

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.015

Sn对铜合金激光选区熔化微熔池组织及性能的影响

李小璇¹,王曾洁¹,贺定勇¹,潘润蓬¹,刘轩²,薛济来²

(1. 北京工业大学 材料与制造学部,北京 100124;
2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要:优化激光选区熔化(SLM)功率、扫速、扫描间距参数调控策略,使Cu-5%Sn、Cu-15%Sn和Cu-24.6%Sn(质量分数)合金成形致密度分别达99.2%、99.7%和99.7%。发现该SLM成形凝固相转变行为与显微组织均有非平衡凝固特征, α 相Cu-5%Sn合金中主要为 α -Cu(Sn)固溶体相, α 相Cu-15%Sn合金中为 α -Cu(Sn)与 δ -Cu₁₁Sn₁₁两相, β 相Cu-24.6%Sn合金中 β 相不完全分解而析出 γ 与 δ 相。Sn含量由5%增至15%,抗拉强度由384 MPa增至695 MPa,但断裂总延伸率由22.7%降至12%。 α 相中未见明显择优取向, β 相Cu-24.6%Sn合金中有织构与SLM堆积方向平行,拉伸性能呈现强各向异性。

关键词:铜合金;有色金属;冶金熔池;激光选区熔化;力学性能

中图分类号:TG146.1 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2021)05-0092-05

Effect of Sn Content on Micro Molten Pool Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Cu Alloys

LI Xiao-xuan¹, WANG Zeng-jie¹, HE Ding-yong¹, PAN Run-peng¹, LIU Xuan², XUE Ji-lai²

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Selective Laser Melting (SLM) was used to prepare Cu-Sn alloys with optimized parameters such as laser power, scanning speed and hatching space and forming density of SLM built Cu-5%Sn, Cu-15%Sn and Cu-24.6%Sn (mass fraction) reaches 99.2%, 99.7%, and 99.7% respectively. It is found that solidification phase transformation and microstructure show non-equilibrium characteristics. α phase Cu-5%Sn alloy contains mainly α -Cu (Sn) solid solution phase, while α phase Cu-15%Sn alloy is composed of α -Cu (Sn) and δ -Cu₁₁Sn₁₁ phases, and β phase Cu-24.6%Sn alloy has partially decomposed to γ and δ phases. As Sn content rises from 5% to 15%, tensile strength increases from 384 MPa to 695 MPa, while fracture extension drops from 22.7% to 12%. No obvious preferred orientation exists in α Cu-Sn alloys, while texture parallel to building direction of SLM appears in β Cu-24.6%Sn alloy with strong anisotropy in tensile properties.

Key words: copper alloy; nonferrous metals; molten pool; selective laser melting; mechanical property

近年来,从基本铜锡合金出发,不断创新开发出具有高强高导、高强高弹及高耐蚀的先进器件,在军

工及民用电子、工业电气装备、新一代网络通讯技术中获得许多新的技术应用^[1-3]。伴随着我国先进制

收稿日期:2020-11-23

基金项目:北京市教委科技计划资助项目(KM201910005010);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-UM-15-049)

作者简介:李小璇(1996-),女,新疆新疆人,硕士研究生;通信作者:王曾洁(1985-),女,江苏淮安人,博士,讲师

造(中国制造 2025)、战略新兴产业发展对高端铜合金复杂连接部件的需求不断提升,铜锡合金激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)法成形制备、组织性能调控的研究受到愈来愈多的关注^[4-6]。

金属粉末在 SLM 高能激光作用下熔化形成独特微小液相熔池并经历快速冷凝与重熔交替过程,与传统冶金和熔炼铸造既有相似之处,又在冶金熔池特征及所获合金性能方面存在差异。研究表明^[7],随 Sn 含量增加(0~22%,下文除特别说明外,均为质量分数),合金强度可得到不断提高,但当 Sn 含量大于 5%时,熔铸合金中溶质偏析较为严重,同时更多脆性相析出,虽然强度得到提升,但塑性已显著下降,亦不适于后序轧制或锻造应用。而 SLM 成型 Cu-10%Sn^[4]、Cu-15%Sn^[5]、Cu-20%Sn 合金^[6]时,液相截留溶质元素效果强,可直接成形制备比传统工艺含 Sn 量更高且性能更优异的铜合金制品。由此可见,SLM 成型时合金成分对组织性能的影响规律有别于传统制备工艺,且铜锡合金高温急冷相转变对组分及变温速率极为敏感^[8],但以往文献对此报道关注甚少,有关 SLM 成型组织及力学性能与 Sn 含量变化的耦合关系和影响机制的研究报道尤为鲜见。本文选取 α 相 Cu-5%Sn、Cu-15%Sn 及 β 相 Cu-24.6%Sn 三种合金作为 SLM 成型研究对象,探索 Sn 含量对铜合金 SLM 成型参数选择、微熔池组织及力学性能的影响规律,研究积累改进铜合金 SLM 冶金熔炼过程及合金组织性能精细调控所需要的关键性新数据。

1 原料及试验

1.1 原料及设备

选用德国制 EOS M100 设备进行 SLM 成型试验,所用原料为有研粉末新材料有限公司提供的气

雾化 Cu-5%Sn、Cu-15%Sn、Cu-24.6%Sn 合金粉末,三种粉末测试结果显示,粉末中氧含量均低于 0.02%,流动性 1.490 s/50 g,筛选后选用粒度 30~50 μm 的粉末。在成型腔内通入高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$),碳钢基板预热温度 80 $^{\circ}\text{C}$,成型块体尺寸为 5 mm \times 5 mm \times 5 mm。激光扫描策略设置为:层间扫描路径夹角为 67 $^{\circ}$,扫描层厚 20 μm ;并针对三种铜合金对激光吸收率的差异,分别按照三因素(激光功率、扫描速度、扫描间距)三水平正交设计 9 组激光成型参数,并计算该设计参数对应的激光能量密度值,综合考察激光能量密度对合金 SLM 成型致密度的影响。

1.2 微观结构表征与力学性能测试

采用 D8-Advance X 射线衍射仪(参数)分析 SLM 成型合金的相组成;激光共聚焦 LEXT OLS4100 观察成形样品表面,SU8020 扫描电子显微镜分析其显微组织。应用图像分析法测量样品孔隙率获得 SLM 成型合金的致密度。依据 ASTM E-8 标准分别 SLM 成型制备 3 mm 厚拉伸板状试样,在 INSTRON 5985 万能材料试验机上进行准静态拉伸试验。

2 分析与讨论

2.1 铜合金激光选区熔化成形参数调控

表 1 为不同 Sn 含量铜合金激光选区熔化成形正交试验因素及对应的水平表。SLM 成型时激光功率(Laser Power, LP)、扫描速度(Scanning Speed, SS)、扫描间距(Hatching Space, HS)参数对合金成形存在交互影响作用,因此本文根据公式 $\phi = LP / (SS \times HS \times H)$ 计算各组试验参数对应的激光能量密度值 $\phi(\text{J}/\text{mm}^3)$,讨论其对合金致密度的影响,式中 H 为层厚。

表 1 铜合金激光选区成形试验正交设计参数及水平

Table 1 SLM parameters and corresponding levels for orthogonal experimental design

合金成分	激光功率/W	扫描速度/(mm \cdot s $^{-1}$)	扫描间距/mm	试验数量
Cu-5%Sn	120,140,160	300,600,900	0.03,0.05,0.07	9
Cu-15%Sn	100,120,140	600,800,1000	0.04,0.06,0.08	9
Cu-24.6%Sn	60,70,80	400,600,800	0.05,0.07,0.09	9

图 1 显示出不同 Sn 含量铜合金激光能量密度与致密度关系的变化,这主要是由于铜合金对激光能量的吸收率会随溶质含量不同而发生改变。其中随 Sn 含量增加,合金成型获得最高致密度值所对应的激光能量密度呈下降趋势。Cu-5%Sn 合金致

密度最高值为 99.2%,如 A 点所示,所需激光能量密度近 400 J/mm^3 ,而 Cu-15%Sn 合金与 Cu-24.6%Sn 合金致密度最高值分别如 B 点、C1 与 C2 点所示,均达到 99.7%,所需激光能量密度范围下降至 100~200 J/mm^3 。综合以上数据,本文优选铜锡合

金 SLM 致密化成形参数如下:1)160 W,300 mm/s,0.07 mm 成型制备 Cu-5%Sn 合金;2)140 W,600 mm/s,0.08 mm 成型制备 Cu-15%Sn 合金;3)70 W,400 mm/s,0.07 mm 成型制备 Cu-24.6%Sn 合金。

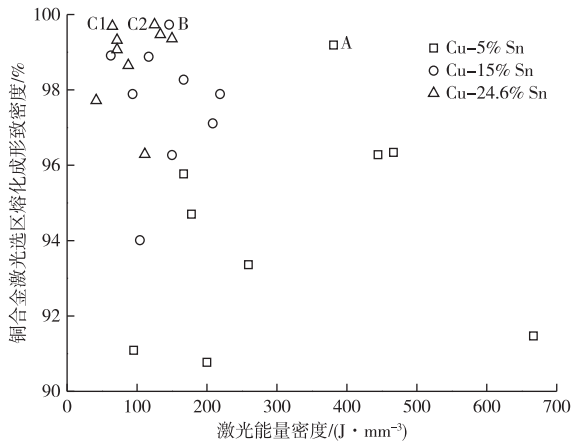


图 1 不同 Sn 含量铜合金 SLM 成型激光能量密度与致密度关系图

Fig. 1 Effects of laser energy density on densities of SLM Cu alloys with varying Sn content

2.2 铜合金激光选区熔化相组成分析

图 2 分别显示出在优选 SLM 参数条件下成型的三种合金 XRD 谱及所附铜锡二元相图^[9]。从图 2 可见,Sn 含量 5% 的合金中主要为 α -Cu(Sn) 固溶

体相;而 Sn 含量 15% 的合金中主要存在 α -Cu(Sn) 与 δ -Cu₄₁Sn₁₁ 两相。由图 2 右侧铜锡二元相图可见,铜合金中 Sn 的固溶度随温度改变发生较为明显的变化,从 798 °C 降至 520 °C 时,Sn 固溶度从 13.5% 增加至 15.8%,当继续下降至 350 °C 时,Sn 固溶度又下降至 11%,因此 Cu-15%Sn 合金粉末在激光作用下熔化并在高温急速冷凝过程中, α -Cu(Sn) 固溶体首先从液相中形核结晶,随温度降低发生包晶反应 $L + \alpha \rightarrow \beta$,先结晶 α 相周围将析出 β 相,且随温度继续降低, β 相将进一步发生分解而析出 δ 相,故 SLM 成型凝固 Cu-15%Sn 合金中可发现存在 α 与 δ 两相。以上含 5%Sn 与 15%Sn 的两种铜合金均为 α 相合金,而 Sn 含量 24.6% 的铜合金为 β 相合金,其 SLM 成型凝固相主要由 β 、 γ 与 δ 铜合金相组成。相图显示, γ 相与 δ 相均位于 β 相右侧相区,表明 Cu-24.6%Sn 合金在 SLM 快速凝固过程中母相已发生分解并析出 γ 相与 δ 相,但 XRD 谱中并未见 α 相衍射信息,可见在 SLM 成型急速冷凝过程中 β 相的分解转变并未如相图中 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ 反应所示进行完全。这主要是由于铜与锡原子尺寸差距较大,原子间扩散速度远低于 Cu-Ag、Cu-Mg、Cu-In 等合金,而 SLM 成型时微熔池冷凝速率极高,约 $10^4 \sim 10^6$ °C/s,因此合金的相转变行为难以符合相图所示平衡态反应,进而在相组成与成型显微组织方面呈现非平衡凝固特征。

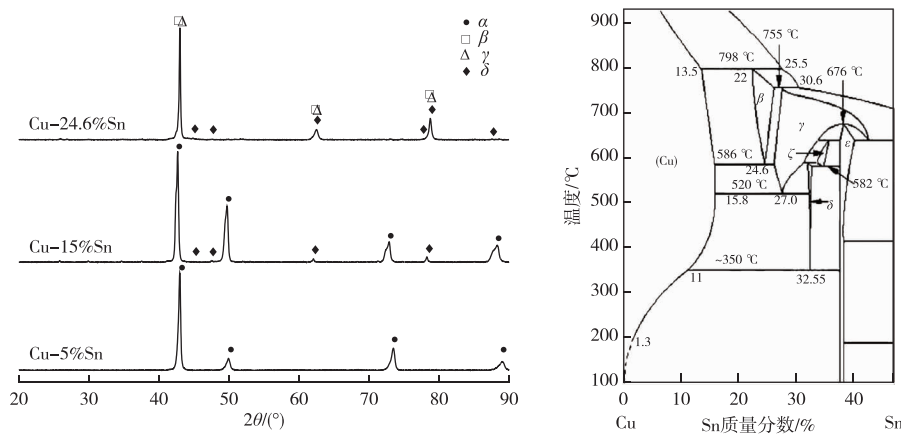


图 2 不同 Sn 含量铜合金激光选区熔化成型样品 XRD 谱及所附铜锡二元相图^[9]

Fig. 2 XRD patterns of SLM Cu alloys with varying Sn content and Cu-Sn binary phase diagram^[9]

2.3 铜合金激光选区熔化微熔池组织特征

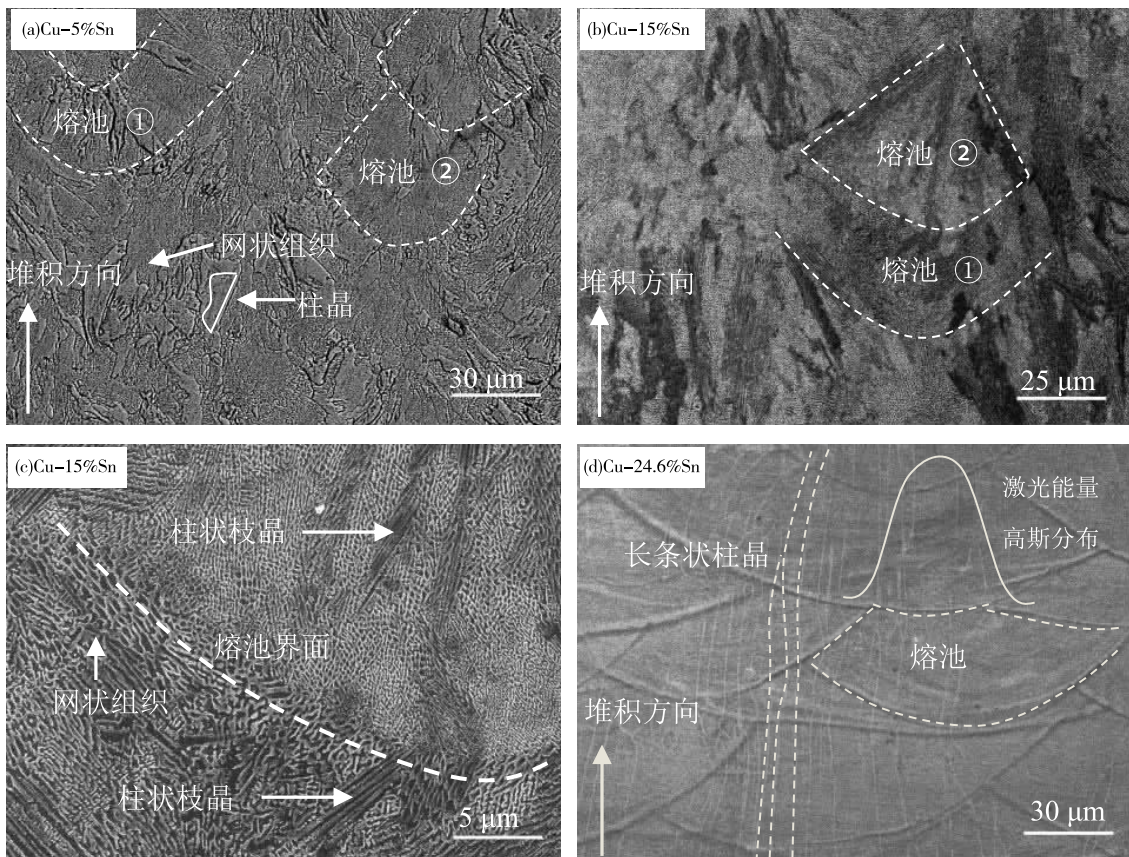
对三种铜合金优选 SLM 参数的成型样品进行扫描电子显微分析,结果见图 3。从图 3 可看出,SLM 成型组织均由宽约 50~100 μ m 的微熔池层层堆积组成,但随 Sn 含量变化,微熔池及其界面的组织特征呈现显著变化。Cu-5%Sn 与 Cu-15%Sn 中

存在两类微熔池典型形貌,如图 3a 与 3b 中熔池 ①与②所示,而 Cu-24.6%Sn 合金中微熔池宽度均超过以上两种合金,且已凝固层的微熔池受下一层激光作用而引起重熔的区域相对较大。本文分析认为,三种合金熔池形貌差异主要与合金粒径分布状况及在激光作用下所形成熔滴的铺展性相关。本文

所采用激光热源光斑尺寸为 $40\ \mu\text{m}$, 能量呈高斯分布, 如图 2d 中白色实线所示, 所用三种合金粉末粒径分布状态近似, 因此可忽略其影响。在这三种铜锡合金中, 随 Sn 含量增大, 合金导热率随之下降, 所能吸收的激光能量可得到大幅度提升, 因而可使粉末熔体温度升高, 其熔滴冷凝时间则相应延长。而熔滴在冷凝的同时, 也会在基底或已凝固层上快速铺展。因此, 如果凝固时间延长, 熔滴铺展过程便将优先于凝固过程而进行, 由此形成相对更扁平的扇形熔池。由于每一层熔滴铺展良好, 故其成型块体上表面粗糙度将得到有效改善, 激光共聚焦对成型合金上表面测试结果显示, 随 Sn 含量增大, 其面粗糙度 S_a 依次为 7.562 、 8.159 、 $6.101\ \mu\text{m}$, 与以上熔池铺展趋势的形貌观察结果一致。

对比三种合金熔池内部组织可发现, 对于 α 相铜锡, Cu-5%Sn 合金凝固组织主要有柱状晶与网状组织, 见图 3a; Cu-15%Sn 合金则主要为柱状枝晶与网状组织, 枝晶间距小于 $1\ \mu\text{m}$ 。结合图 2 中 X 射线衍射分析结果可知, Cu-5%Sn 合金中柱状晶与 Cu-15%Sn 合金中柱状枝晶均为 $\alpha\text{-Cu}(\text{Sn})$ 固溶体

相, 而网状组织区域则为 α 固溶体相与富 Sn 合金相, 其中含 15% Sn 合金中的富 Sn 相可确定为 $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 。对于 β 相 Cu-24.6% Sn 合金, SLM 凝固组织多为贯穿多层熔池生长的 β 相长条状柱晶, 宽度约为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$, 如图 3d 中白色长直虚线所示。在本文采用激光扫描路径逐层旋转 67° 的成型条件下, SLM 成型两种不同成分的 α 相铜锡合金均有效避免了层与层间晶粒形成择优取向, 但 SLM 成型 β 相合金中晶粒贯穿熔池外延生长现象却清晰可见。由以上对熔池组织的比较分析可见, α 相铜锡合金凝固结晶时由于温度与成分间隔范围较大, 在微米尺度上已形成枝晶, 被枝晶分隔开的液相在成分过冷与复杂温度场耦合影响下结晶为富 Sn 网状组织, 因而微熔池内部不易形成择优取向, 而 β 相铜锡合金结晶成分间隔非常小, 急速冷凝时 β 相于微熔池内大量形核并迅速长大成为柱状晶, 形成更为明显的择优取向。激光在扫描新层时, 已凝固层晶粒顶部(或侧部)经历重熔再结晶时更易沿原有晶粒取向向外延生长, 由此形成图 3d 中贯穿熔池长条状晶粒。



(a)Cu-5%Sn; (b)Cu-15%Sn; (c)Cu-15%Sn; (d)Cu-24.6%Sn

图 3 Sn 含量对铜合金激光选区熔化熔池组织特征的影响

Fig. 3 Effects of Sn content on molten pool microstructure in SLM Cu alloys

2.4 铜合金激光选区熔化力学性能

图4为不同Sn含量的铜合金SLM成型样品拉伸工程应力—应变曲线,拉伸方向与SLM成型堆积方向垂直。图中可见Cu-5%Sn合金抗拉强度为384 MPa,断裂总延伸率为22.7%,当Sn含量增加至15%时,合金抗拉强度提高至695 MPa,但总延伸率下降为12%,继续增加Sn含量至24.6%时,合金发生严重脆断。结合图2相组成与图3熔池组织特征分析表明,当Sn含量由5%增加至15%时,Sn在 α 相合金中的固溶量增大,形成晶格畸变应力场,可有效阻止位错运动,因而合金屈服强度与抗拉强度会得到有效提高。但与此同时,因Sn含量增大导致合金组织在微米尺度出现大量脆硬富Sn的 δ 相,并从网状组织内的晶粒边界析出,因而导致合金在强度提高的同时,其塑性下降。当Sn含量为24.6%时,SLM成型组织中已形成与SLM成型堆积方向平行的织构,如图3d中平行排列的长条柱状晶所示,与拉伸试样受力方向呈垂直关系,故合金拉伸时迅速脆断,表现出强各向异性。

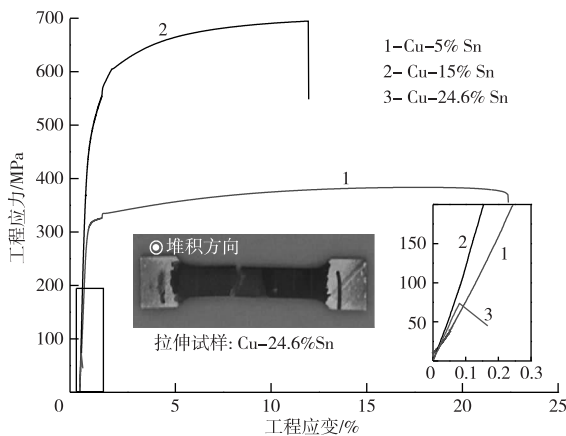


图4 Sn含量对铜合金激光选区熔化成型件拉伸力学性能的影响

Fig. 4 Effects of Sn content on tensile properties of SLM Cu alloys

3 结论

1) 分别优选SLM激光功率、扫描速度、扫描间距参数调控策略,采用160 W、300 mm/s、0.07 mm成型制备Cu-5%Sn合金的致密度达99.2%;140 W、600 mm/s、0.08 mm成型制备Cu-15%Sn合金的致密度达99.7%;70 W、400 mm/s、0.07 mm成型制备Cu-24.6%Sn合金的致密度达99.7%。

2) 铜锡合金SLM成型凝固相转变行为与成型

显微组织均呈现非平衡凝固特征。随Sn含量增加, α 相Cu-5%Sn合金中主要为 α -Cu(Sn)固溶体相, α 相Cu-15%Sn合金中则主要存在 α -Cu(Sn)与 δ -Cu₄₁Sn₁₁两相, β 相Cu-24.6%Sn合金中 β 相发生不完全分解析出电子化合物 γ 相与 δ 相。

3) 合金激光吸收率随Sn含量增加而不断提高,SLM微熔池呈现更扁平化特征。SLM成型两种 α 相合金组织中均未见明显择优取向,随Sn含量由5%增加至15%,合金抗拉强度由384 MPa升至695 MPa,但塑性显著下降,断裂总延伸率由22.7%降至12%。 β 相Cu-24.6%Sn合金已形成与SLM堆积方向平行的织构,拉伸性能表现出强各向异性。

参考文献

- [1] 李摇昂,刘雪峰,俞摇波,等. 金属增材制造技术的关键因素及发展方向[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 159-166.
LI Y A, LIU X F, YU Y B, et al. Key factors and developmental directions with regard to metal additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(2): 159-166.
- [2] GUSTMANN T, SANTOS J, GARGARELLA P, et al. Properties of Cu-based shape memory alloys prepared by selective laser melting[J]. Shape Memory Superelasticity, 2017, 3: 24-36.
- [3] YAN M, WU Y C, CHEN J C, et al. Microstructure evolution in preparation of Cu-Sn contact wire for high-speed railway[J]. Advanced Materials Research, 2011, 415-417(1): 446-451.
- [4] SCUDINO S, UNTERDORFER C, PRASHANTH K G, et al. Additive manufacturing of Cu-10Sn bronze[J]. Materials Letters, 2015, 156: 202-204.
- [5] MAO Z, ZHANG D Z, JIANG J, et al. Processing optimization, mechanical properties and microstructural evolution during selective laser melting of Cu-15Sn high-tin bronze[J]. Materials Science & Engineering A, 2018, A721: 125-134.
- [6] 山本貴文,湯田稜也,長柄毅一. レーザ積層造形により作製したCu-Sn系合金造形体の金属組織と機械的特性に及ぼす熱処理の影響[J]. 銅及び銅合金技術研究会誌, 2018, 57(1): 137-141.
YAMAMOTO T, YUDA R, NAGAE T. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Cu-Sn alloys fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Japan Institute of Copper, 2018, 57(1): 137-141.

(下转第111页)

- [48] BISWAL B K, JADHAV U U, MADHAIYAN M, et al. Biological leaching and chemical precipitation methods for recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9):12343-12352.
- [49] YANG Y X, ZHENG X H, CAO H B, et al. A closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11):9972-9980.
- [50] YANG Y X, YANG H L, CAO H B, et al. Direct preparation of efficient catalyst for oxygen evolution reaction and high-purity Li_2CO_3 from spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ batteries [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236:1-9.
- [51] MENG X Q, HAO J, CAO H B, et al. Recycling of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials from spent lithium-ion batteries using mechanochemical activation and solid-state sintering[J]. Waste Management, 2019, 84:54-63.

(上接第 96 页)

- [7] 罗继辉. 两相区连铸铜锡合金的化学成分和组织性能变化规律及机理[D]. 北京:北京科技大学, 2017.
- LUO J H. Evolution and mechanism of chemical composition, microstructure and properties for two-phase zone continuous casting Cu-Sn alloy [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [8] LI X, IVAS T, SPIERINGS A B, et al. Phase and microstructure formation in rapidly solidified Cu-Sn and Cu-Sn-Ti alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735:1374-1382.
- [9] FURTAUER S, LI D, CIPID D, et al. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results [J]. Intermetallics, 2013, 34:142-147.