

激光选区熔化 Cu-Al-Mn 合金的组织、相变行为及性能研究

罗梦杰¹, 李瑞迪^{1*}, 卢静², 杨小平², 郑聃¹, 刘鑫炎³, 赖端³, 吴慧婷¹, 康景涛¹, 邓声华⁴¹中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083;²中国航发四川燃气涡轮研究院, 四川 成都 610500;³湖南华曙高科技有限责任公司, 湖南 长沙 410000;⁴江西理工大学材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000

摘要 Cu-Al-Mn 形状记忆合金(SMA)价格低廉并且形状记忆效应和力学性能优异,是一种有望实现大规模工业化应用的智能材料。笔者采用激光选区熔化(SLM)成形了在室温下具有形状记忆效应的 Cu-Al-Mn 合金,研究了 SLM 成形 Cu-Al-Mn 合金的显微组织、相变行为、力学性能及变形行为。结果表明:马氏体类型、有序度和可逆马氏体数量对合金的形状记忆效应具有决定性作用。随着激光功率由 175 W 增大到 325 W,合金的有序度提高, $\gamma_1(2H)$ 含量逐渐增多,DSC 曲线放热/吸热峰强度增大,参与马氏体相变的可逆马氏体数目增加,马氏体的择优取向增强,从而导致了合金单程形状记忆效应的改善和显微硬度的增大。同时,室温拉伸曲线上的应力诱发马氏体重取向平台的斜率增加,并且由 175 W 的不均匀局部变形扩展的变形方式转变为 375 W 的均匀变形;制备了具有近全致密(99.89%)、近 100% 单程形状记忆效应、约 780 MPa 抗拉强度的 Cu-Al-Mn 合金,为调控 Cu-Al-Mn 形状记忆合金的相变温度和力学性能提供了一种可行方法。

关键词 激光技术; 激光选区熔化; Cu-Al-Mn 形状记忆合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号 TG139+.6 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL230430

1 引言

形状记忆合金(SMA)是一种新兴的集感知和驱动于一体的智能材料,能够将环境的热能转变为机械能,从而对外输出力、位移或能量,达到驱动目的^[1-4]。其中,Ni-Ti 形状记忆合金具有良好的超弹性、形状记忆性能和生物相容性,但机加工困难、高氧亲和力、成本昂贵等严重限制了它的应用^[5-7]。铜基形状记忆合金具有高强度、高热导率、超弹性、形状记忆效应、相变滞后宽度大、相变温度范围宽(-180~400 °C 内可调)、生产成本低(Ni-Ti 基合金的 1/10 左右)等特性,已被广泛应用于机械交通、能源、智能材料等领域^[8-10]。虽然铜基形状记忆合金的形状记忆效应及稳定性较 Ni-Ti 合金差,但其在某些对形状记忆性能及稳定性要求不太苛刻的条件下(如在热水控温阀、热水器、装饰品、玩具等的应用上)具有显著优势^[11]。

Cu-Al-Ni、Cu-Zn-Al 由于价格低廉而具有很高的工业应用吸引力^[12],但其热稳定性差,而且多晶合金中由于母相较高的有序度、高的弹性各向异性易导致其在变形过程中呈现脆性^[11,13],严重限制了它的可复

应变率^[14-16]。Sutou 等^[17]发现向 Cu-Al 二元系合金中加入 Mn 得到的低铝 Cu-Al-Mn 形状记忆合金具有良好的延展性和形状记忆效应,因此,Cu-Al-Mn 合金逐渐引起研究人员的广泛关注。在 Cu-Al 系合金中加入锰可以将 $\beta(A2)$ 单相区扩大到铝含量很低的成分范围内^[8],同时降低有序-无序转变温度,最终显著提高合金的塑性^[17-18]。

激光选区熔化(SLM)工艺具有逐线搭接、逐层凝固烧结、冷却速度极快(约为 $10^4 \sim 10^6$ K/s)等特点^[19-21],其成形的组织晶粒小且无成分偏析。SLM 在完成复杂零件成形的同时,也为形状记忆合金内部的相变提供了极端的非平衡条件,从而使得成形后的合金具有不同的物理特性^[22-23]。例如:SLM 制备的形状记忆合金的热滞较传统铸造合金的更大,有望应用于弹热制冷领域;可以通过调控激光参数、材料成分实现功能梯度材料设计。总之,SLM 工艺为 Cu-Al-Mn 合金的制备和应用带来了无限前景^[24-25]。

目前,关于 SLM 形状记忆合金的研究主要包括以下两个方面:1) 基于凝固理论分析激光参数对合金致密化行为的影响。在该方面的研究中,人们主要

收稿日期: 2023-01-03; 修回日期: 2023-02-14; 录用日期: 2023-03-23; 网络首发日期: 2023-04-01

基金项目: 湖南省科技创新计划(2022RC3033)

通信作者: *liruidi@csu.edu.cn

通过参数优化实现孔隙抑制和裂纹消除,并尽可能降低成形过程中产生的残余应力^[26-27]。2) 成形参数对相变温度、相变行为及功能性的影响。SLM 成形过程中的元素蒸发被认为是其相变温度改变的最主要因素。Bormann 等^[28]发现马氏体相变温度随着激光能量密度的增加近乎成线性增加,分析后他们认为: Ni 元素挥发量随着激光能量密度的增加而增大,而 Ni 含量的减少导致了相变温度的升高。Zhuo 等^[11]采用 SLM 在不同的能量密度下成形了 Cu-Zn-Al 合金,这些合金的微观组织和宏观性能存在差异,分析后他们认为: 不同能量密度下制备的合金样品中的元素蒸发量不同,从而导致 Zn 元素的含量不同,并最终导致合金的组织结构和宏观性能出现差异。此外,成形参数带来的熔池形貌、织构、晶粒尺寸、第二相粒子等的改变,也会显著影响相变温度和相变行为。SLM 不同的成形参数带来的显微组织及相变行为的改变,共同影响了合金的宏观力学性能。目前,SLM 制备的形状记忆合金仍然存在力学性能不稳定、功能特性衰退等难题^[29-31]。

笔者设计了 4D 打印用 Cu-24Al-5Mn-0.3Si 形状记忆合金成分,并以真空气雾化制备的高球形度、流动性和均匀性良好的预合金粉末为原料,使用 SLM 工艺在不同激光功率下成形了 Cu-Al-Mn 合金试样,研究了改变激光功率带来的致密度、相组成、相变温度、力学性能及功能特性的改变,并针对室温拉伸过程中的局部变形行为进行了全场应变分析。获得了致密度高、形状记忆性能优异(形状记忆可回复率大于 95%)且力学性能良好(塑性不低于 8%,抗拉强度约为 780 MPa)的合金样品。可控的相变温度、良好的力学性能以及 SLM 制备复杂构件的优势,为采用增材制造工艺制备 Cu-Al-Mn 合金提供了无限潜力和可能。

2 实验材料与方法

2.1 粉末原料及 SLM 成形

本次实验采用真空气雾法制备的 Cu-Al-Mn 预合金粉末为原料。以高纯紫铜、纯锰、纯铝及 Al10Si 合金为原料按照设计成分配料,之后采用气雾化工工艺制粉,筛分、干燥后得到打印用粉末。由于铜的高激光反射率和高热导率,难以获得足够的能量输入,同时伴随着 Mn、Zn 元素的蒸发^[11],因此在成分设计时加入了 Si 元素。Si 元素的加入可以有效提高能量吸收率,在样品表面形成一层致密的硅氧化物薄膜,减少元素的蒸发。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定原始粉末的化学成分,采用氮氧分析仪测定粉末的氧含量,具体的测试结果如表 1 所示。由图 1(a)、(b)所示的粉末电镜(SEM)形貌可以看出,粉末基本呈球形和近球形,存在少量的卫星粉。粉末的粒径分布采用激光粒度分析仪(Micro-Plus)进行测定,结果显示,粉末粒径范围为 15~53 μm ,如图 1(c)所示。

表 1 Cu-Al-Mn 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Cu-Al-Mn powder

Element	Mass fraction / %
Cu	83.34
Al	12.1
Mn	4.46
Si	0.1
O	0.042

采用 DiMetal-150 金属 3D 打印机(广州雷佳增材科技有限公司)进行 SLM 加工,该设备配备了 500 W 二极管光纤激光系统,激光光斑直径为 70 μm 。在 SLM 成形过程中,Cu-Al-Mn 合金在没有预热的不锈钢基板上成形,工作腔内采用氩气氛围,氧含量(体积分数)控制在 0.001% 以下,以防止打印过程中样品氧化。成形参数如下:激光功率(P)为 175~375 W,相邻参数间隔为 50 W;扫描速度(v)为 850 mm/s;扫描间距(h)为 0.12 mm;沉积层厚度(t)为 0.03 mm。SLM 样品的尺寸为 12 mm \times 90 mm \times 10 mm,如图 1(d)、(e)所示。采用相邻层旋转 67°的扫描策略,如图 1(g)所示,以减小 SLM 过程中的残余应力。其中, X 、 Y 方向为建造平面方向, Z 方向为建造方向。

2.2 显微组织表征

采用阿基米德排水法测量试样的密度,并采用 Image J 软件统计孔隙率。采用光学显微镜(OM, Leica/MEF3A)与装备有能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI, Helios NanoLabTM 660i)表征 SLM 成形样品的微观结构。采用 EDS 测试样品中元素含量时采用点扫描的方式,测量三次以上,以算术平均值作为最终的测试结果。沿样品的建造方向(XOZ 面),采用电火花线切割制备了尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 1.5 mm 的片状样品,样品经打磨、抛光之后用于显微组织观察及硬度测试。采用透射电镜(TEM, Talos)观察样品的微观组织,采用自动双喷电解抛光仪(Tenupol-5)制备 TEM 样品,所用双喷液是硝酸与甲醇按 3:7 体积比配制而成的混合溶液。

2.3 力学性能测试

采用显微硬度计(ASTM E384-08)测量样品的显微硬度值,加载载荷为 1.96 N,保压时间为 10 s,每个试样测试 3 次求取平均值。采用 Cu-K α 辐射($\lambda=0.15406$ nm, D/max2550)的 X 射线衍射仪(XRD)测试合金的相组成。采用差示扫描量热法(DSC, Netzsch 204F1)研究合金的相变温度及相变行为,在氩气环境下以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热/冷却速率进行测试,测试温度范围为 -80~200 $^{\circ}\text{C}$ 。根据 ASTM F2004-05 标准,从 XOY 平面上切割狗骨状 Cu-Al-Mn 样品(宽度为 2.5 mm,厚度为 1.5 mm,标距段长度为 12 mm)进行拉伸试验(MTS 拉伸测试机)。通过全

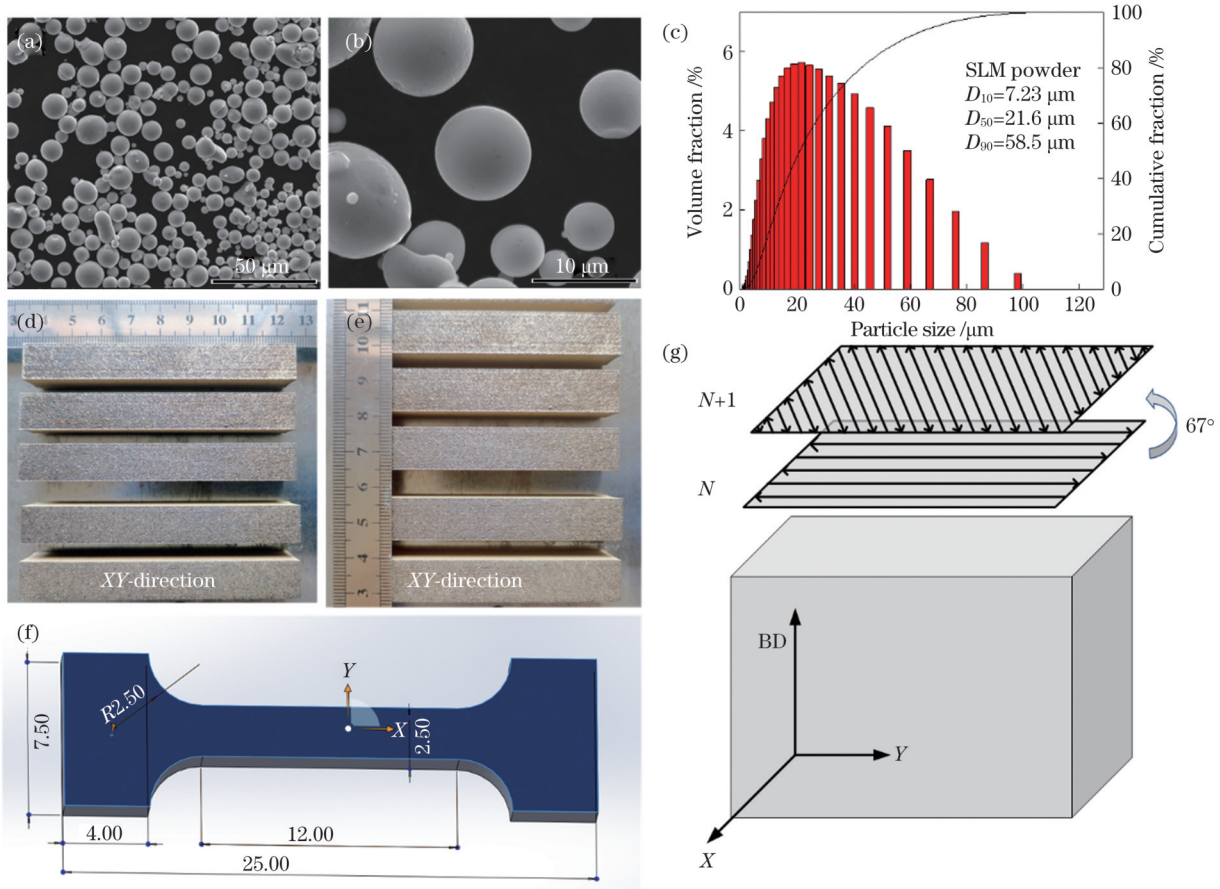


图 1 粉末、打印试样以及扫描策略。(a)(b)Cu-Al-Mn 粉末的微观形貌；(c)粉末的粒径分布；(d)(e)SLM 打印块体；(f)拉伸样品的尺寸示意图；(g)扫描策略示意图(BD: 建造方向)

Fig. 1 Powder, printed samples, and scanning strategy. (a)(b) Morphology of Cu-Al-Mn powder; (c) particle size distribution of the powder; (d)(e) printed samples by SLM; (f) size diagram of tensile samples; (g) scanning strategy diagram (BD: building direction)

局应变分析(DIC)方法(Aramis系统,GOM ARAMIS 5 M)分析样品拉伸变形期间的局部变形行为。拉伸测试过程中的加载速度为0.72 mm/min,拉伸样品的应变采用触摸式引伸计进行记录。采用每次增加1%应变然后卸载,再重复循环加载、卸载直至断裂的室温拉伸-卸载循环试验,以检验样品的超弹性。如图2(b)所示,采用弯曲法测定材料的形状记忆效

应,即:在室温下将试样于U形模具中变形20~30 s,之后卸载,加热到约185℃(采用油浴的加热方式以保证其均匀充分受热),测定其室温下的残余变形量。U形模具如图2(a)所示,模具圆弧段的直径为17 mm。预变形量 $\epsilon = t/d$,其中 t 为薄板的厚度, d 为U形模具圆弧段的直径。根据式(1)可计算得到单程形状记忆可回复率 η 。

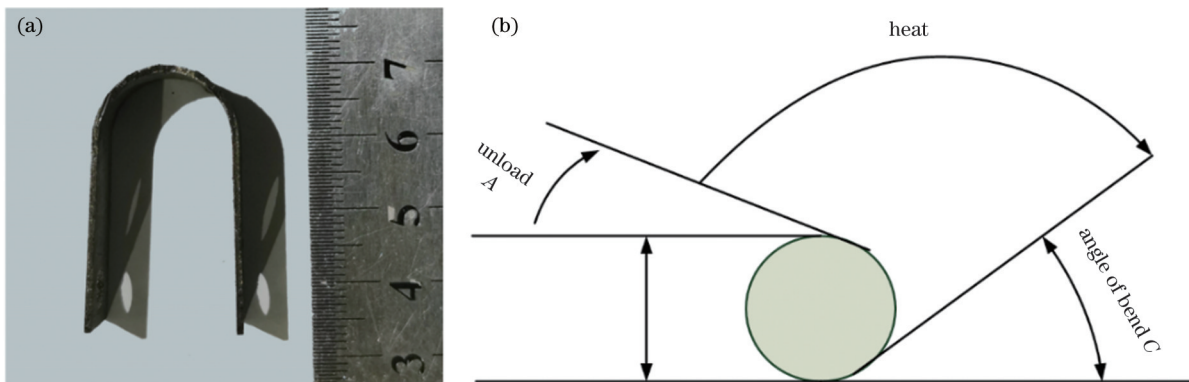


图 2 U形模具以及弯曲法测定单程形状记忆效应示意图。(a)U形模具；(b)弯曲法示意图

Fig. 2 U-shaped mould and bending method schematic for measuring one-way shape memory effects. (a) U-shaped mould; (b) bending method schematic

$$\eta = (180^\circ - A - C) / (180^\circ - A), \quad (1)$$

式中: A 为卸载后样品的变形角度; C 为加热后样品的变形角度。

3 实验结果与讨论

3.1 致密度与显微组织

对于 SLM Cu-Al-Mn 形状记忆合金来说, 研究其最优化成形参数窗口, 获得缺陷少、致密度高的样品是

首要工作。图 3 显示, 当激光功率在 175~375 W 范围内时, 样品的致密度均在 94% 以上, 致密度分别为 94.44% (175 W)、98.65% (225 W)、99.69% (275 W)、99.89% (325 W)、99.66% (375 W)。随激光功率增大, 致密度先增大后减小, 当激光功率为 325 W 时, 样品具有最高的密度和致密度, 分别为 7.10 g/cm^3 和 99.89%。并且, 随着激光功率变化, 孔隙的尺寸、形貌、数目都发生了明显变化。

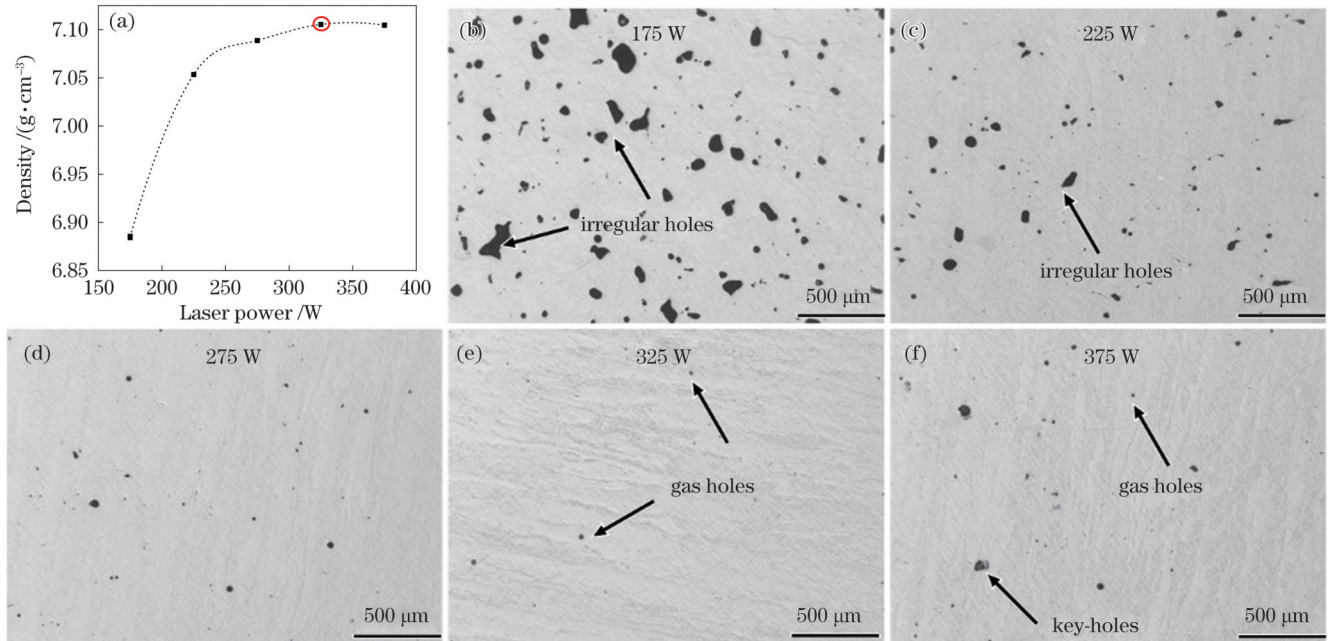


图 3 SLM 样品的致密度与激光功率的关系以及 SLM 样品的 OM 图。(a) 致密度与激光功率的关系; (b)~(f) SLM 样品的 OM 图
Fig. 3 Relative density versus laser power for SLM samples and OM images of SLM samples. (a) Relative density versus laser power; (b)~(f) OM images of SLM samples

当激光功率过低时, 由于铜的激光反射率和热导率高, 粉末无法得到足够的能量, 不能充分熔化, 熔融液流的流动性较差, 形成的熔融轨道的连续性低, 存在冶金焊合不足的问题, 形成了数目较多的大尺寸不规则孔洞, 样品的致密度低。随着激光功率增大, 粉末未完全熔化、熔融液流流动性差等问题得以改善, 熔融轨道的连续性也得到改善, 孔隙数目逐渐减少, 并由大尺寸的不规则孔洞逐渐演变为小尺寸的球形气孔, 样品的致密度提高。当激光功率达到 325 W 时, 样品的致密度达到最高。随着激光功率进一步增大, 能量输入过大, 化学元素的蒸发愈加严重, 气孔和飞溅颗粒增多, 液流的流动性变差, 同时出现了匙孔, 样品的致密度降低。值得一提的是, 本研究中采用的激光功率变化范围虽然很大, 但样品中并没有出现裂纹。

3.2 相组成及热相变行为测试

选取合金的 XOZ 面进行 XRD 测试, 以明晰激光功率对合金相组成的影响。根据图 4 的 XRD 图谱, 并结合 PDF 卡片库判定室温下粉末为 $(\text{DO}_3 + \text{L}_{21})$ 有

序马氏体, 打印态样品室温下主要由 β'_1 (18R 马氏体) 及 γ'_1 (2H 马氏体) 组成; 打印态样品中并没有发现对其形状记忆效应有害的第二相粒子, 这是由于 SLM 极快的冷却速度导致合金共析反应 ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, 565°C) 被抑制。图 4(c) 表明加热到 185°C 时 (A_1 以上), 合金中除了奥氏体母相外, 还存在少量的残余马氏体。

激光功率的变化对合金的相组成和有序度具有明显影响。室温下, 随着激光功率由 175 W 增大到 325 W, XRD 图谱中 γ'_1 对应的衍射峰强度增加, 合金中的 γ'_1 含量增加, 马氏体的有序化程度提高; 当激光功率由 325 W 增大到 375 W 时, 合金中的 γ'_1 含量减少, 马氏体的有序化程度提高。目前表示马氏体有序化程度的方法主要有两种^[32-33], 本文用马氏体在 40° 以下的衍射峰 [如 (111)、(019)、(108)、(1010)、(020) 等超结构衍射峰] 的相对积分强度^[34] 来表示马氏体的有序化程度。随激光功率增大, XRD 图谱中 $40^\circ \sim 50^\circ$ 之间的马氏体特征衍射峰发生了宽化并消失。由图 4(a) 可知 $(111)_{18R}$ 、 $(019)_{18R}$ 、 $(111)_{2H}$ 超结构衍射峰的强度随着激光功率的增大而增大, 合金的有序化程度提高。

有序化是一种典型的扩散型相变,主要由两方面因素决定:1)相变驱动力,即合金本身的化学自由能;2)相变的动力学过程,即扩散进行的程度。也就是说,合金的化学自由能即化学成分决定了有序化转变的类型(L2₁,DO₃或B₂有序),而扩散过程则决定了有序化转变进行的程度^[35]。随着激光功率由175 W增大到325 W,熔池温度升高,原子扩散性增强,合金的有序化程度提高。这是因为,随着温度升高,合金中的Al含量降低(如表2所示),而Mn的扩散系

数远大于Al的,而且前者的有序化进程远快于后者,因此Al元素对有序化转变具有决定性作用,故而Al元素含量的降低导致有序化程度随着激光功率由325 W增大到375 W而降低。由图4(b)可以发现:随着激光功率从175 W增大到325 W,打印态试样的(122)衍射峰向右偏移的角度逐渐增大。Mn原子相对于Cu原子来说半径更小,随着激光功率增大,Mn原子的固溶程度增大,晶格常数减小,衍射峰向右发生偏移。

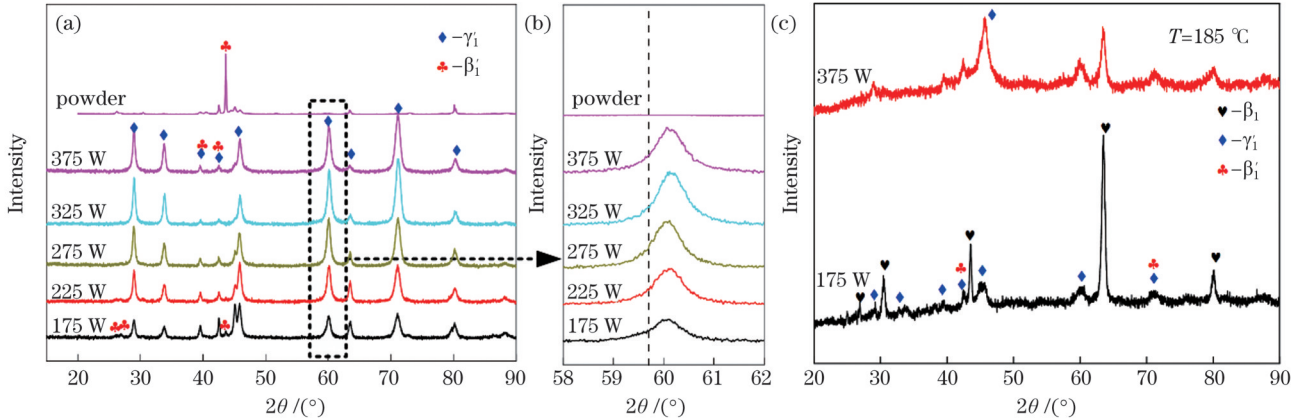


图4 XRD图谱。(a)粉末及SLM样品的室温XRD图谱;(b)局部区域放大图;(c)SLM样品的高温XRD图谱(185 °C)

Fig. 4 XRD patterns. (a) XRD patterns of the powder and SLM samples at room temperature; (b) local area amplification; (c) high-temperature XRD diffraction patterns of SLM samples at 185 °C

采用EDS测量了Cu-Al-Mn合金中Cu、Al、Mn、Si、O元素的含量,测量结果如表2所示。当激光功率为175 W时,合金中Al的原子数分数为23.173%;随着激光功率增大到375 W,Al的原子数分数减小到21.965%。 γ'_1 相析出以及打印过程中元素蒸发的共同作用导致合金中的Al含量降低。

表2 SLM Cu-Al-Mn合金的EDS测试结果
Table 2 EDS test results of SLM Cu-Al-Mn alloy

Power / W	Atomic fraction / %				
	Cu	Al	Mn	Si	O
175	69.367	23.173	4.878	0.463	2.117
225	69.835	22.775	4.765	0.535	2.088
275	70.107	22.373	4.773	0.448	2.297
325	70.031	22.349	4.851	0.487	2.281
375	70.147	21.965	4.762	0.463	2.567

采用差示扫描量热法(DSC)测试粉末及SLM试样的相变温度,结果如图5、6所示。由图5和图6(a)可以看出,粉末及合金在加热/冷却过程中表现出了P(奥氏体母相) \leftrightarrow M(马氏体相)的一步相变行为,并且马氏体相变结束温度(M_f)高于室温(25 °C),故而室温下的粉末及SLM样品几乎全为马氏体相,这也与图4中所示的XRD结果相吻合。由图5、6可以发现,粉末的马氏体相变开始温度 $M_s=73.71$ °C,接近175 W试

样的 $M_s(74.74$ °C)。随着激光功率从175 W增大到325 W,DSC曲线放热峰和吸热峰的强度均增大,而峰强与参与马氏体相变的母相/马氏体数目正相关^[11],因此激光功率为325 W的合金中参与相变的马氏体数目最多。

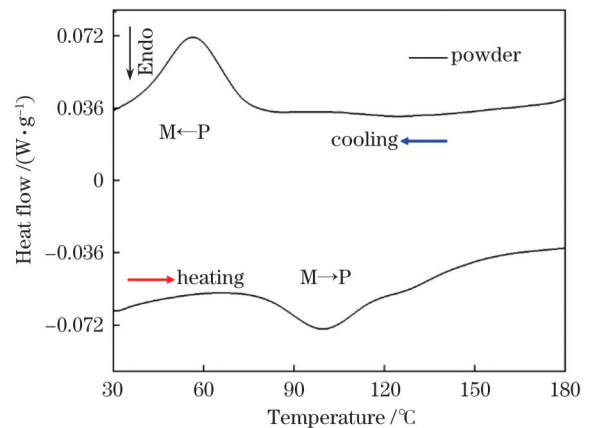


图5 Cu-Al-Mn粉末的DSC曲线
Fig. 5 DSC curve of Cu-Al-Mn powder

图6(b)表明:随着激光功率增大,样品的 M_s 逐渐降低,但是 A_s 、 M_f 、 A_f 等相变温度的变化并没有明显规律。随着 γ'_1 相增多和Al元素挥发,Al含量降低,考虑到化学成分的影响,相变温度有可能升高。但因为影响相变温度的因素很多,如化学成分、热处理、晶粒尺寸、马氏体类型、位错密度等^[8,11],众多因素的综合作用

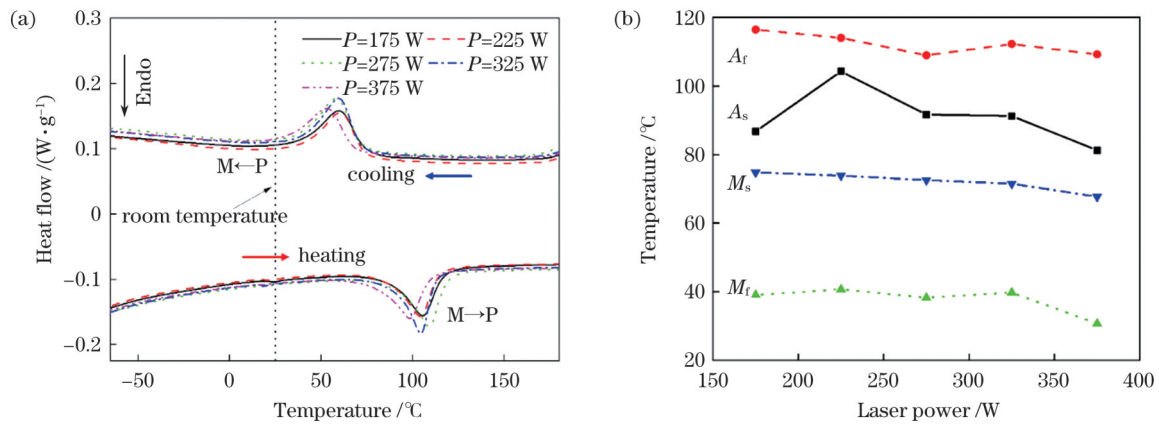


图 6 DSC 曲线以及相变温度与激光功率的关系。(a)SLM 样品的 DSC 曲线;(b)相变温度 A_s 、 A_r 、 M_s 、 M_f 与激光功率的关系
Fig. 6 DSC curves and relationship between phase-transition temperature and laser power. (a) DSC curves of SLM samples;
(b) relationship between A_s , A_r , M_s , M_f and laser power

造就了毫无规律的相变温度,但影响合金相变温度的本质因素还是凝固过程,仍需进一步研究。这也给制备相变温度稳定的形状记忆合金提出了一大难题。

图 7(a)、(c)、(e)为室温下试样的光学显微金相组织。采用光学显微镜对试样的组织进行观察,以便在较大范围内分析合金的显微组织形貌,而使用偏光进行成像是为了识别马氏体的取向。图 7(b)、(d)、(f)表明,室温下样品呈现典型的马氏体组织,难以清晰地看到晶界,马氏体粗大且具有多个不同的变体群,变体之间呈现矛头状、板条状、针状等多种变体的自协调组态,变体内部存在典型的条纹状孪晶亚结构。由图 7(a)、(c)、(e)可以发现:当激光功率 $P=175$ W 时,很难清晰地

看到晶界,自适应针状马氏体非常杂乱且取向随机;在高的激光功率下,针状马氏体逐渐被片层状马氏体取代,马氏体板条径向长度增大,马氏体的取向变得单一。合金的凝固过程和化学成分的变化导致了组织形貌的改变。随着激光功率增大,熔池的最高温度和平均温度升高,原子扩散加剧,并且冷却速率降低,熔池可以维持较长的时间,马氏体相有充分的时间形核、长大,由针状转变成片层状。同时,内应力的增大使得原本的马氏体继续长大,马氏体板条径向长度增大。

图 8 显示了 $P=325$ W 的样品的马氏体形貌与结构。由图 8(a)可以看出样品主要由具有多个马氏体

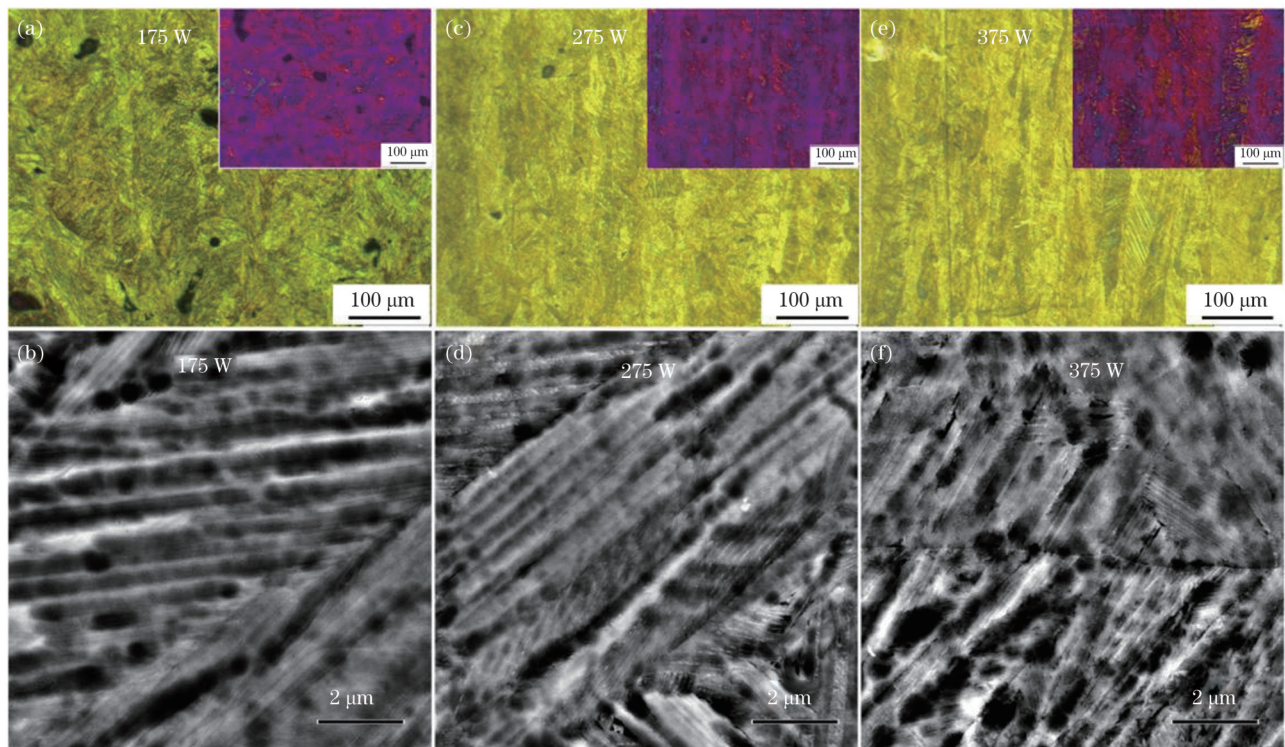


图 7 SLM 试样的马氏体形貌。(a)(b) $P=175$ W;(c)(d) $P=275$ W;(e)(f) $P=375$ W
Fig. 7 Martensite morphology of SLM samples. (a)(b) $P=175$ W; (c)(d) $P=275$ W; (e)(f) $P=375$ W

变体的台阶状马氏体组成,马氏体呈对称孪生关系,亚结构为孪晶,通过图 8(d)所示选区电子衍射斑点可以发现该孪晶马氏体为 2H 型马氏体。图 8(c)表明合金中还存在一定的 18R 型马氏体,该马氏体的亚结构为层错,这与图 4 所示 XRD 结果一致。母相与马氏体的晶格对应关系为 $\langle 100 \rangle_P \rightarrow \langle 100 \rangle_M$, $\langle 001 \rangle_P \rightarrow \langle 010 \rangle_M$, $\langle 110 \rangle_P \rightarrow \langle 001 \rangle_M$; 18R 马氏体是由 A、B、

C、A'、B'、C' 六种密排面周期性堆垛而成的晶体结构; 2H 马氏体密排面的堆垛方式为 ABABAB……; β'_1 (18R) 对应的密排面的堆垛顺序为 AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'A……; (001) 面为马氏体的基面即密排面,对图 8(c) 中马氏体密排面的堆垛方式进行标定,发现其密排面的堆垛方式与 18R 和 2H 马氏体一致。

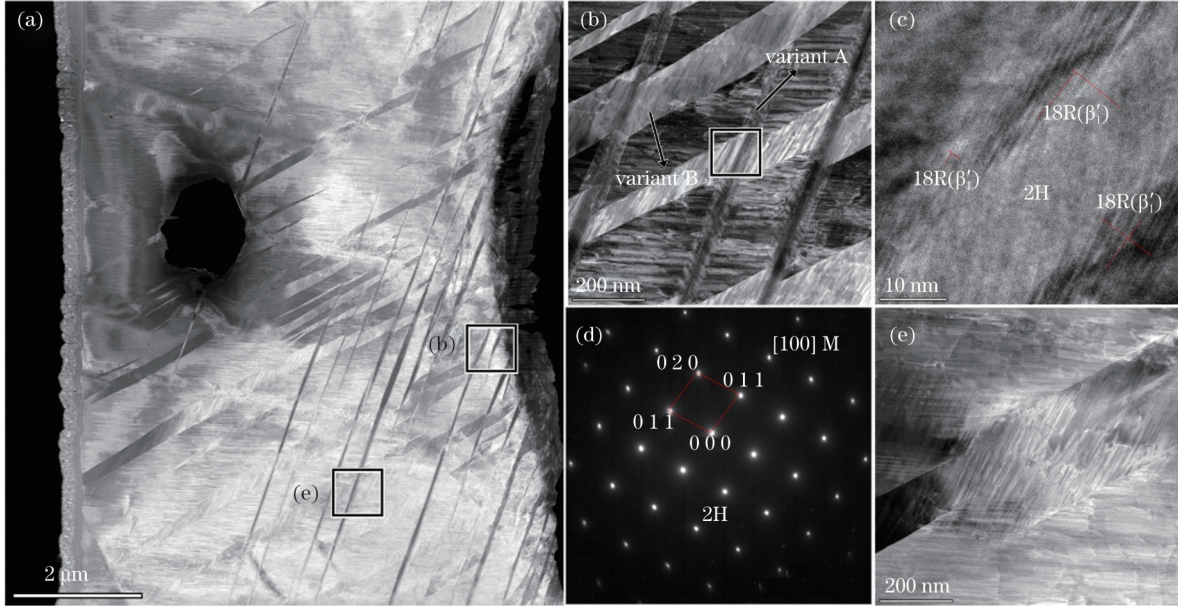


图 8 SLM 试样 ($P=325$ W) 的 TEM 图像。(a)(b)(e) 马氏体的亮场图像;(c) 图(b) 的高分辨图像;(d) 图(b) 的选区电子衍射图像
Fig. 8 TEM images of SLM sample ($P=325$ W). (a)(b)(e) Bright field images of martensite; (c) high-resolution image corresponding to Fig. 8(b); (d) selected area electron diffraction image corresponding to Fig. 8(b)

3.3 力学性能测试

随着激光功率增大,合金的显微硬度先增加后减小,当激光功率为 325 W 时,合金具有最高的显微硬度 (247.17 ± 4.67) HV, 如图 9 所示。当激光功率从 175 W 增大到 325 W 时,2H 马氏体相增多,有序度提高,因此合金的显微硬度增大。此外,激光功率的增大导致合金具有更高的熔池温度,加快了原子扩散, Mn 的固溶度提高,硬度增大。

由 10(a)、(b) 所示的室温拉伸曲线可以发现,试样呈明显的双屈服现象,为典型的形状记忆合金拉伸曲线。采用切线法测定合金的应力诱发马氏体重取向的临界应力、对应的应变及斜率、延伸率、抗拉强度。可以发现,当激光功率较低时,合金由于冶金焊合不足,具有大量缺陷(如图 3 所示)。变形过程中易在缺陷处发生应力集中,从而导致试样断裂,表现为试样的塑性较差。随着激光功率的增大,合金中的缺陷减少,试样的塑性得以改善。

当激光功率为 175 W 时,样品的加工硬化率很小,仅为 8.0 MPa。此时,应力诱发马氏体重取向的平台基本平行于横坐标轴。随着激光功率增大,应力诱发马氏体重取向平台的斜率增大到 57.7 MPa,

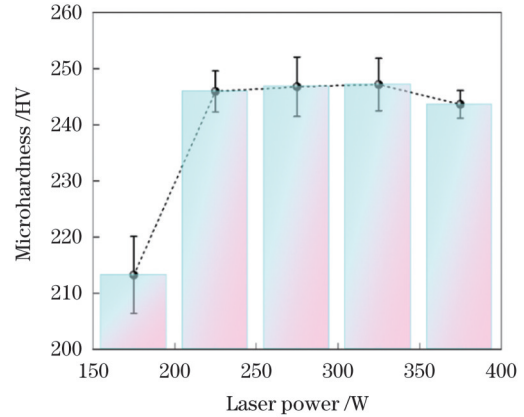


图 9 SLM 样品的显微硬度与激光功率的关系
Fig. 9 Relationship between microhardness of SLM sample and laser power

即加工硬化率增加;当激光功率增大到 375 W 时,曲线形状已经发生明显变化。同时,随着激光功率增加,应力诱发马氏体重取向的临界应力先减小后增大,当激光功率为 325 W 时具有最低的临界应力。这是由晶粒尺寸的不同和马氏体类型的变化导致的。随着激光功率增大,合金的晶粒尺寸增大^[11],根据 Hall-Petch 关系,晶粒尺寸越大,合金的

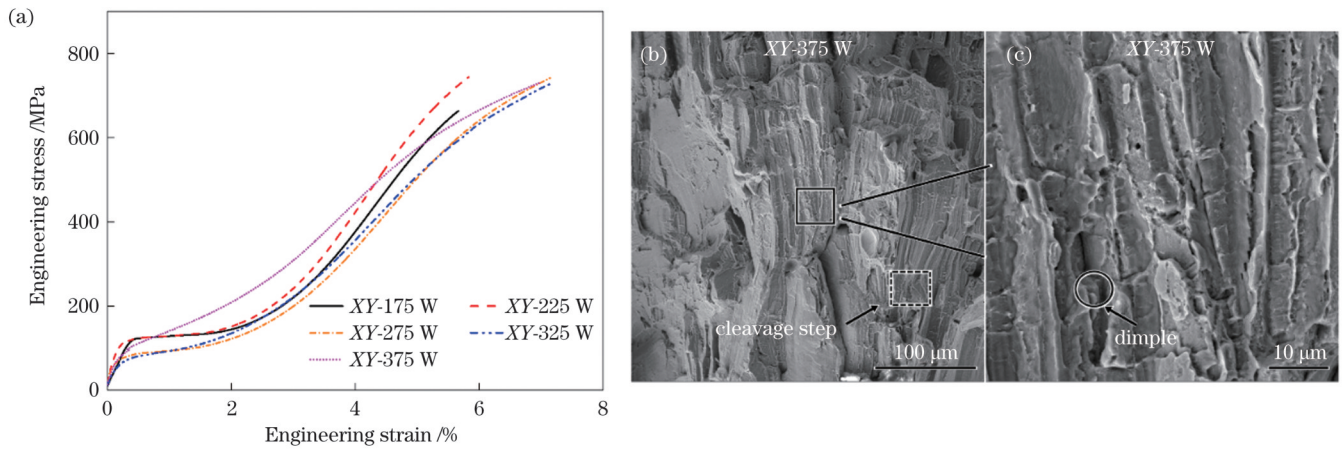


图 10 工程应力-应变曲线以及样品的拉伸断口形貌。(a)SLM 试样的拉伸工程应力-应变曲线；(b)(c) $P=375\text{ W}$,XY 向样品的拉伸断口形貌

Fig. 10 Engineering stress-strain curve and tensile fracture morphology of SLM samples. (a) Tensile engineering stress-strain curve of SLM sample; (b)(c) tensile fracture morphology of the XY-sample when $P=375\text{ W}$

强度越低。并且,随着激光功率增大,2H 型马氏体含量逐渐增加,导致合金的临界应力降低。图 10(b)、(c)显示了激光功率为 375 W 的 XY 方向试样的拉伸断口形貌,可以看出样品偏向于脆性断裂,断口表面存在大量的解理台阶和河流花样,仅有少量细小的韧窝。

通过全场应变分析(DIC)方法分析了 XY 方向

175 W 和 375 W 样品拉伸变形期间的局部变形行为。由图 11 可以发现 175 W 样品在应力诱发马氏体重取向阶段变形不均匀,在变形初期(塑性变形阶段之前),马氏体重取向优先发生在上、中、下三部分,之后向整个样品扩展。图 11(b)显示,375 W 样品的变形相对更加均匀,马氏体重取向均匀地发生在拉伸样品的标距段。由于样品中具有 2H 型和 18R 型两种不同类型的

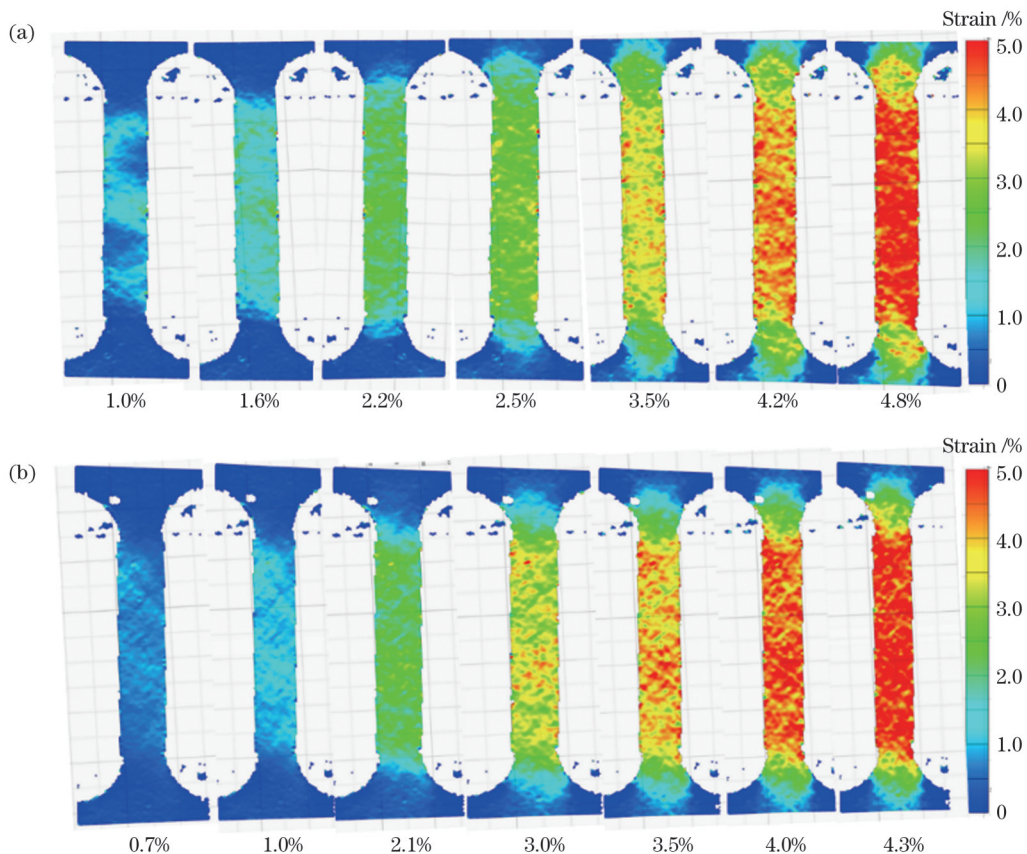


图 11 XY 向样品的拉伸局部应变云图。(a) $P=175\text{ W}$ ；(b) $P=375\text{ W}$

Fig. 11 Tensile local strain nephograms. (a) $P=175\text{ W}$; (b) $P=375\text{ W}$

马氏体,并且低功率样品中 18R 型马氏体的含量更高,而 2H 型和 18R 型马氏体具有不同的应力诱发马氏体重取向的临界应力,因此 175 W 样品的变形更不均匀。此外,当样品变形超过 2.5% 时,两个样品表面均出现了变形带,微区变形不均匀。这是因为合金由母相冷却到室温过程中,合金中发生了自适应马氏体相变,生成的多个变体以自适应的方式排列,在外加应力作用下,合金中最有利取向的马氏体变体先发生变形,然后逐渐长大并吞并其他变体,直至全部转变为单一变体。图 11 中这两个样品不同的变形方式分别对应了拉伸曲线上不同的加工硬化率。样品的加工硬化率与样品变形行为之间是否存在联系还需进一步研究。

测试了不同激光功率下薄板样件的形状记忆效应,测试结果如图 12 所示。将 12 mm×90 mm×0.8 mm 的薄板置于直径(d)为 17 mm 的 U 形模具内于室温下加载 20~30 s,变形后的试样如图 12(a)所示。

此时的预变形量 $\epsilon = t/d = 0.8/17 \approx 4.7\%$,这里的变形量只是作为一个半定量计算值,并不等同于单轴拉伸中的工程应变。卸载后的样品形状如图 12(b)所示。之后使用油浴加热的方式将样品加热到约 185 °C,保温 10 s 后冷却至室温,结果如图 12(c)所示。图 12 表明该参数范围内的所有样品均具有良好的形状记忆效应,形状记忆可回复率分别为 95.7%(175 W)、97.8%(225 W)、98.9%(275 W)、99.1%(325 W)、98.3%(375 W)。激光功率为 175 W、225 W 的样品在卸载、加热后仍有少量残余变形,随着激光功率增大,试样加热后的残余变形减小,形状记忆效应得到改善。325 W 样品的形状记忆效应最好,具有最小的残余应变,单程形状记忆可回复率可达 99% 以上。这是由于随着激光功率增大,合金的有序度提高、2H 型马氏体增多(如图 4 所示)、参与正/逆马氏体相变的马氏体增多(如图 6 所示),合金的形状记忆效应得到改善。

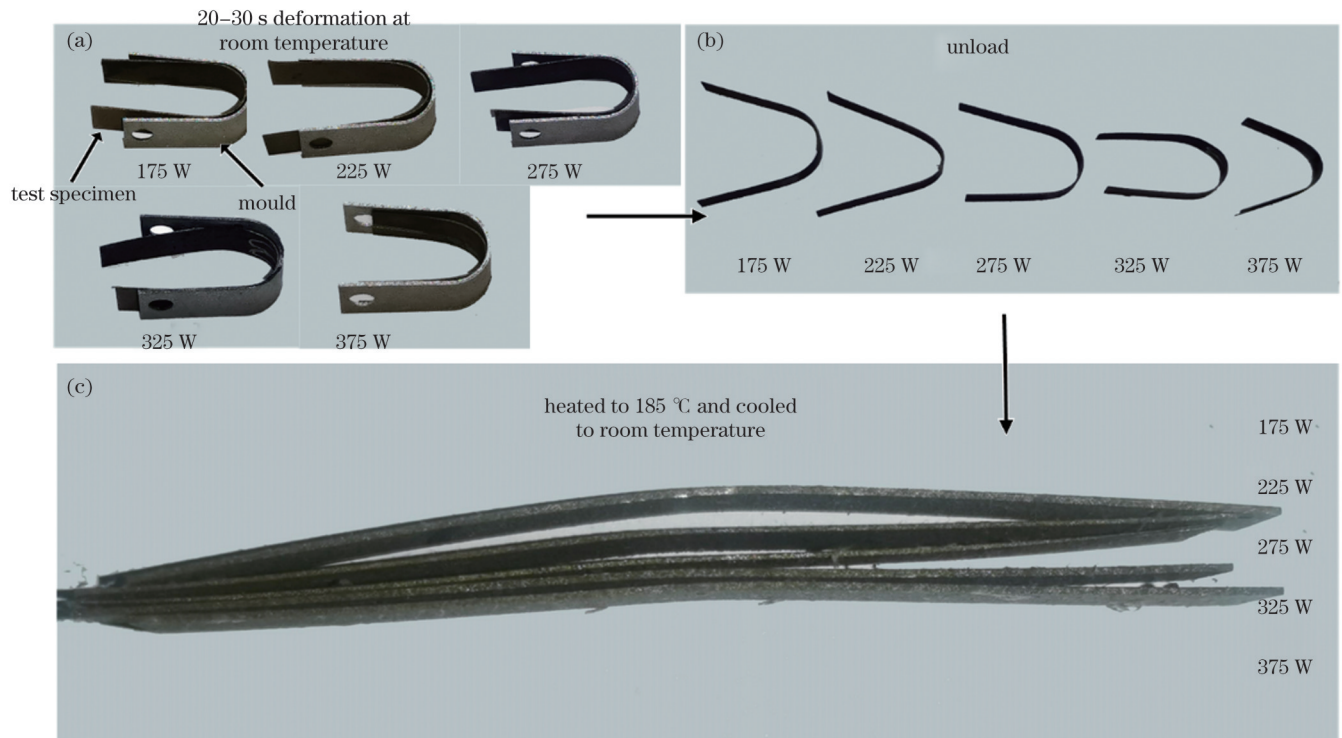


图 12 SLM 试样的单程形状记忆效应测试
Fig. 12 Shape memory effect test of SLM samples

采用室温加载/卸载循环曲线来表征合金的超弹性性能。由图 13 可以看出室温下 SLM Cu-Al-Mn 合金在产生非弹性变形并卸载后,这部分非弹性变形几乎没有消失,合金无明显的超弹性性能。图 13(a)统计了各个试样残余应变随变形量增加的变化情况。当激光功率为 175~325 W 时,随着预变形量增加,试样的残余变形量逐渐增加,并且残余应变的增加速度逐渐变缓,而且激光功率越小,这种放缓速度越明显,激光功

率为 375 W 的试样的残余应变与预变形量则基本为线性关系。图 13(a)中曲线斜率的变化与变形均匀程度有关:当激光功率为 175 W 时,应力诱发马氏体平台几乎平行于横坐标轴,变形不均匀(图 11),因此斜率随着应变的增加而逐渐减小;当激光功率为 375 W 时,变形非常均匀(图 11),斜率与应变呈近线性关系。马氏体的伪弹性行为不涉及长程顺序的变化,而是不完全有序合金的同一亚晶格内的原子重排。

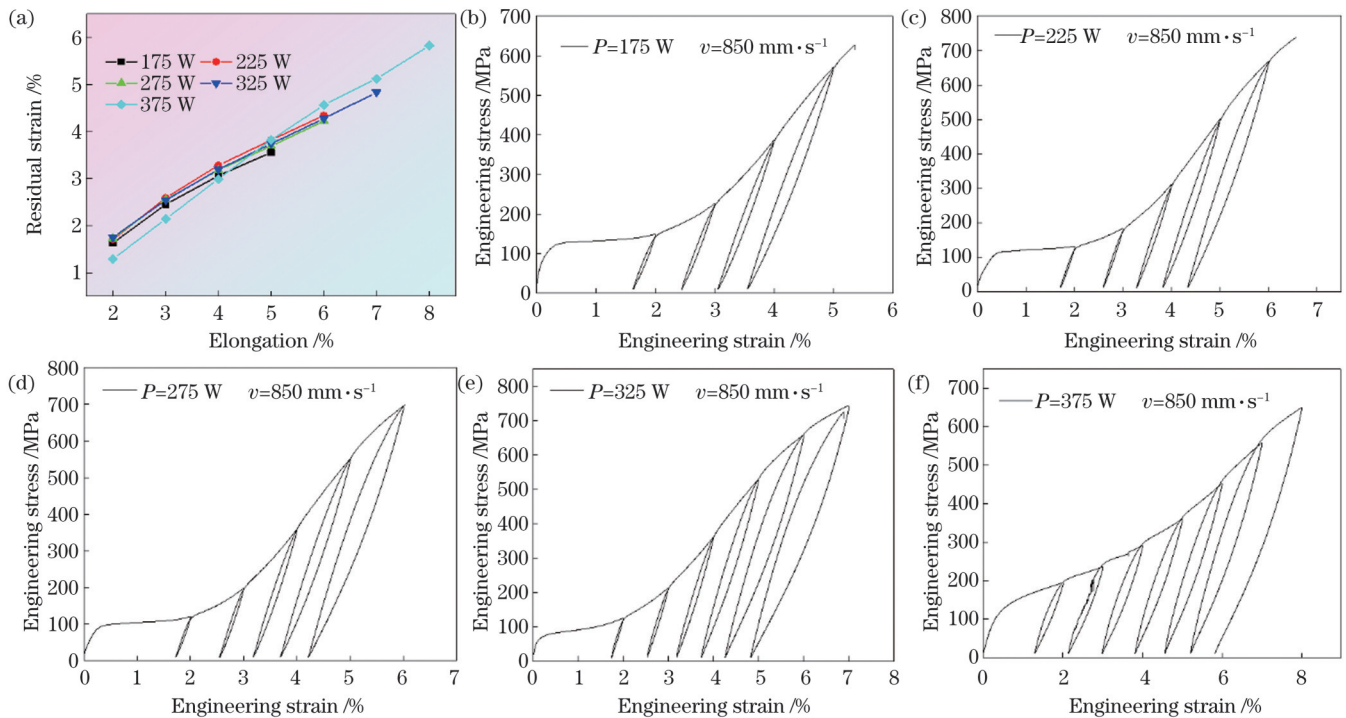


图 13 残余应变与延伸率的关系以及室温加载-卸载循环拉伸曲线。(a)残余应变与延伸率的关系;(b)~(f)不同激光功率下试样对应的室温加载-卸载循环拉伸曲线

Fig. 13 Relationship between residual strain and elongation and room temperature loading-unloading cyclic tensile curves. (a) Relationship between residual strain and elongation; (b)–(f) room temperature loading-unloading cyclic tensile curves corresponding to the samples with different laser powers

4 结 论

制备了高致密度(99.89%)具有优异形状记忆效应(形状记忆可回复率约为100%)的Cu-24Al-5Mn-0.3Si合金,并研究了其加工参数对显微组织演变、马氏体相变行为、力学性能演变及变形行为的影响,结果发现马氏体类型、数目的变化是其相变行为及性能改变的主要原因。主要研究结果归纳如下:

1) 激光功率对合金的显微组织具有重要影响。随着激光功率增大,合金的致密度先增加后降低,马氏体板条径向长度增大,马氏体的择优取向增强。 $P=325\text{ W}$ 的样品具有最高的致密度(99.89%)。

2) 激光功率对合金的马氏体类型和有序度具有重要影响。由于SLM极快的冷却速度抑制了第二相的析出,合金在室温下呈马氏体单相,具有2H型和18R型两种类型的马氏体,且以2H型马氏体为主。前者的亚结构为孪晶,后者的亚结构为层错。随着激光功率增大,合金冷却速度和化学成分的改变导致2H马氏体增多、有序度提高。

3) 激光功率对合金的相变温度具有重要影响。合金试样在加热/冷却过程中表现为P(奥氏体母相) \leftrightarrow M(马氏体相)的一步相变行为。随着激光功率增大,DSC曲线的吸热/放热峰强度先增大后减小,相变温度整体呈降低的趋势,形状记忆可回复率先增大后减小, $P=325\text{ W}$ 的试样具有最好的单程形状记忆效应,

形状记忆可回复率达99%以上。

4) 激光功率对合金的力学性能与变形行为具有重要影响。随着激光功率由175 W增大到325 W,合金的显微硬度增大,应力诱发马氏体相变的临界应力减小,加工硬化率增大(这是由马氏体类型、有序度和晶粒尺寸的变化导致的),并且合金由不均匀变形(低功率)变为均匀变形(高功率)。

参 考 文 献

- [1] Chowdhury P, Sehitoglu H. A revisit to atomistic rationale for slip in shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 85: 1-42.
- [2] Elahinia M, Shayesteh Moghaddam N, Taheri Andani M, et al. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: a review[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 83: 630-663.
- [3] Li B Q, Wang L, Wang B B, et al. Electron beam freeform fabrication of NiTi shape memory alloys: crystallography, martensitic transformation, and functional response[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 843: 143135.
- [4] Zuo X D, Zhang W, Chen Y, et al. Wire-based directed energy deposition of NiTiTa shape memory alloys: microstructure, phase transformation, electrochemistry, X-ray visibility and mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103115.
- [5] Halani P R, Shin Y C. *In situ* synthesis and characterization of shape memory alloy nitinol by laser direct deposition[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(2): 650-657.
- [6] Krishna B V, Bose S, Bandyopadhyay A. Laser processing of net-shape NiTi shape memory alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(5): 1096-1103.
- [7] 宋英杰, 张红梅, 顾冬冬, 等. 激光增材制造NiTi轻量化点阵结构变形与回复行为[J]. *中国激光*, 2022, 49(14): 1402303.

- Song Y J, Zhang H M, Gu D D, et al. Compression properties and shape memory effect of NiTi lightweight lattice structures fabricated by laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402303.
- [8] Saud S N, Hamzah E, Abubakar T, et al. Effects of Mn additions on the structure, mechanical properties, and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(10): 3620-3629.
- [9] Sutou Y, Omori T, Wang J J, et al. Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 378(1/2): 278-282.
- [10] Vajpai S K, Dube R K, Sangal S. Microstructure and properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529: 378-387.
- [11] Zhuo L R, Song B, Li R D, et al. Effect of element evaporation on the microstructure and properties of CuZnAl shape memory alloys prepared by selective laser melting[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 127: 106164.
- [12] Volynski I, Shishkovsky I V, Yadroitsev I, et al. Layer-by-layer laser synthesis of Cu-Al-Ni intermetallic compounds and shape memory effect[J]. Inorganic Materials, 2016, 52(6): 566-572.
- [13] Ueland S M, Schuh C A. Superelasticity and fatigue in oligocrystalline shape memory alloy microwires[J]. Acta Materialia, 2012, 60(1): 282-292.
- [14] Gustmann T, Schwab H, Kühn U, et al. Selective laser remelting of an additively manufactured Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy [J]. Materials & Design, 2018, 153: 129-138.
- [15] 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.
- [16] Liu J L, Huang H Y, Xie J X. The roles of grain orientation and grain boundary characteristics in the enhanced superelasticity of $\text{Cu}_{71.8}\text{Al}_{17.8}\text{Mn}_{10.4}$ shape memory alloys[J]. Materials & Design, 2014, 64: 427-433.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Liu Z Y, Li C, Fang X Y, et al. Energy consumption in additive manufacturing of metal parts[J]. Procedia Manufacturing, 2018, 26: 834-845.
- [20] Methani M M, Revilla-León M, Zandinejad A. The potential of additive manufacturing technologies and their processing parameters for the fabrication of all-ceramic crowns: a review[J]. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 2020, 32(2): 182-192.
- [21] Negi S, Nambolan A, Kapil S, et al. Review on electron beam based additive manufacturing[J]. Rapid Prototyping Journal, 2019, 26(3): 485-498.
- [22] 霍明政, 陈捷, 杨琴, 等. 杆径对激光选区熔化 NiTi 合金点阵结构动态减振特性的影响[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402305.
- Huo M Z, Chen J, Yang Q, et al. Influence of rod diameter on dynamic vibration damping characteristics of NiTi alloy lattice structure fabricated by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402305.
- [23] 宋振峰, 高双, 何博, 等. 选区激光熔化 IN625 镍基高温合金长期热暴露组织及性能演变规律研究[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402807.
- Song Z F, Gao S, He B, et al. Long-time thermal exposure microstructures and performance evolution law of selective laser melting IN625 nickel-based superalloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402807.
- [24] Sefene E M. State-of-the-art of selective laser melting process: a comprehensive review[J]. Journal of Manufacturing Systems, 2022, 63: 250-274.
- [25] Yao C, Yin F X, Ji P G, et al. Effects of grain refinement on the microstructures and damping behaviors of a Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy[J]. Intermetallics, 2021, 138: 107315.
- [26] Gera D, Santos J, Kiminami C S, et al. Comparison of Cu-Al-Ni-Mn-Zr shape memory alloy prepared by selective laser melting and conventional powder metallurgy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(12): 3322-3332.
- [27] Xue L, Atli K C, Picak S, et al. Controlling martensitic transformation characteristics in defect-free NiTi shape memory alloys fabricated using laser powder bed fusion and a process optimization framework[J]. Acta Materialia, 2021, 215: 117017.
- [28] Bormann T, Schumacher R, Müller B, et al. Tailoring selective laser melting process parameters for NiTi implants[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(12): 2519-2524.
- [29] Dadbakhsh S, Speirs M, Kruth J P, et al. Effect of SLM parameters on transformation temperatures of shape memory nickel titanium parts[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(9): 1140-1146.
- [30] Hamilton R F, Bimber B A, Taheri Andani M, et al. Multi-scale shape memory effect recovery in NiTi alloys additive manufactured by selective laser melting and laser directed energy deposition[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 250: 55-64.
- [31] Wang X B, Yu J Y, Liu J W, et al. Effect of process parameters on the phase transformation behavior and tensile properties of NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101545.
- [32] Aydogdu A, Aydogdu Y, Adiguzel O. The influence of ageing on martensite ordering and stabilization in shape memory Cu-Al-Ni alloys[J]. Materials Research Bulletin, 1997, 32(5): 507-513.
- [33] Li Z, Wang M P, Guo M X, et al. Effect of cooling rate on the order in martensite of a Cu-Zn-Al alloy[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(1): 123-127.
- [34] Zhou T D, Deng L J, Liang D F. Effect of Si content on ordering degree and electromagnetic characteristics in FeSiAl alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2008, 21(3): 191-196.
- [35] 郑成琪. CuAlMn 形状记忆合金的晶体结构和阻尼性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2011.
- Zheng C Q. Study on the crystal structure and damping capacity of Cu-Al-Mn shape memory alloys[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2011.

Microstructure, Phase-Transformation Behavior, and Properties of Cu-Al-Mn Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

Luo Mengjie¹, Li Ruidi^{1*}, Lu Jing², Yang Xiaoping², Zheng Dan¹, Liu Xinyan³, Lai Duan³,
Wu Huiting¹, Kang Jingtao¹, Deng Shenghua⁴

¹State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;

²China Aviation Sichuan Gas Turbine Research Institute, Chengdu 610500, Sichuan, China;

³Hunan Farsoon High-Technology Co., Ltd., Changsha 410000, Hunan, China;

⁴Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China

Abstract

Objective Ni-Ti shape memory alloys exhibit excellent superelasticity, shape memory properties, and biocompatibility; however, their poor processing performance, high reaction chemical activity of titanium, and high cost seriously limit their applications. It is necessary to develop low-cost shape memory alloys with sound shape memory effects to replace Ni-Ti for industrial applications. Cu-based shape memory alloys have high strength, high conductivity, excellent superelasticity, shape memory effect, a wide range of phase-transition temperatures ($-180-400\text{ }^{\circ}\text{C}$), and low production cost (about 1/10 of Ni-Ti). Although its shape memory effect and stability are lower than those of Ni-Ti, it has apparent advantages under certain conditions (such as hot water temperature control valves, water heaters, decorations, and toys) where the requirements for its shape memory performance and stability are not too harsh. Cu-Al-Ni and Cu-Zn-Al have strong industrial applications due to their low price; however, their poor thermal stability, high-order degree of the parent phase, and high elastic anisotropy in polycrystalline alloys lead to brittleness during deformation. In recent years, Cu-Al-Mn shape-memory alloys (SMA) have attracted considerable attention because of their low price, shape-memory effect, and excellent mechanical properties. An alloy prepared by selective laser melting (SLM) has the characteristics of a fast cooling rate, small grain size, and no component segregation. It has natural advantages in the preparation of complex-shaped parts and has brought unlimited prospects for the preparation and application of Cu-Al-Mn alloys. However, shape memory alloys prepared by SLM still have problems, such as unstable mechanical properties and degradation of functional properties.

Methods Pre-alloyed powders with high sphericity, fluidity, and uniformity prepared by vacuum atomization were used as raw materials in this study. Cu-Al-Mn alloy samples with different laser powers were formed on a stainless-steel substrate without preheating. The microstructure and martensite type of the alloy were determined by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) determined the alloy's phase composition and transformation behavior. The functional properties of the alloys were determined using bending and tensile loading recovery experiments. The microhardness and mechanical properties were measured at room temperature. The local deformation behavior during the tensile process at room temperature was analyzed using a full-field strain analysis. The changes in density, phase composition, phase-transition temperature, mechanical properties, and functional properties caused by changes in laser power were studied.

Results and Discussions The alloy mainly comprises 18R martensite and γ_1 phase at room temperature (Figs. 4 and 8). With the increase of laser power, the molten pool temperature of the alloy increases, the cooling rate decreases, and the solidification path in the alloy changes, which corresponds to the rise in the γ_1 phase in the alloy (Fig. 4). However, the precipitation of γ_1 phase and the volatilization of Al (Table 2) inhibit its precipitation; therefore, the γ_1 phase decreases when the laser power increases from 325 to 375 W. All the alloy samples exhibit the phase-transformation behavior of P (austenite parent phase) \leftrightarrow M (martensite phase) during the heating/cooling process. With the increase in laser power, the intensity of the endothermic/exothermic peak of the DSC curve first increased and then decreased. The number of martensites involved in the phase transformation increased and then decreased (Fig. 6). The sample with 325 W exhibited the best one-way shape memory effect. The shape memory recovery rate exceeded 95% (Fig. 12). The increase of γ_1 phase and the solid solution of Mn make the microhardness of the alloy increase when the laser power increases from 175 W to 325 W (Fig. 9). The sample with a laser power of 175 W had a stress platform for stress-induced martensite reorientation almost parallel to the abscissa. With an increase in the laser power, the work-hardening rate increased. The yield strength of the sample decreased and then increased (Fig. 10). This was accompanied by a change in the deformation behavior from uneven to uniform (Fig. 11), corresponding to the residual strain of the former with an increase in pre-deformation, its growth rate gradually slowed. In contrast, the residual stress of the latter was nearly linear with the pre-deformation (Fig. 13).

Conclusions The results show that the change in type and number of martensite is the main reason for the change in phase transformation behavior and properties of the alloy. With the increase of laser power from 175 W to 325 W, the order degree of the alloy increases, the volatilization of Al element increases, the content of γ_1' and hardness increases, the intensity of DSC exothermic/

endothermic peak increases, the one-way shape memory effect improves, the slope of the stress-induced martensite reorientation platform of the tensile curve at room temperature increases, and the deformation mode of uneven local deformation expansion of 175 W changes to uniform deformation of 375 W. A Cu-Al-Mn alloy with nearly full density (99.89%), nearly 100% one-way shape memory effect and ~ 780 MPa tensile strength was prepared. By adjusting the forming parameters, a feasible method can be provided to control the phase-transition temperature and mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy.

Key words laser technique; selective laser melting; Cu-Al-Mn shape memory alloy; microstructure; mechanical properties