

PACS: 62.20.fg; 81.40.-z

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Юлія Никируй, Степан Мудрий, Юрій Кулик, Назар Попільовський,
Ігор Штаблавий

Синтез композитів із пам'яттю форми методом лазерного спікання порошку

Кафедра фізики металів, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна
Yuliya.nykyruy@lmu.edu.ua

У роботі досліджується вплив різних параметрів лазерної обробки, а також атмосфери на еволюцію мікроструктури порошкового сплаву Cu-Al-Ni та утворення фаз з пам'яттю форми, синтезованих за допомогою лазерного спікання порошкової суміші чистих елементів методами селективного лазерного спікання/плавлення (selective laser sintering/melting, SLS, SLM). Експериментальні результати показали, що синтез у вакуумі 10^{-2} Па замість атмосфери повітря значно покращує консолідацію частинок порошку, запобігаючи утворенню оксидів. Методами X-променевого дифракційного аналізу та сканувальної електронної мікроскопії досліджено, що в результаті багатостадійного лазерного сканування, включаючи попереднє нагрівання та постобробку, утворюється гетерогенна мікроструктура, що складається з аустенітної та мартенситної фаз, які відповідають за ефект пам'яті форми. Аналіз кривих X-променевої дифракції для зразка, отриманого в оптимізованих режимах SLM, показує складну еволюцію фазового складу. Було виявлено, що інтенсивність основного аустенітного рефлексу вдвічі вища, ніж інтенсивність залишкового піку міді Cu. Це свідчить про те, що вибрані параметри лазерного сканування забезпечили достатнє термічне навантаження для глибокого легування компонентів порошкової суміші. Завдяки високим швидкостям охолодження вдалося зафіксувати перехідні морфологічні стани зразків, які можна розглядати як інформативні модельні структури, що дозволяють дослідити еволюцію матеріалу від порошкової суміші до функціонального градієнтного композиту, що важливо для розуміння фізики формування фаз з пам'яттю форми в адитивному виробництві. Комп'ютерне моделювання проведене методом молекулярної динаміки, демонструє, що за умов лазерної обробки, що використовуються в цьому дослідженні, зародки аустенітної фази можуть формуватися безпосередньо з рідкого стану. Це підтверджується утворенням мікрообластей зі структурою типу ОЦК одразу після плавлення та їх існуванням у широкому діапазоні температур. Результати дослідження мікротвердості показують значну варіативність значень локальної мікротвердості, що пояснюється складною гетерогенною композитною структурою. Домінування аустенітної фази в поєднанні з субмікронною комірчастою структурою підтверджує формування функціонального сплаву з фазами з ефектом пам'яті форми.

Ключові слова: сплав Cu-Al-Ni, сплав з пам'яттю форми, адитивне виробництво, селективне лазерне плавлення, лазерне спікання порошку на підкладці, мікротвердість, функціональний градієнтний композит.

Подано до редакції 17.05.2026 р.; прийнято до друку 10.08.2026 р.; опубліковано 18.09.2026 р.

Вступ

Матеріали з керованими властивостями охоплюють значну сферу досліджень, зокрема в галузі розробки композитів, отриманих із компонентів із різними фізико-хімічними характеристиками. Змінюючи об'ємну частку кожного компонента,

можна досягти специфічних функціональних характеристик. Сьогодні різноманітні композитні матеріали успішно застосовуються в широкому спектрі технологічних галузей. Ще одним перспективним класом матеріалів є функціонально-градієнтні матеріали (ФГМ), що характеризуються контрольованою просторовою зміною складу; їх

активно досліджують протягом останнього десятиліття. Розробка цих матеріалів спочатку була натхненна біологічними системами, що існують у природі [1, 2, 3]. Термін «градієнтні матеріали» описує поступову зміну структурних або хімічних характеристик, завдяки чому матеріали набувають нових властивостей і функціональних можливостей. Одна з перших робіт, присвячених створенню градієнтних металевих матеріалів, стосувалася дослідження зміни розміру зерен міді від центральної частини злитка до його периферії. Важливо те, що така градієнтна структура здатна забезпечити високу міцність без зниження пластичності [4,5,6]. Поєднання міцності та пластичності, властиве градієнтно-структурованим металам і сплавам, стимулювало зусилля із покращення інших ключових властивостей, а саме: тріщиностійкості [7], втомної міцності [8], зносостійкості [9] та корозійної стійкості [10].

Матеріали з градієнтною структурою класифікують за двома ознаками. Перша стосується структурного градієнта (розмір зерна, товщина пластинчастих фаз, об'ємний розподіл дефектів, пор тощо), а друга – хімічного градієнта (градієнт розподілу фаз, градієнт хімічного складу, градієнт розподілу продуктів розпаду твердих розчинів). Такі матеріали зазвичай отримували класичними методами, зокрема термічною та механічною обробками, а також різними видами поверхневої обробки металів і сплавів. Розвиток адитивних технологій відкрив можливість створювати (проектувати) градієнтні матеріали як зі структурними, так і з хімічними градієнтами. Зокрема, змінюючи склад порошкової суміші та режими лазерної обробки, такі матеріали можна синтезувати за допомогою селективного лазерного спікання або сплавлення порошку. Тому сучасний підхід до проектування елементів і механізмів базується на відході від концепції однорідних матеріалів на користь систем із програмованим просторовим розподілом властивостей. У цьому контексті особливе місце займають функціонально-градієнтні матеріали (ФГМ), чия архітектура дозволяє мінімізувати напруження на межі розділу фаз та оптимізувати питому міцність конструкцій. Проте, якщо класичні дослідження у сфері ФГМ зосереджуються переважно на регулюванні механічних властивостей (твердості, зносостійкості чи в'язкості руйнування) шляхом варіювання структурних параметрів, то перспективним напрямом розвитку є створення градієнтних функціональних композитів (ГФК). Інтеграція фаз із пам'яттю форми (ФПФ) у градієнтні структури відкриває принципово нові можливості для інженерії. Створення градієнта за хімічним чи фазовим складом у межах одного виробу забезпечує локальний контроль температур мартенситних перетворень. Це забезпечує багатостадійну активацію або диференційоване демпфування, що є критично важливим для робототехніки, медицини та аерокосмічної галузі.

Використання селективного сплавлення порошкового шару (SLM, PBF) із сумішами порошків чистих елементів (легування in-situ) замість

попередньо виготовлених сплавів порошків дає змогу безпосередньо контролювати локальний хімічний склад у кожній точці матеріалу [11]. Водночас складність фізико-хімічних процесів під час лазерного опромінення порошкової суміші Cu-Al-Ni через високу теплопровідність мідної матриці та схильність алюмінію до селективного випаровування потребує детального вивчення закономірностей формування фазового складу та мікроструктурної цілісності. Крім того, різноманітні методи постобробки демонструють значний вплив на функціональність сплаву з пам'яттю форми (СПФ) на основі системи Cu-Al-Ni [12, 13]. Для покращення якості поверхні та зменшення мікропористості обробку лазерним переплавленням комбінували із традиційним селективним лазерним плавленням [14, 15]. Було розроблено різні стратегії сканування для модифікації та оптимізації мікроструктур [16, 17, 18].

Метою цієї роботи є встановлення закономірностей синтезу фаз із пам'яттю форми в системі Cu-Al-Ni методом селективного лазерного плавлення суміші порошків Cu, Al, Ni та вивчення впливу параметрів лазерного обладнання на консолідацію частинок і формування мікроструктури та фазового складу градієнтного функціонального композиту.

I. Матеріали та методи

Порошкову суміш готували шляхом ретельного змішування чистих порошків Cu, Al та Ni, які попередньо просіяли крізь сито 100 мкм. Суміш змішували у співвідношенні: 81.6 міді, 14.4 алюмінію та 4 нікелю (Cu81.6Al14.4Ni4,0 мас. %). Чисті порошки змішували разом в автоматичному змішувачі протягом 60 хв для отримання однорідної порошкової суміші. Отриману суміш використовували для пошарового селективного лазерного плавлення (SLM) і спікання на підкладці (PBF). Для спікання порошкової суміші використовували систему лазерного сканування, оснащену наноімпульсним волоконним лазером із довжиною хвилі 1065 нм та гаусівським лазерним променем, за різної потужності (P) та швидкостей сканування.

На Рис. 1 показано схему лазерного опромінення порошку, де сфокусований лазерний промінь сканує поверхню з кроком сканування (Sc). Ширина лазерного треку відповідає діаметру променя у фокальній площині. Обробку матеріалу здійснювали як в атмосфері повітря, так і у вакуумі 10^{-2} Па. Стратегія сканування полягала у двонаправленому переміщенні променя (рух туди-назад) із поворотом вектора променя на 90 градусів на кожній ітерації. Кожен етап обробки (попереднє нагрівання, сплавлення та переплавлення) складався з п'яти ітерацій. Робочі параметри та етапи обробки наведено в таблиці 1.

Для дослідження структури композиту після лазерного сплавлення порошку використовували метод X-променевої дифракції (XRD, випромінювання Cu-K α , довжиною хвилі 0,15418 нм) та емісійно-польовий сканувальний електронний

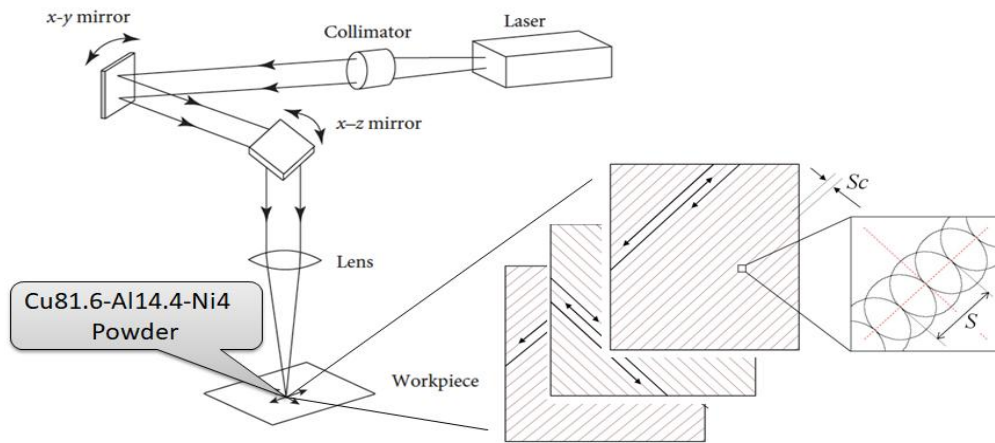


Рис. 1. Схема установки для SLM/PBF та методика сканування.

Таблиця 1.

Робочі параметри LPBF

Режим	Попередній нагрів	Сплавлення	Пост-обробка / переплавлення
№	Потужність лазера, Вт	Потужність лазера, Вт	Потужність лазера, Вт
1	-	37.5	-
2	-	40.0	-
3	-	42.5	-
4	20	42.5	42.5
5	20	45.0	45.0
6	20	47.5	47.5
7	20	42.5	-
8	20	45.0	-

мікроскоп (FE-SEM) Hitachi S-4100 із детектором вторинних електронів. Мікротвердість вимірювали за допомогою приладу NOVOTEST. Дослідження процесу спікання наночастинок здійснювали методом Молекулярної динаміки з використанням вільного відкритого пакету для класичної молекулярної динаміки LAMMPS. Для візуалізації отриманих результатів використовували інструменти OVITO, які дають змогу не лише візуалізувати процес моделювання, а й проводити розрахунки [19].

II. Результати та обговорення

У результаті пошарового спікання на підкладці методом селективного лазерного плавлення порошкової суміші було отримано зразки суцільного композитного матеріалу з різною міцністю та пористістю. Криві X-променевої дифракції (XRD), показані на Рис. 2а, свідчать про формування багатофазної структури. Було виявлено рефлекси, що відповідають міді, мартенситу та високо-температурному аустеніту ($\beta 1$). У зразках, отриманих за режимів нижчої енергії, виявлено CuO та Cu_2O , що вказує на вплив повітряної атмосфери на структуру матеріалу. X-променеві криві 4 і 5 демонструють чіткі піки аустеніту та слабкі, але помітні піки мартенситу. Співвідношення інтенсивності основних піків вказує на переважання аустенітної складової в цих зразках

(Рис. 2b). Поява рефлексів мартенситу на дифракційній картині свідчить про фазове перетворення під час швидкого охолодження після лазерного нагрівання.

Сканувальна електронна мікроскопія (FESEM) отриманих зразків дозволила виявити специфічну структуру, характерну для зразків на початкових стадіях консолідації внаслідок лазерного нагрівання. Мікроструктуру можна охарактеризувати як гетерогенну, з розвинутою поверхнею, що складається з частково розплавлених частинок (рис. 3). Цей процес можна описати як утворення рідких капілярних містків (шийок) між твердими частинками, що відбувається під час лазерного плавлення [20]. Під час сплавлення між окремими елементами суміші утворилися мікрозв'язки (зони утворення шийки або мікростітки), як показано на рисунках. Це вказує на активний перебіг поверхневої дифузії та локального плавлення в зоні термічного впливу лазера. Наявність мікростітків підтверджує успішний початок формування монолітного сплаву. Внаслідок активного утворення шийок структура характеризується нерегулярними, глибокими та відкритими порами складної несферичної форми, які нагадують контури пустот між частинками (рис. 3а). Така морфологія є типовою для синтезу з переважанням капілярних сил і високого поверхневого натягу розплаву [21, 22]. Відсутність сферичних газових пор може свідчити про те, що

структура сформувалася за механізмами як рідиннофазового, так і твердофазового спікання.

Описана поверхня демонструє складний баланс між енергією лазера та теплофізичними властивостями системи Cu-Al-Ni. Високий коефіцієнт

відбиття та висока теплопровідність сприяють швидкому відведенню тепла, що призводить до «заморожування» розплаву в дискретні структурні елементи [23]. Отримана текстура може свідчити про незавершене злиття та суттєвий вплив поверхневого

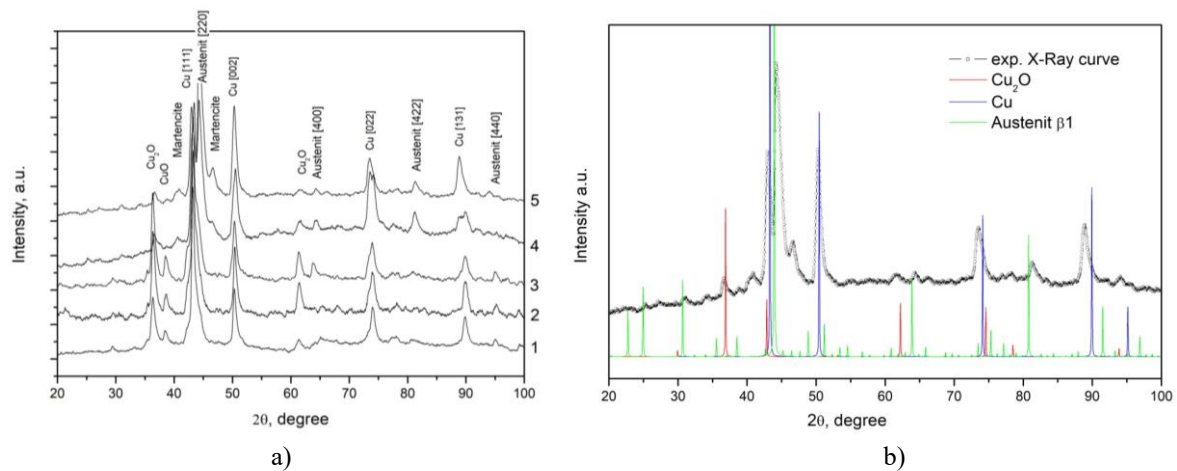


Рис. 2. Криві рентгенівської дифракції зразків Cu-Al-Ni, сплавлених в атмосфері повітря (а), детальний аналіз кривої 5 (b).

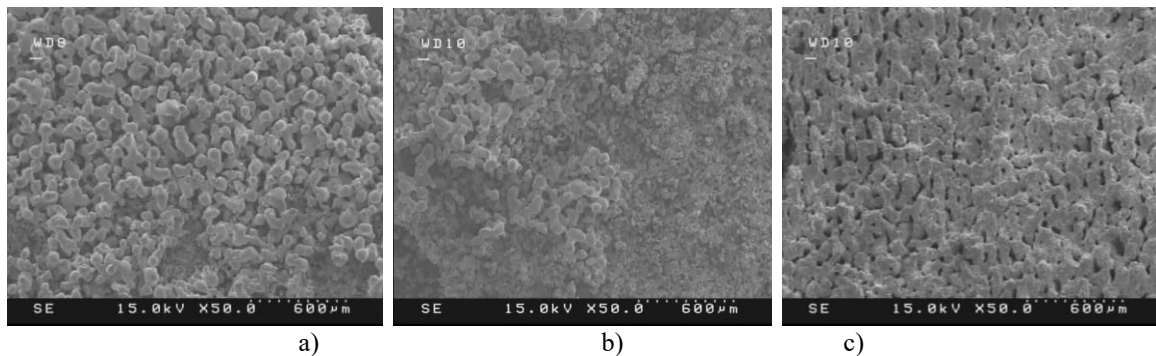


Рис. 3. FESEM-зображення мікроструктури Cu-Al-Ni після процесу LPBF з режимом 3 (а), 4 (b) та 5 (с).

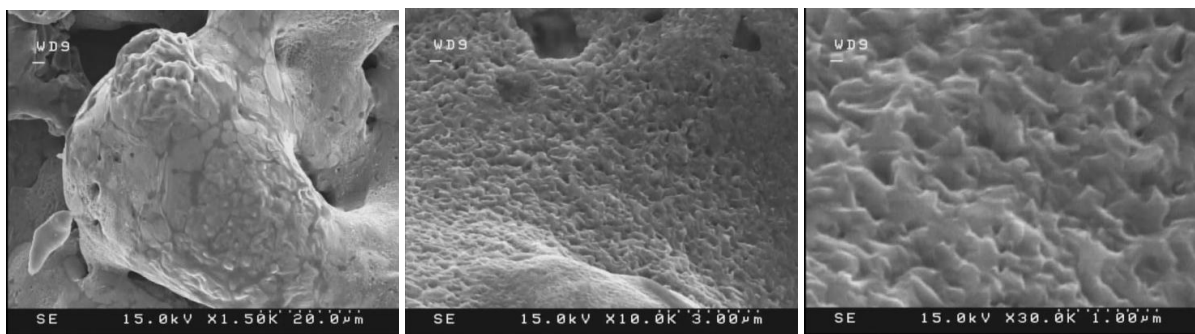


Рис. 4. FESEM- зображення поверхні шийок (режим 2).

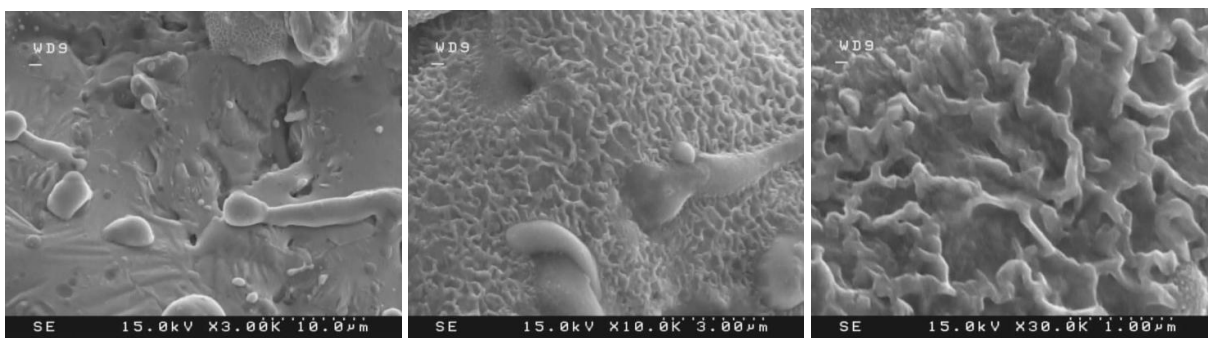


Рис. 5. FESEM- зображення комірчастої мікроструктури (режим 5).

натягу, що призводить до утворення розвиненого «коралоподібного» рельєфу із великою площею поверхні (Рис. 3). Ця структура узгоджується з результатами X-променевого аналізу (Рис. 2). Наявність зон незавершеного сплавлення елементів зумовлює наявність сильних рефлексів чистих елементів, тоді як зони зв'язування можуть бути осередками формування сплаву з пам'яттю форми (аустеніту та мартенситу).

Зі збільшенням потужності лазера спостерігається більш консолідована мікроструктура (Рис. 3b і 3c), що вказує на більш оптимальний баланс між енергією лазера та теплофізичними характеристиками порошку. Цей структурний стан характеризується наявністю комірок з характерним розміром близько 1 мкм (Рис. 4 і 5). Така структура може бути результатом надвисоких швидкостей охолодження (10^5 – 10^7 К/с), що властиво процесам SLM. У режимах 4 і 5 спостерігається збільшення відносної щільності матеріалу завдяки консолідації частинок; шийки розширюються, а пори набувають більш сферичної форми та менших геометричних розмірів. Це може свідчити про формування стабільної ванни розплаву, яка заповнює вільні проміжки між частинками порошку. Відсутність великих фрагментів мідного порошку, що корелює зі зменшенням інтенсивності відповідних піків на XRD, може свідчити про ефективну дифузію всередині розплаву. Переважання піку аустеніту (220) над піком міді (111) вказує на те, що аустеніт $\beta 1$ став основною фазою у зразку (Рис. 2b). Оскільки інтенсивність піку на кривих XRD прямо пропорційна об'ємній частці фази, можна вважати, що більша частина порошкової суміші (Cu, Al, Ni) прореагувала між собою, утворивши фазу з пам'яттю форми. Отже, режим лазера був достатнім для розплавлення більшості частинок міді та дифузії в них алюмінію й нікелю. Залишковий пік міді (111), ймовірно, зумовлений наявністю найбільших частинок порошку, які не встигли повністю розчинитися. Наявність чистого металу дозволяє розглядати матеріал як композит із градієнтною структурою.

Аналіз зразків, отриманих в атмосфері повітря, показав значний вплив кисню на фазовий склад системи Cu-Al-Ni та на формування мікроструктури. Зокрема, рентгеноструктурний аналіз виявив оксиди міді (CuO , Cu_2O) у цих зразках. Наявність оксидів у зоні розплаву вважається дестабілізуючим фактором для процесу SLM. Оксидні плівки, а особливо тугоплавкий Al_2O_3 , мають значно вищу температуру плавлення, ніж металева матриця, що погіршує змочування та сплавлення частинок порошку (що значною мірою спричиняє явище кулькоутворення «balling»). На рентгенограмах ми бачимо лише оксиди міді, однак оксид алюмінію (Al_2O_3) часто не дає чітких піків (він може бути аморфним або дуже тонким). Окиснення також може призвести до зміни стехіометрії сплаву та перешкоджає утворенню функціональної аустенітної фази $\beta 1$, яка відповідає за ефект пам'яті форми.

Наступним етапом дослідження було проведення синтезу в безкисневому середовищі (вакуумній камері з тиском 10^{-2} Па) для уникнення впливу атмосферних

газів на динаміку розплаву. Аналіз мікроструктури зразків, синтезованих у вакуумі, за допомогою FESEM виявив незначне збільшення консолідації матеріалу порівняно із синтезом на повітрі. Теж спостерігається ефект кулькоутворення, але на поверхні зразків чітко видно зони сплавлення з характерними лазерними треками. Застосування додаткової стадії переплавлення сприяє зменшенню пористості. Зокрема, на поверхні зразка (Рис. 7) спостерігається зменшення розміру пор до 5–10 мкм, які набувають більш сферичної форми. Водночас мікроструктура є гетерогенною і характеризується як зонами з нанозернистою структурою із середнім розміром зерна менше 50 нм (Рис. 8), так і ділянками з мартенситною структурою [23, 24, 25], яка проявляється переважно на шийках (Рис. 9), а також зернистою структурою (Рис. 10). X-променевий аналіз виявив інтенсивні рефлексії від аустенітної фази та чистої міді, причому в деяких зразках інтенсивність піків аустеніту перевищувала інтенсивність піків мідної матриці (Рис. 6a), що свідчить про ефективність легування безпосередньо в процесі синтезу (in-situ). Також було виявлено слабкі, але чіткі піки мартенситної фази.

Отримані результати можна пояснити змінами термодинамічних умов у зоні лазерного впливу внаслідок вакуумування та багатадійного нагрівання. Відсутність кисню запобігає утворенню оксидів на поверхнях частинок, що сприяє змочуванню та дифузії компонентів. Зменшення розміру пор та їх округлість є наслідком зниження в'язкості розплаву на стадії переплавлення, що дозволяє силам поверхневого натягу ефективніше гомогенізувати розплав. Формування нанозернистої структури може бути результатом надвисоких швидкостей охолодження, які обмежують ріст зерен. Водночас поява мартенситних «ламелей» вказує на те, що концентрація алюмінію та нікелю в мідній матриці є достатньою для утворення метастабільних фаз із пам'яттю форми безпосередньо в процесі адитивного синтезу. Вища інтенсивність піків аустеніту порівняно з піками міді підтверджує, що поєднання попереднього підігріву та вакууму забезпечує необхідний енергетичний баланс для розчинення порошків елементів та утворення інтерметалідного з'єднання.

Мікроструктурні стани, які простежуються на рисунках 7–10, є проміжними стадіями синтезу. Завдяки високій теплопровідності міді можна отримати «структурний відбиток» процесу SLM. Оскільки консолідація частинок є незавершеною, ми можемо спостерігати зони дифузії на межі контакту між частинками міді, алюмінію та нікелю. Для глибшого розуміння консолідації частинок та вивчення процесу селективного лазерного плавлення на атомному рівні було проведено моделювання методом Молекулярної динаміки для наночастинок, які містять кількість атомів, що відповідає елементному складу досліджуваного сплаву. Для аналізу процесів, що відбуваються на межі контакту використовували модель із трьома частинками (міді, алюмінію та нікелю).

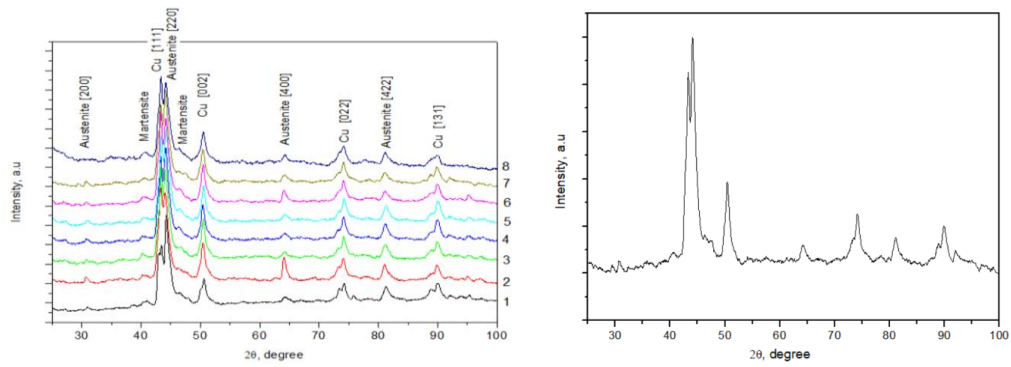


Fig. 6. Криві рентгенівської дифракції зразків Cu-Al-Ni SLM сплавлених у вакуумі (а), детальний аналіз кривої 7 (b).

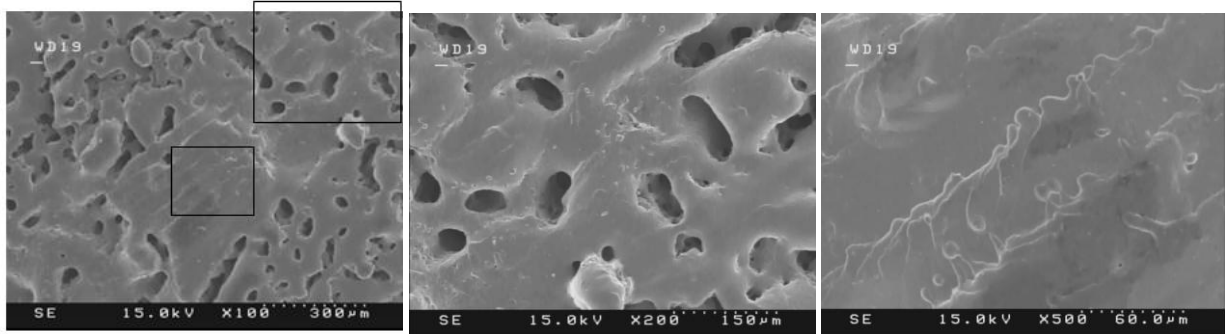


Fig. 7. FESEM зображення мікроструктури Cu-Al-Ni після процесу LPBF у вакуумі.

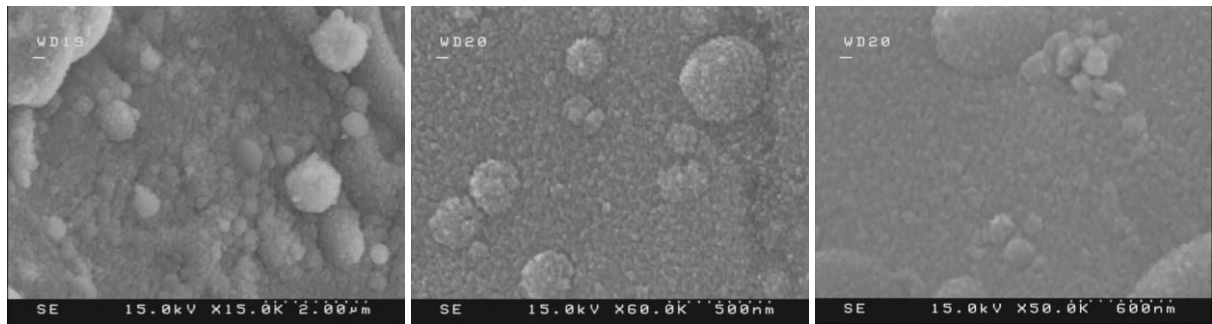


Fig. 8. FESEM зображення наноструктурованої поверхні зразків.

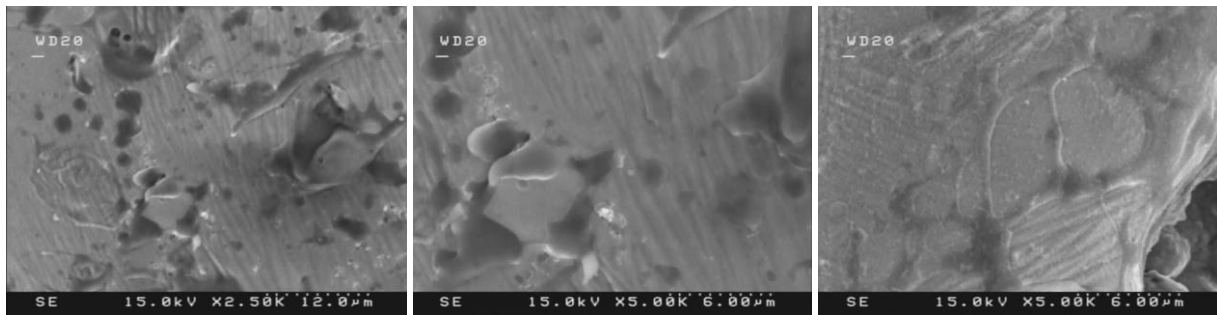


Fig. 9. FESEM зображення пластинчастої структури.

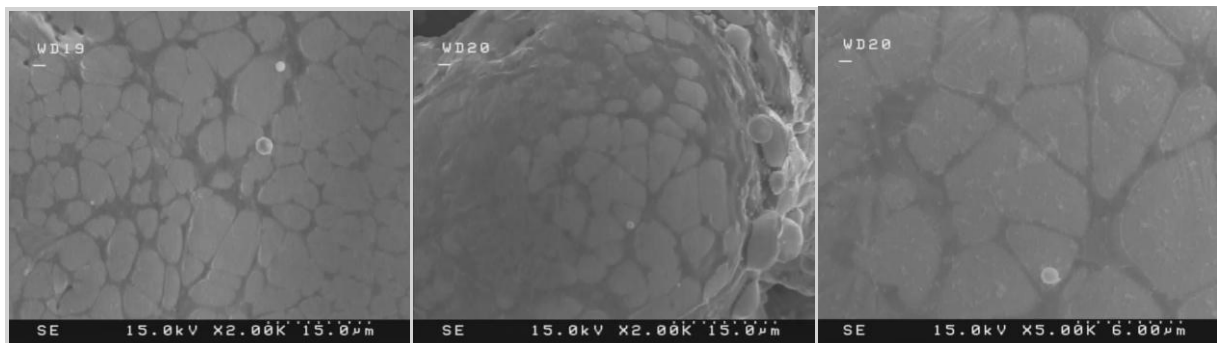


Fig. 10. FESEM зображення поверхні мікроструктури.

Рисунок 11а відображає основні стадії плавлення та дифузійного змішування металевих частинок. Тут темно-сірі атоми відповідають алюмінію, світло-сірі – нікелю, а помаранчеві – міді. На основі візуального аналізу можна дійти висновку, що спочатку відбувається плавлення алюмінію та змочування ним міді й нікелю, після чого безпосередньо починається змішування. При досягненні температури 1354 K частинки повністю змішуються, і під час подальшого нагрівання проходить гомогенізація розплаву.

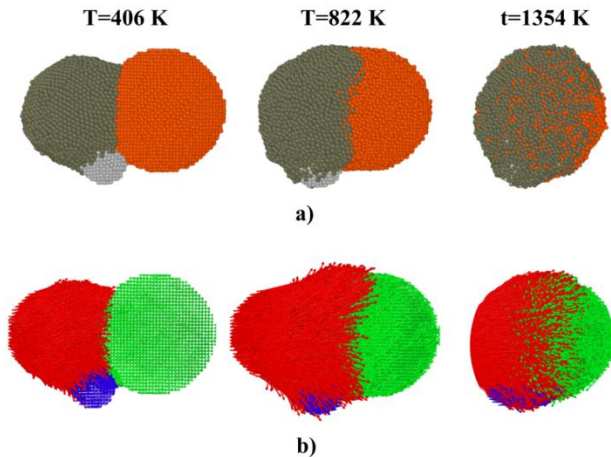


Рис. 11. Візуалізація процесу плавлення частинок міді, алюмінію та нікелю відповідно до результатів моделювання.

Процес дифузійного змішування атомів під час плавлення було досліджено на основі аналізу траєкторій руху атомів, показаних на рисунку 11b. Як бачимо, утворення шийки між частинками міді та алюмінію починається з дифузії атомів алюмінію при температурі близько 406 K. При температурі 822 K швидкість дифузійного змішування зростає через вищу концентрацію вакансій у зоні шийки між частинками та їх міграцію в об'єм частинки. Водночас міграція вакансій у бік центру частинки сприяє дифузії атомів у бік шийки. Процес змішування алюмінію та міді наближається до завершення при температурі приблизно 1354 K (Рис. 11), що близька до температури плавлення міді. При цій температурі залишається лише невелика кількість нікелю, який не встиг дифундувати. Для забезпечення повної гомогенізації розплаву моделювання проводилося до температури 1779 K, що на 50 K вище за температуру плавлення нікелю.

Окрім дослідження процесу змішування частинок міді, алюмінію та нікелю, ми проаналізували фрагменти атомних структур із різними типами впорядкування, що відповідають найближчому сусідству атомів у кристалічному стані (Рис. 12). Для цього було використано метод Аккланда-Джонса [27]. Відповідно до цього методу кожному атому присвоюється кристалічна структура, локальне оточення якої відповідає одній із відомих структур (об'ємоцентрована кубічна, гранецентрована кубічна, об'ємоцентрована гексагональна або ікосаедрична). На рисунку 12 показано динаміку відносної частки атомів із різними конфігураціями сусідства в межах

двох досліджуваних температурних діапазонів. Перший температурний діапазон відповідає дифузійному змішуванню атомів, а другий – гомогенізації.

Слід зазначити, що всі компоненти досліджуваного сплаву у кристалічному стані мають гранецентровану кубічну ґратку. Тому при найнижчій температурі частка атомів із таким типом структури є найвищою (Рис. 12, а). Однак навіть при найнижчій температурі, двадцять відсотків атомів належать до структурних одиниць з іншою структурою. У цьому випадку структура в рідкому стані позначена як «Other». З підвищенням температури частка атомів, що відповідають кубічній гранецентрованій (ГЦК) структурі, зменшується, тоді як кількість рідкої фази збільшується. При температурі 1354 K кількість атомів із структурою ГЦК наближається до нуля. Незважаючи на це, утворена наночастинка має елементи структури з упорядкуванням, подібним до об'ємоцентрованої кубічної (ОЦК) та гексагональної щільноупакованої (ГЩУ) ґраток. З огляду на те, що структура ґратки ГЦК, з точки зору її найближчого упакування, подібна до ГЩУ структури можна припустити, що утворення останньої є наслідком незначного переходу ГЦК – ГЩУ.

Важливо зазначити, що під час плавлення утворюється структура з найближчим сусідством атомів, яка відповідає об'ємоцентрованій кубічній ґратці. Ця структура може утворюватися внаслідок зменшення щільності упаковки атомів, що відбувається під час нагрівання. Максимальна кількість атомів із такою конфігурацією становить близько 15 відсотків при температурі 1354 K. Підвищення температури призводить до зменшення частки атомів із кубічною об'ємоцентрованою структурою та до збільшення частки атомів із структурою, характерною для розплаву. На основі отриманих результатів щодо формування структури в рідкому стані можна припустити, що під час кристалізації сплаву ділянки з ОЦК структурою можуть слугувати центрами кристалізації для фаз, що призводить до формування подібної структури в кристалічному стані.

Х-променевий аналіз та дослідження мікроструктури свідчать про формування композиту з багатофазною структурою, яка складається з локальних ділянок чистої міді та сплаву Cu-Al-Ni. Для дослідження механічних властивостей матеріалу у сплавлених ділянках було проведено вимірювання мікротвердості за методом Вікерса. Такий підхід дозволив уникнути впливу пор або макродефектів і визначити локальний опір пластичній деформації, що є важливим для розуміння функціональних характеристик сплаву.

Загальне середнє значення мікротвердості досліджуваного зразка становило 253 HV. На Рис. 13 наведено частотний розподіл значень HV по зразку та його статистичний аналіз. Стандартне відхилення є дуже високим (близько 40% від середнього значення), що вказує на неоднорідність матеріалу. Значення 518 HV свідчить про наявність дуже твердих локальних ділянок, якими можуть бути інтерметалідні

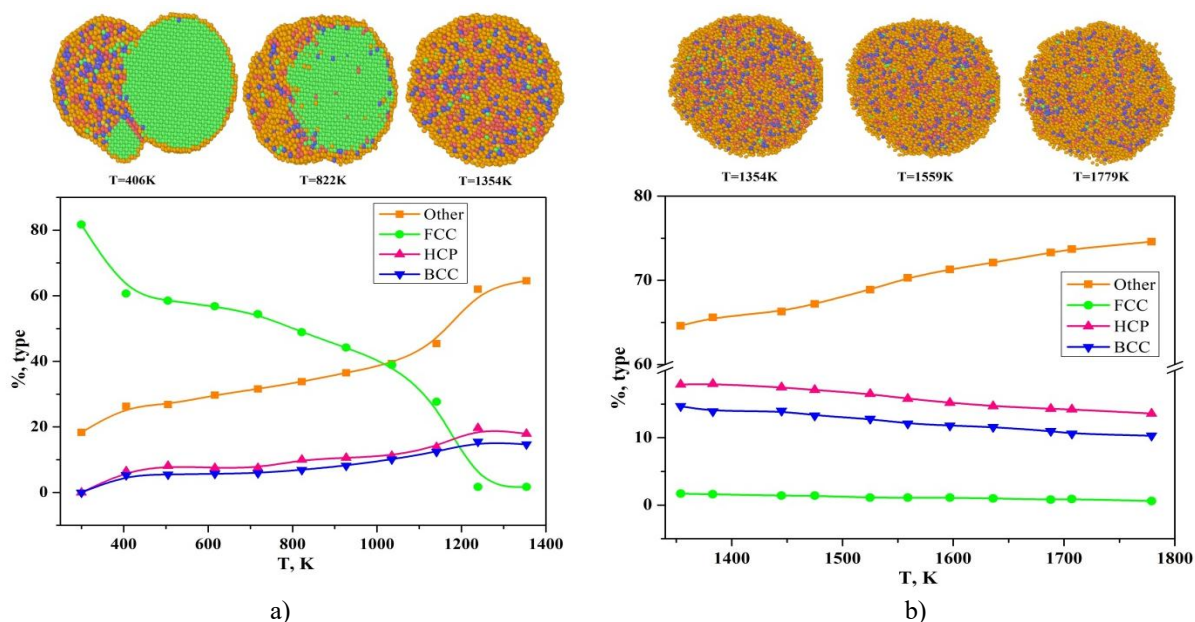


Рис. 12. Еволюція атомної структури сплавів $\text{Cu}_{81.6}\text{Al}_{14.4}\text{Ni}_4$ під час плавлення елементарних порошків.

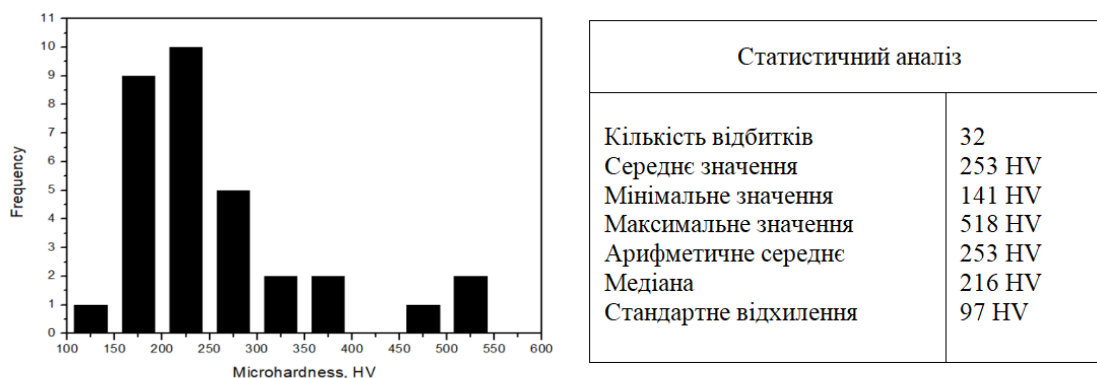


Рис. 13. Мікротвердість за Вікерсом сплаву синтезованого методом LPBF.

включення або мартенситні зерна з високою щільністю дефектів решітки. Частотний розподіл є асиметричним. Більшість значень групується в діапазоні 150–250 HV. Для порівняльного аналізу мікротвердість становить 100–150 HV для міді, 150–200 HV для аустеніту та 200–350 HV для мартенситу.

Однак варто зазначити, що загальна мікротвердість композитного матеріалу є недостатньо інформативною. З огляду на структурну неоднорідність зразків, було використано метод індентування в локальних ділянках з наступним усередненням значень мікротвердості різних зон одного зразка. Вимірювання мікротвердості проводилися в межах ущільнених фрагментів («острівців») металевої матриці, що залишилися після механічного полірування. Для кожного «острівця» виконували серію з 5–7 відбитків, результати яких усереднювали для отримання репрезентативного значення локальної мікротвердості. Відповідно, в Таблиці 2 наведено значення локальної мікротвердості для окремих ділянок зразка. Оскільки мікротвердість є структурно-чутливою характеристикою, значні відхилення локальних значень найімовірніше зумовлені відмінностями у фазовому складі та ступені консолідації частинок

порошку. Такий розкид механічних властивостей також корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу, що підтверджує фазову неоднорідність сплаву, яка є притаманною для неповної гомогенізації компонентів під час синтезу LPBF.

Таблиця 2.

Локальні вимірювання мікротвердості	
Середня мікротвердість, HV	Локальна мікротвердість, HV
253.4 ± 80.2	260,80 ± 26,6
	339,11 ± 40,4
	195,77 ± 28,7
	156,40 ± 11,9
	346,54 ± 142,9
	209,51 ± 20,5

Висновки

У роботі проаналізовано мікроструктуру та механічні властивості сплаву Cu-Al-Ni , синтезованого методом LPBF із суміші металевих порошків. Досліджено перехідні структурні стани та

морфологічні особливості синтезованих зразків, які можна розглядати як інформативні модельні структури, що дозволяють простежити еволюцію матеріалу від механічної суміші порошків до функціонального інтерметалідного сплаву, що важливо для розуміння фізики формування фаз із пам'яттю форми в адитивному виробництві. Виявлено утворення гетерогенної багатофазної структури з наноструктуруванням (розміри зерен < 50 нм), що є наслідком високих швидкостей охолодження та температурних градієнтів, притаманних процесу SLM.

Аналіз кривих рентгенівської дифракції зразка, одержаного за оптимізованих режимів SLM, продемонстрував значну еволюцію фазового складу. Виявлено, що інтенсивність основного рефлексу аустеніту вдвічі перевищує інтенсивність піку залишкової міді. Це свідчить про те, що обрані параметри лазерного сканування забезпечили достатнє теплове навантаження для глибокого легування компонентів суміші порошків. Переважання фази аустеніту в поєднанні з субмікронною комірчастою структурою підтверджує формування функціонального сплаву з фазами пам'яті форми.

Результати комп'ютерного моделювання вказують на те, що за умов лазерної обробки, які використовувалися в цьому дослідженні, зародки аустенітної фази можуть утворюватися безпосередньо з рідкого стану. Це підтверджується утворенням мікрообластей зі структурою типу ОЦК одразу після плавлення та їхнім існуванням у широкому діапазоні температур.

Acknowledgments

Дослідження виконано за підтримки Національного фонду досліджень України (проект № 2025.06/0016).

Никурий Юлія – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Мудрий Степан – доктор фізико-математичних наук, професор;

Кулик Юрій – кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник;

Попільовський Назар – доктор філософії, молодший науковий співробітник;

Штаблавий Ігор – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики металів.

- [1] Weiming Ji, Runhua Zhou, Priyanka Vivegananthan, Mao See Wu, Huajian Gao, Kun Zhou. *Recent progress in gradient-structured metals and alloys*, Progress in Materials Science, 140, 101194 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101194>.
- [2] T. Yang, Z. Jia, H. Chen, Z. Deng, W. Liu, L. Chen, et al. *Mechanical design of the highly porous cuttlebone: A bioceramic hard buoyancy tank for cuttlefish*, Proc Natl Acad Sci, 117(38), 23450 (2020); <https://doi.org/10.1073/pnas.2009531117>.
- [3] CA Stiffler, JE Jakes, JD North, DR Green, JC Weaver, PU Gilbert, *Crystal misorientation correlates with hardness in tooth enamels*, Acta Biomater; 120, 124 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.07.037>.
- [4] Z Cheng, L Bu, Y Zhang, H Wu, T Zhu, H Gao, et al. *Unraveling the origin of extra strengthening in gradient nanotwinned metals*, Proc Natl Acad Sci, 119 (3), e2116808119 (2022); <https://doi.org/10.1073/pnas.2116808119>.
- [5] Q Pan, L Zhang, R Feng, Q Lu, K An, AC Chuang, et al. *Gradient cell-structured high-entropy alloy with exceptional strength and ductility*, Science, 374 (6570), 984 (2021); <https://doi.org/10.1126/science.abj8114>.
- [6] Z Cheng, L Bu, Y Zhang, H Wu, T Zhu, L. Lu, *Characterization of gradient plastic deformation in gradient nanotwinned Cu*, Acta Mater, 118673 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118673>.
- [7] R Cao, Q Yu, J Pan, Y Lin, A Sweet, Y Li, et al. *On the exceptional damage-tolerance of gradient metallic materials*, Mater Today, 32, 94 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.09.023>.
- [8] J Zou, Y Liang, Y Jiang, C Yin, C Huang, D Liu, et al. *Fretting fatigue mechanism of 40CrNiMoA steel subjected to the ultrasonic surface rolling process: The role of the gradient structure*, Int J Fatigue, 167, 107383 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.107383>.
- [9] Z Dong, F Wang, D Qian, F Yin, H Wang, X Wang, et al. *Enhanced Wear Resistance of the Ultrastrong Ultrasonic Shot-Peened M50 Bearing Steel with Gradient Nanograins*, Metals, 12 (3), 424 (2022); <https://doi.org/10.3390/met12030424>.
- [10] P Shen, B Zhang, Z Li, X Pang, W. Deng, *Forming mechanism, mechanical properties, and corrosion properties of aluminum alloy sheet with gradient structure processed by plastic flow machining*, J Alloy Compd, 933, 167800 (2023).
- [11] V.V. Girzhon, V.M. Kovalyova, and O.V. Smolyakov. *Formation of Aluminium Surface Layers' Structure during Laser Alloying with Copper and Cobalt Powders*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 35 (8), 1095 (2013).
- [12] M Pérez-Cerrato, I Fraile, JF Gómez-Cortés, E Urionabarrenetxea, I Ruiz-Larrea, I González, ML Nó, N Burgos, JM San Juan, *Designing for Shape Memory in Additive Manufacturing of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Processed by Laser Powder Bed Fusion*. Materials (Basel). 9, 15(18), 6284 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15186284>.
- [13] I.V. Gayvoronsky, V.V. Girzhon, and O.V. Smolyakov. *Thermal Stability of Aluminium Surface-Layers Structure after Laser Alloying with Copper and Iron Metals from the Mixture*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 34 (5), 697 (2012).
- [14] E Yasa, JP Kruth, J Deckers, *Manufacturing by combining Selective Laser Melting and Selective Laser Erosion/laser re-melting*. CIRP Ann Manuf Technol. 60, 263 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2011.03.063>.

- [15] Y. Nykyruy, I. Shtablayvi, S. Mudry, Y. Kulyk, N. Popilovskyi, & O. Kovalskyi, *Laser-sinterability of amorphous Fe-based powder*. Journal of Physical Studies, 29(1), 1602 (2025); <https://doi.org/10.30970/jps.29.1602>.
- [16] I. Yadroitsev, P. Bertrand, I. Smurov, *Parametric analysis of the selective laser melting process*. Appl Surf Sci. 253, 8064 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.088>.
- [17] T. Gustmann, A. Neves, U. Kühn, P. Gargarella, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, J. Eckert, S. Pauly, *Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting*, Additive Manufacturing, 11, 23 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.04.003>.
- [18] Yankun Zhang, Lianyong Xu, Lei Zhao, Danyang Lin, Minqian Liu, Xueyan Qi, Yongdian Han, *Process-microstructure-properties of CuAlNi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion*, Journal of Materials Science & Technology, 152, 1 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.12.037>.
- [19] I. Shtablayvi, N. Popilovskyi, Y. Nykyruy, & S. Mudry, *Selective laser sintering of amorphous nanoparticles: Molecular dynamics simulations*. Physics and Chemistry of Solid State, 25(1), 5 (2024); <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.5-13>.
- [20] L Yang, M Sega, J. Harting, *Capillary-bridge forces between solid particles: Insights from lattice Boltzmann simulations*. AIChE J., 67(9), e17350(2021); <https://doi.org/10.1002/aic.17350>.
- [21] D. Gu, Y. Shen, *Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods*, Materials & Design. 30(8), 2903 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.013>.
- [22] Mohd Rhafiq Mazlan, Nashrah Hani Jamadon, Armin Rajabi, Abu Bakar Sulong, Intan Fadhlina Mohamed, Farazila Yusof, Nur Ayuni Jamal, *Necking mechanism under various sintering process parameters – A review*, Journal of Materials Research and Technology, 23, 2189 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.013>.
- [23] Y. Nykyruy, S. Mudry, Y. Kulyk, I. Shtablayvi, R. Serkiz, V. Girzhon, & O. Smolyakov, *Structure and phase transformations of amorphous-nanocrystalline Al-based alloy*. Applied Nanoscience, 10, 4385 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01340-y>.
- [24] Agrawal, Ashish & Vajpai, Sanjay. *Preparation of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy strips by spray deposition-hot rolling route*, Materials Science and Technology, 36, 1337 (2020); <https://doi.org/10.1080/02670836.2020.1781354>.
- [25] Gojic, Mirko & Kožuh, S. & Anzel, Ivan & Lojen, Gorazd & Ivanić, Ivana & Kosec, Borut. *Microstructural and phase analysis of CuAlNi shape-memory alloy after continuous casting*. Materiali in Tehnologije, 47, 149 (2013).
- [26] Pérez-Cerrato, Mikel, Itziar Fraile, José Fernando Gómez-Cortés, Ernesto Urionabarrenetxea, Isabel Ruiz-Larrea, Iban González, María Luisa Nó, Nerea Burgos, and Jose M. San Juan. *Designing for Shape Memory in Additive Manufacturing of Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy Processed by Laser Powder Bed Fusion*, Materials, 15, 18, 6284 (2022); <https://doi.org/10.3390/ma15186284>.
- [27] G.J. Ackland, and A. Jones, *Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation* Phys. Rev. B 73, 054104 (2026); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054104>.

Yulia Nykyruy, Stepan Mudry, Yuriy Kulyk, Nazar Popilovskyi and Ihor Shtablayvi

Synthesis of Shape Memory Composites by Laser Powder Bed Fusion

Metal Physics Department, Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine, Yuliya.nykyruy@lnu.edu.ua

This study investigates the influence of atmosphere conditions and laser processing parameters on the microstructure and phase evolution of Cu-Al-Ni shape memory alloys synthesized via laser powder bed fusion (LPBF). The experimental results demonstrated that applying a vacuum of 10^{-2} Pa significantly improved consolidation, avoiding oxide formation compared to atmospheric synthesis. Through a multi-stage thermal strategy, including pre-heating and remelting, we achieved a refined microstructure characterized by austenitic phase with embedded martensitic lamellae. XRD and SEM analyses revealed a heterogeneous microstructure, confirming effective in-situ alloying. Mechanical characterization via local microhardness testing highlighted significant variance in hardness, attributed to the interaction between the ductile copper matrix and harder intermetallic phases. Furthermore, molecular dynamics modelling was employed to correlate the observed structural features with the mechanical response of the material. These findings provide critical insights into optimizing LPBF parameters for producing high-performance Cu-Al-Ni components with tuneable functional properties.

Keywords: Cu-Al-Ni alloy, shape memory alloy, additive manufacturing, selective laser melting, laser powder bed fusion, microstructure, microhardness, functional gradient structure.