑性变形的原因。这表明,SLM 成形的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金在高温下具有良好的力学性能。

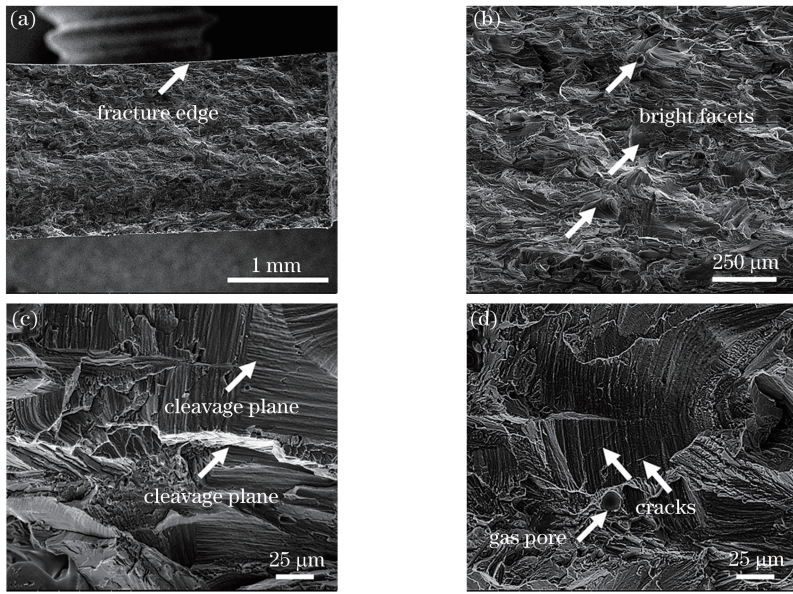


图 11 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的室温拉伸断口形貌。(a)宏观断口；  
(b)微观组织特征；(c)解理特征；(d)气孔和裂纹

Fig. 11 Tensile fracture morphology of SLM-fabricated Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy at room temperature.  
(a) Macro fracture; (b) microstructure characteristics; (c) cleavage feature; (d) gas pore and crack

## 4 结 论

本课题组采用 SLM 技术对 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金进行工艺优化和力学性能研究。利用单道扫描优化了合金的 SLM 成形工艺；对块体试样的物相组成和显微结构进行分析表征，测试其维氏硬度；通过拉伸实验测试试样在室温和高温下的力学性能，得出以下结论：在能量密度为  $110 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ （功率为 310 W，扫描速率为  $800 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，层厚 0.04 mm，扫描间距为 0.09 mm）时成形的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的相对密度最高，为 99.5%。激光能量密度过低会导致粉末不能完全熔化形成连续且搭接良好的熔化道，从而导致试样内部孔隙较多；激光能量过高会导致熔池因温度过高产生飞溅，进

而产生球化现象，导致试样内部存在较多孔隙。SLM 过程中高的冷却速率使得  $\alpha$  相和  $\gamma_2$  相的析出被抑制，仅产生  $\beta'_1$  马氏体相，不需淬火就可以获得热弹性马氏体。细长的带状晶粒横穿熔化轨道生长，大尺寸晶粒位于熔化道的中心，而熔化道重叠区域为细晶区，符合 SLM 成形的特点，晶粒的平均尺寸约为  $43 \mu\text{m}$ ，只有铸造的 1/10，晶粒得到明显细化。由于晶粒细化和脆性  $\gamma_2$  相被抑制，SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金在常温下的硬度 ( $267.1 \sim 289.1 \text{ HV}$ ) 和断后伸长率 ( $7.63 \pm 0.39\%$ ) 高于相应的铸造合金。由于内部孔隙等缺陷的存在，SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的室温抗拉强度为  $(541 \pm 26) \text{ MPa}$ ，略低于铸造合金。合金在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下的抗拉强度为  $(611 \pm 9) \text{ MPa}$ ，断后伸

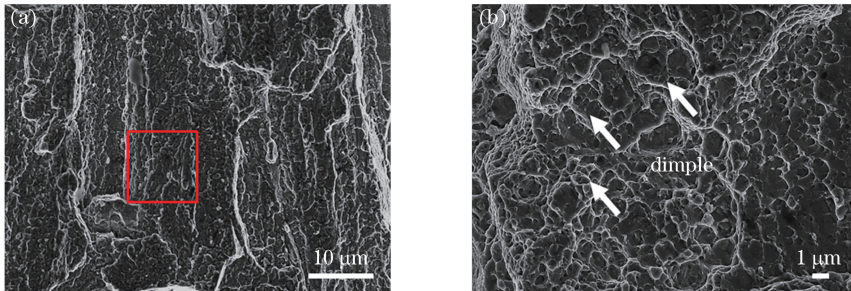


图 13 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的高温 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 拉伸断口形貌。  
(a)局部微观特征；(b)图 13(a)方框的局部放大图

Fig. 13 Tensile fracture morphology of SLM-fabricated Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy at high temperature of  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
(a) Local microscopic feature; (b) enlarged microstructure of square area marked in Fig. 13(a)



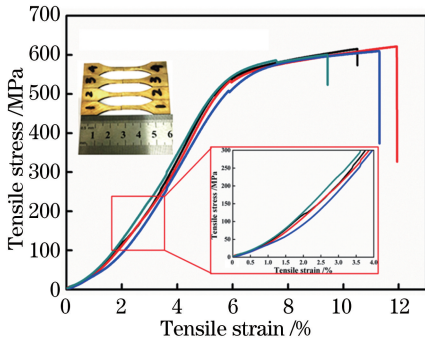


图 12 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金试样在 300 °C 下的应力-应变曲线

Fig. 12 Stress-strain curves of SLM-fabricated Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti alloy samples at 300 °C

长率为 $(10.78 \pm 1.87)\%$ ，均优于常温下的强度和延展性。显著提高的力学性能与高温下应力诱发马氏体相变有关，说明 SLM 制备的 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金在高温领域具有一定的应用潜力。

参 考 文 献

[1] Jani J M, Leary M, Subic A, *et al.* A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. *Materials & Design*, 2014, 56(4): 1078-1113.

[2] Morgan N B. Medical shape memory alloy applications: the market and its products [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 378(1): 16-23.

[3] Hartl D J, Lagoudas D C. Simultaneous transformation and plastic deformation in shape memory alloys [J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6929: 69291D.

[4] Liu Y, van Humbeeck J, Stalmans R, *et al.* Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 247(1/2): 115-121.

[5] Xia W G, Wu X Q, Wei Y P, *et al.* Mechanical properties of NiTi shape memory alloy processed by laser shock peening [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(11): 1103002.  
夏伟光, 吴先前, 魏延鹏, 等. 激光冲击强化对 NiTi 形状记忆合金力学性质的影响 [J]. *中国激光*, 2013, 40(11): 1103002.

[6] Sari U. Influences of 2.5wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2010, 17(2): 192-198.

[7] Liu X J, Wang C P, Ohnuma I, *et al.* Phase

equilibria and phase transformation of the body-centered cubic phase in the Cu-rich portion of the Cu-Ti-Al system [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(10): 2674-2684.

[8] Weinert K, Petzoldt V. Machining of NiTi based shape memory alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 378(1): 180-184.

[9] Wu S K, Lin H C, Chen C C. A study on the machinability of a Ti49.6Ni50.4 shape memory alloy [J]. *Materials Letters*, 1999, 40(1): 27-32.

[10] Pérez-Landazábal J I, Recarte V, Sánchez-Alarcos V, *et al.* Study of the stability and decomposition process of the  $\beta$  phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2006, 438(5): 734-737.

[11] Recarte V, Pérez-Landazábal J I, Nò M L, *et al.* Study by resonant ultrasound spectroscopy of the elastic constants of the  $\beta$  phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, 370(1): 488-491.

[12] Saud S N, Bakar T A A, Hamzah E, *et al.* Effect of quarterly element addition of cobalt on phase transformation characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(8): 3528-3542.

[13] Font J, Cesari E, Muntasell J, *et al.* Thermomechanical cycling in Cu-Al-Ni-based melt-spun shape-memory ribbons [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, 354(1): 207-211.

[14] Humbeeck J V, Stalmans R, Chandrasekaran M, *et al.* On the stability of shape memory alloys [M] // Duerig T W, Melton K N, Stöckel D, *et al.* *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Amsterdam: Elsevier, 1990: 96-105.

[15] Sugimoto K, Kamei K, Nakaniwa M. Cu-Al-Ni-Mn: a new shape memory alloy for high temperature applications [M] // Duerig T W, Melton K N, Stöckel D, *et al.* *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Amsterdam: Elsevier, 1990: 89-95.

[16] Motoyasu G, Kaneko M, Soda H, *et al.* Continuously cast Cu-Al-Ni shape memory wires with a unidirectional morphology [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(3): 585-593.

[17] Long J M, Zhou S Y. Effect of heat treatment on  $M_s$  temperature of Cu-26.23Zn-3.92Al-0.033B shape memory alloy [J]. *Shanghai Metal (Nonferrous Fascicule)*, 1989, 10(4): 1-7.  
龙晋明, 周善佑. 热处理对 Cu-26.23Zn-3.92Al-0.033B 形状记忆合金  $M_s$  点的影响 [J]. *上海金属(有色分册)*, 1989, 10(4): 1-7.

[18] Ikai Y, Murakami K, Mishima K. Stability of the shape memory effect-effect of grain size refinement [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 43(C4): 785-

- 789.
- [19] Enami K, Takimoto N, Nenno S. Effect of the vanadium addition on the grain size and mechanical properties of the copper-aluminium-zinc shape memory alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 43(C4): 773-778.
- [20] Elst R, van Humbeeck J, Delaey L. Grain refinement of Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni by Ti addition [J]. *Materials Science and Technology*, 1988, 4(7): 644-648.
- [21] Matthew S P, Cho T R, Hayes P C. Mechanisms of porous iron growth on wustite and magnetite during gaseous reduction[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1990, 21(4): 733-741.
- [22] Dutkiewicz J, Czeppe T, Morgiel J. Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, 273/274/275: 703-707.
- [23] Lojen G, Gojić M, Anžel I. Continuously cast Cu-Al-Ni shape memory alloy properties in as-cast condition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580: 497-505.
- [24] Cava R D, Bolfarini C, Kiminami C S, *et al.* Spray forming of Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt%) shape memory alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: S602-S606.
- [25] Li W, Liu J, Wen S F, *et al.* Crystal orientation, crystallographic texture and phase evolution in the Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting[J]. *Materials Characterization*, 2016, 113: 125-133.
- [26] Hu H, Zhou Y, Wen S F, *et al.* Study on selective laser melting TiB<sub>2</sub> reinforced S136 mould steel[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1202010. 胡辉, 周燕, 文世峰, 等. 激光选区熔化成形 TiB<sub>2</sub> 增强 S136 模具钢的研究[J]. *中国激光*, 2018, 45(12): 1202010.
- [27] Li Y L, Gu D D. Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder [J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 856-867.
- [28] 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 and Structures*, 2014, 23(10): 104002.
- [29] Meier H, Buff B, Laurischkat R, *et al.* Increasing the part accuracy in dieless robot-based incremental sheet metal forming[J]. *CIRP Annals*, 2009, 58(1): 233-238.
- [30] Saedi S, Turabi A S, Andani M T, *et al.* Thermomechanical characterization of Ni-rich NiTi fabricated by selective laser melting [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(3): 035005.
- [31] Andani M T, Saedi S, Turabi A S, *et al.* Mechanical and shape memory properties of porous Ni<sub>50.1</sub>Ti<sub>49.9</sub> alloys manufactured by selective laser melting[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 68: 224-231.
- [32] Gustmann T, Neves A, Kühn U, *et al.* Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting [J]. *Additive Manufacturing*, 2016, 11: 23-31.
- [33] Gustmann T, dos Santos J M, Gargarella P, *et al.* Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting [J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2017, 3(1): 24-36.
- [34] Gu D D, Shen Y F. Balling phenomena during direct laser sintering of multi-component Cu-based metal powder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432(1): 163-166.
- [35] Xu W, Brandt M, Sun S, *et al.* Additive manufacturing of strong and ductile Ti-6Al-4V by selective laser melting via *in situ* martensite decomposition[J]. *Acta Materialia*, 2015, 85: 74-84.
- [36] Gargarella P, Kiminami C S, Mazzer E M, *et al.* Phase formation, thermal stability and mechanical properties of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy prepared by selective laser melting [J]. *Materials Research*, 2015, 18(2): 35-38.
- [37] Saud S N, Hamzah E, Abubakar T, *et al.* Influence of Ti additions on the martensitic phase transformation and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118(1): 111-122.
- [38] da Silva M R, Gargarella P, Gustmann T, *et al.* Laser surface remelting of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, 661: 61-67.
- [39] Zhang J, Zhou L, Jiang D, *et al.* High temperature shape memory alloys[J]. *Precious Metals*, 2001, 21(1): 96-101.
- [40] Sutou Y, Omori T, Kainuma R, *et al.* Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications[J]. *Materials Science and Technology*, 2008, 24(8): 896-901.
- [41] Huang W. On the selection of shape memory alloys for actuators[J]. *Materials & Design*, 2002, 23(1): 11-19.
- [42] Ueland S M, Schuh C A. Superelasticity and fatigue in oligocrystalline shape memory alloy microwires [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(1): 282-292.