DOI: 10.3901/JME.2020.15.110

激光选区成形 Cu-Al-Mn-Ti 记忆合金的工艺及性能研究*

党明珠 朱文志 田 健 魏青松

(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: 采用激光选区熔化技术成形了 Cu-11.85Al-3.2Mn-0.1Ti(质量分数)合金。采用排水法对成形块体试样进行了致密度测试,优化了工艺参数,对试样进行了物相分析和微观组织分析,利用优化的工艺参数成形了拉伸试样和变形测试试样,测试在不同温度下拉伸试样的力学性能,通过 DSC 曲线分析了试样的相变温度及变形试样的记忆性能。结果表明,当激光功率为 270 W,扫描速度为 500 mm/s,层厚为 0.025 mm,扫描间距为 0.1 mm 时,试样具有接近 100%的致密度;试样的物相中主要为马氏体相和 Cu₂AlMn 相,微观组织中观察到了马氏体组织,并且多为层错结构;拉伸试样在 200 °C 时具有最大抗拉强度 825.6 MPa,延伸率为 20.3%且延伸率随着温度的升高而增大;试样的马氏体相变开始温度约为 260 °C,结束温度约为 249 °C,奥氏体转变温度高于 400 °C,形变回复率在 57%以上。

关键词: 激光选区熔化;铜基形状记忆合金;微观组织;力学性能;记忆性能

中图分类号: TG146

Properties of Cu-Al-Mn-Ti Shape-memory Alloy Processed by Selective Laser Melting

DANG Mingzhu ZHU Wenzhi TIAN Jian WEI Qingsong

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

Abstract: The Cu-11.85Al-3.2Mn-0.1Ti(wt.%) alloy is processed by selective laser melting and the parameters are optimized with the relative density result measured by the Archimedes principle. The phase and microstructures are characterized, and the tensile specimens are formed by using the optimized process parameters. The mechanical properties are tested under different temperature. The phase transformation temperatures are carried out by DSC curves, and the shape memory properties are analyzed. The results show that when laser power, scanning speed, layer thickness and scanning space are 270 W, 500 mm/s, 0.025 mm, 0.1 mm, the maximum relative density of samples is close to 100%. The XRD results and microstructure pictures show that martensite and Cu₂AlMn phase appeared in the samples and most of it is stacking fault structure. Besides, the higher tensile strength and elongation are 825.6 MPa and 20.3% at 200 °C, the elongation increases with the temperature rises. Moreover, the austenite transformation temperature A_s and A_f are 506 °C, 532.5 °C, and deformation recovery rate is over 57%.

Key words: selective laser melting; copper-based shape memory alloy; microstructure; mechanical properties; shape memory effect

0 前言

当给已变形的材料温度变化时,材料可以自动做功回复原形状的特征成为形状记忆效应(Shape memory effect, SME),具有形状记忆效应的合金称为形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA),另外形状记忆合金还具有伪弹性或超弹性的力学记忆效

应^[1-3],因而被视为一种特殊的功能材料受到广泛关注和研究。目前形状记忆合金的研究主要集中在 Ni-Ti 基、Cu 基、Fe 基,其中 Cu 基形状记忆合金具有较好的形状记忆效应、超弹性和高阻尼性能,良好的导电和导热性能,相变可调范围宽、价格低廉(仅为 Ni-Ti 基合金的 10%)等优点,但仍存在强度低、塑性差等问题^[4-5]。Cu-Al-Ni、Cu-Zn-Al、Cu-Al-Mn 为 Cu 基形状记忆合金中研究较多的三类体系,其中 Cu-Al-Ni 系合金塑性较差,Cu-Zn-Al 系合金形状记忆性能优良,但热稳定性差^[6-7],而当 Mn 元素加入至 Cu-Al 二元合金中时,不仅可以降低可变形合金中 Al 的含量,提升合金的形状记忆性能和力学形状记

* 武汉市应用基础前沿(2018010401011281)、国家重点研发计划(2018YFB1105301)、华中科技大学学术前沿团队、国家自然科学基金青年基金(51701078)和中国博士后基金面上(2018M632846)资助项目。
20190824 收到初稿,20191219 收到修改稿

忆性能,还使得合金具有较好的延性^[8-9]。但 Cu-Al-Mn 合金还存在晶粒粗大、冷加工性能差等问题,常常通过添加第四种元素来改善材料性能。如加入 Ti、Cr、Co 元素 Ti 可以细化晶粒,提高马氏体转变温度和形状记忆性能,但会降低材料的冷加工性能,加入 Fe、Ni、Zn 元素也可以提高合金的形状记忆性能^[10]。

激光选区熔化技术(Selective laser melting, SLM)是一种最具潜力的增材制造(Additive manufacturing, AM)技术,通过逐层累积的方式将粉末材料逐层按零件形状进行激光熔化凝固成形。激光选区熔化技术具有成形零件性能优良,可成形复杂形状零件,制造周期短,产品多样定制化等,已广泛应用于航空航天、医疗等领域,用于制造轻量化构件、个性植入体等^[11]。目前 SLM 技术已广泛用于钛合金、不锈钢、Co-Cr 合金^[12-13]等的成形,而由于 Cu、Al 等元素对激光的吸收率较低,SLM 成形上述金属的报道较少,TIAN 等^[14]研究了 SLM 成形 Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti 合金的成形工艺和力学性能,发现试样在 107 J/mm³ 时具有最佳的拉伸性能,室温下拉伸强度为 (541±26) MPa,延伸率为 7.63%±0.39%,高于铸造的样品,将温度升高至 200 °C 时,拉伸强度和延伸率都得到提升。GUSTMANN 等^[15-16]采用 SLM 技术成形了 Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn 和 Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn-0.5Zr 合金,研究中获得了高致密的样品,Zr 元素的

加入提高了合金的相转变温度,发现调整工艺参数可以控制合金的机械性能和相转变温度,这表明 SLM 对于成形高致密度、高质量的 Cu 基形状记忆合金具有优势。本试验基于 SLM 技术的广泛应用和功能材料形状记忆合金的应用前景,将 SLM 技术应用于 Cu-Al-Mn 系形状记忆合金快速成形进行了尝试,研究了成形后的试样的力学和形状记忆性能。

1 试验方法

1.1 试验材料及设备

试验材料为 Cu-11.85Al-3.2Mn-0.1Ti(质量分数)球形粉末,采用雾化法制备,粉末真实密度为 7.0 g/cm³。粉末的微观形貌和粒径分布分别如图 1a 和 1b 所示,粉末形貌呈球形或近球形,表面较为光整,成形时可以表现出较好的润湿能力^[17],粉末粒径呈正态分布,平均粒径为 38.3 μm,形貌和粒径均符合 SLM 成形的粉末要求。

试验采用的 SLM 成形设备为大连美光速造科技有限公司自主研发的 FF-M140 设备,成形台面尺寸为 140 mm×140 mm,最大输出功率为 500 W,最大扫描速度为 5 000 mm/s,采用双缸送粉、刮刀铺粉方式。试验过程为块体样品制造,通过对多参数样品的打印,根据块体致密度等确定最优参数。

(a) 粉末形貌

(b) 粉末粒径分布

图 1 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 粉末形貌和粒径分布

1.2 试验方法

试验中以激光功率作为变量,将激光光斑直径、激光扫描速度、层厚和扫描间距分别设置为 0.08 mm、500 mm/s、0.025 mm 和 0.1 mm。成形过程中,设置激光扫描策略如图 2a 所示,其中箭头表示扫描方向,扫描时在制造层 N 与 $N+1$ 之间激光扫描方向旋转 67°,并在加工前将基板预热至 150 °C,以减少成形件内部应力集中和冷却后残余应力的产生。图 2b 为 SLM 加工成形的块体试样和拉伸试样。

采用 Mastersizer 3000 激光粒度仪进行粉末的粒度测试,采用阿基米德原理进行块体的致密度测试,成形块体经研磨机研磨抛光后用 5 g 氯化铁+10 mL 盐酸+100 mL 水配置成的腐蚀液进行腐蚀。粉末形貌和块体的微观组织采用日本电子显微镜 JSM-7600F 场发射电子显微镜观察并拍照。XRD 物相分析采用日本岛津公司的 XRD-7000S 设备,靶材为铜靶,扫描角度为 20°~90°,扫描速度为 10 (°/min)。力学性能测试采用日本岛津 AG-IC 进行测试,拉伸速度为 0.5 mm/min。断面形貌采用扫描电子显微镜

图 2 激光扫描策略和成形试样

观察。采用热重/差热综合热分析仪 STA449F3 对样品进行 DSC 测试,升降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。形状记忆回复率的测试方法如图 3 所示,将尺寸为 $65\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的试样绕直径为 30 mm 的圆在室温下进行弯曲角度为 θ_1 变形,通过加热至奥氏体转变点以上,记录试样的最终变形角度 θ_2 ,形变回复率 η 计算公式为

$$\eta = \left(1 - \frac{\theta_2}{100 - \theta_1}\right) \times 100\% \quad (1)$$

图 3 形状记忆效应测试方法示意图

2 试验结果及分析

2.1 工艺优化

金属粉末在 SLM 成形过程中经历了多层多道复杂的熔化和凝固过程,若在各工艺参数的共同作用下,金属粉末未能较好地熔化或凝固,易形成孔隙、裂纹等缺陷,因而针对不同的材料均需进行成形工艺参数的优化。本试验中,采用将激光功率作为唯一变量,致密度作为因变量的方法进行工艺优化,用阿基米德原理测试的块体的致密度随激光功率的变化情况如图 4 所示。随着激光功率的增大,块体的致密度先增加后下降,当激光功率为 270 W ,扫描速度为 500 mm/s ,层厚为 0.025 mm ,扫描间距为 0.1 mm 时,块体具有最高致密度接近 100% 。

(a) 不同参数下成形块体试样图

(b) 激光功率与致密度之间的关系

图 4 成形试样在不同致密度下激光功率的变化情况

图 5 为不同激光功率下, 可以看出光镜结果与致密度结果基本一致, 在试样表面均未发现裂纹, 主要表现为孔洞缺陷, 且多为气孔。随着激光功率的提高, 成形面的孔隙率先减少后增加。激光功率为 270 W 时, 试样表面无明显气孔。SLM 成形过程

中粉末受激光加热而快速熔化凝固, 使得粉床中的气体未及时逸出而留在试样内部, 形成气孔, 本试验中通过调节激光功率来降低孔隙率。最终激光功率确定为 270 W, 之后的拉伸件也是以此参数进行打印。

图 5 不同参数下成形块体光镜图

2.2 物相分析

图 6 所示为 Cu-Al 二元相图^[1], 其中可以发生 β 相区的相转变的合金多为形状记忆合金, 在冷却过程中将发生 $\beta_0 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_1 \rightarrow M$ 转变, 其中还会发生 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ 的共析转变, 当冷速大于 $5 \sim 6^\circ \text{C}/\text{min}$ 时, 共析转变会被抑制, 而 SLM 成形过程中, 激光离开粉末后, 冷却速度可达 $10^3 \sim 10^8 \text{ K/s}$ ^[18], SLM 成形技术有利于合金中马氏体的形成, 可以提高合金的形状记忆性能。Mn 元素的加入扩大了 β 相区, 稳定 β 相, 降低马氏体相转变温度, 使合金显示出很好地形状记忆性能^[8]。SLM 成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 试样的 X 射线衍射图, 发现试样中同时存在马氏体和 L_{21} 母相 Cu_2AlMn , 此时合金在冷却过程中发生 $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L_{21}$ 的有序转变^[19], 由于 Ti 含量加入较少, 并未出现 $L_{21}\text{-Cu}_2\text{TiAl}$ 相, 但常温中马氏体的含量明显多于铸造, 充分表明了 SLM 有利于形状记忆合金获得更优的功能性组织。

图 6 Cu-Al 二元相图

2.3 显微组织分析

SLM 成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 试样的 X 射线衍射图、微观组织形貌在光学显微镜和场发

射扫描电子显微镜下观察分别如图 7~9 所示。由图中可以看出晶粒的平均尺寸在 $40\ \mu\text{m}$ 左右, 晶粒内部多为层状马氏体组织, 这与 XRD 检测结果一致。形状记忆合金的形状记忆效应的实现需要具备除热弹性马氏体转变外, 马氏体的结构应是孪晶或层错^[20], 由图 7 中可以明显看出马氏体组织为层状, 排列有序, 呈现出良好的自协调性, 有利于合金试样成形后表现出良好的变形性能。

图 7 SLM 成形 $\text{Cu}_{11.85}\text{Al}_{13.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$ 试样 X 射线衍射图

图 8 SLM 成形 $\text{Cu}_{11.85}\text{Al}_{13.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$ 试样的光镜图

图 9 SLM 成形 $\text{Cu}_{11.85}\text{Al}_{13.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$ 试样的电镜图

2.4 力学性能分析

SLM 成形 $\text{Cu}_{11.85}\text{Al}_{13.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}$ 试样的常温拉伸应力应变曲线如图 10a 所示, 试样的最大抗拉强度为 $786.8\ \text{MPa}$, 断裂延伸率为 16.2% , 试样拉伸曲线显示出试样为脆性断裂, 从图 11a、图 11b 的断口形貌可以看出, 试样断裂过程中形成了解理台阶和河流状花样, 断裂后的断口也未形成缩颈。为进一步研究试样的高温力学性能, 将试样在 $200\ ^\circ\text{C}$ 和 $300\ ^\circ\text{C}$ 下也进行了拉伸测试, 结果分

别如图 10b、图 10c 所示。其中温度升高至 $200\ ^\circ\text{C}$ 时, 最大抗拉强度为 $825.6\ \text{MPa}$, 断裂延伸率为 20.3% , 与常温相比均有所提高, 但断裂方式仍为脆性断裂, 断裂面(图 11c、图 11d)呈现解理台阶和河流状花样。而当温度升高至 $300\ ^\circ\text{C}$ 时, 拉伸应力-应变曲线出现了屈服阶段, 有塑性变形产生, 断面中除了解理面外, 还有韧窝(图 11e、图 11f), 因而试样的最大抗拉强度降低至 $595.3\ \text{MPa}$, 断裂延伸率提高至 42.16% 。

图 10 SLM 成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 试样拉伸应力-应变图

图 11 SLM 成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 试样断面形貌图

2.5 记忆性能分析

试验中采用 TG-DSC 设备对试样进行了热分析测试, 得到的 DSC 曲线如图 12a 所示, 发现合金的奥氏体转变总并明显, 经实际测试温度在 400 °C 左右, 合金的马氏体相变开始温度约为 260 °C, 结束温度约为 249 °C, 低于 RUPA 等^[21]用 DSC 测试方法研究了铸造 Cu-12.5Al-5Mn-1.22Ti(质量分数)的马氏体相转变温度 490 °C, 显著高于 MALLIK 等^[22]研究中的铸造 Cu-12.5Al-5Mn-xTi($\omega_{\text{Ti}}=0.5\%, 1.1\%, 2.0\%$)的 30 °C

左右的相转变温度, 并且 RUPA 和 MALLIK 的研究都指出 Ti 元素的加入降低了 Cu-Al-Mn 三元合金的相转变温度, 对比可见, SLM 技术由于其成形可以逆向调控形状记忆合金的相转变温度。合金在常温下为马氏体状态。另外对打印的条形测试件进行了记忆性能测试如图 12b~12d 所示, 首先利用外力将样件变形至图 12c, 变形后的试样用酒精灯加热后形状回复, 回复率在 57% 左右。

图12 DSC曲线及零件变形过程

3 结论

(1) SLM成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 最优工艺参数为: 激光功率为 270 W, 扫描速度为 500 mm/s, 层厚为 0.025 mm, 扫描间距为 0.1 mm, 致密度最高达 100%。

(2) 试验中 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 合金试样致密度的高低主要与气孔缺陷有关, 通过调节激光功率单一变量, 促使成形中气体快速逸出, 减少气孔缺陷的产生, 提高试样成形质量。由于 SLM 成形过程中粉末经历了快速熔化和凝固, 试样中共析转变被抑制, 在常温下内部组织多为层状马氏体组织, 具备表现出良好形状记忆性能的基本条件。

(3) SLM 成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 试样在 200 °C 下的拉伸强度为 825.6 MPa 高于常温和 300 °C, 但断裂延伸率随着温度的升高而有显著提高, 300 °C 时断裂延伸率为 42.2%。分析断面形貌图可知, 随着温度的升高, 试样的断裂方式由脆性断裂逐渐转变为脆性断裂和塑性断裂结合。

(4) 通过对形状记忆性能进行分析可知, SLM 成形 Cu11.85Al3.2Mn0.1Ti 试样的奥氏体起始转变点在 400 °C 以上, 相转变温度较高, 施加外力后加热变形回复率在 57% 以上。

参考文献

- [1] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
XU Zuyao. Martensite transformation and martensite[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [2] ADIGÜZEL O. Martensite ordering and stabilization in copper based on shape memory alloys[J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30(6): 755-760.
- [3] RADEV D D. Mechanical synthesis of nanostructured titanium-nickel alloys[J]. Advanced Powder Technology, 2010, 21(4): 477-482.
- [4] 黄海友, 王伟丽, 刘记立, 等. 高性能 Cu 基形状记忆合金组织设计研究进展[J]. 中国材料进展, 2016(11): 835-842.
HUANG Haiyou, WANG Weili, LIU Jili, et al. Progress on the applications of Cu-based shape memory alloys[J]. Materials China, 2016(11): 835-842.
- [5] LIU Jili, HUANG Haiyou, XIE Jianxin. The roles of grain orientation and grain boundary characteristics in the enhanced superelasticity of Cu71.8Al17.8Mn10.4 shape memory alloys[J]. Materials&Design, 2014, 64: 427-433.
- [6] XIAO Zhu, FANG Mei, LI Zhou, et al. Structure and properties of ductile CuAlMn shape memory alloy synthesized by mechanical alloying and powder metallurgy[J]. Materials & Design, 2014, 58: 451-456.
- [7] YANG Shuiyuan, ZHANG Fan, WU Jialin, et al. Superelasticity and shape memory effect in Cu-Al-Mn-V shape memory alloys[J]. Materials & Design, 2017, 15: 17-25.
- [8] KAINUMA R, TAKAHASHI S, ISHIDA K. Ductile shape memory alloys of Cu-Al-Mn system[J]. Metal. J. de Phys. IV, 1995, 5(C8): 961-966.
- [9] KAINUMA R, TAKAHASHI S, ISHIDA K. Thermoelastic martensite and shape memory effect in Cu-Al-Mn alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A,

- 1996: 2187-2195.
- [10] SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1999, 273-275: 375-379.
- [11] 魏青松. 增材制造技术原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- WEI Qingsong. Principles and applications of additive manufacturing technology[M]. Beijing: Science Press, 2017,
- [12] ZHANG Laichang, ATTAR H. Selective laser melting of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(4): 463-475.
- [13] BUCHBINDER D, MEINERS W, PIRCH N, et al. Investigation on reducing distortion by preheating during manufacture of aluminum components using selective laser melting[J]. *Journal of Laser Applications*, 2014, 26(1): 012004.
- [14] TIAN Jian, ZHU Wenzhi, WEI Qingsong, et al. Process optimization, microstructures and mechanical properties of a Cu-based shape memory alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 754-764.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 李瑞迪. 金属粉末选择性激光熔化成型的关键基础问题研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- LI Ruidi. Research on the key basic issues in selective laser melting of metallic powder[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.
- [18] 赵晓. 激光选区熔化成形模具钢材料的组织与性能演变基础研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- ZHAO Xiao. Fundamental research on the microstructure and properties evolution of tool steels fabricated by selective laser melting[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [19] CHEN Xinren, ZHANG Fan, CHI Mengyuan, et al. Microstructure, superelasticity and shape memory effect by stress-induced martensite stabilization in Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloys[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2018, 236-237.
- [20] 李周, 汪明朴, 徐根应. 铜基形状记忆合金材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.
- LI Zhou, WANG Mingpu, XU Genying. Materials of Cu-based shape memory alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [21] RUPA D, ASHISH K, PRAVIR K, et al. Role of alloying additions on the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 60-66.
- [22] MALLIK U S, SAMPATH V. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 469(1-2): 156-163.
-
- 作者简介: 党明珠, 女, 1996 年出生, 博士研究生。主要研究方向为增材制造。
E-mail: d201880332@hust.edu.cn
- 魏青松(通信作者), 男, 1975 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为增材制造。
E-mail: wqs_xn@163.cn