

分类号: TG146.2

学校代码: 10363

密 级:

学 号: 2220210101



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 选区激光熔化 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金
显微组织与力学性能研究

论 文 作 者 张万文
指 导 教 师 孙宇峰
学 科 (专 业) 材料科学与工程
研 究 方 向 增材制造

论文提交日期: 2025 年 5 月 22 日

分类号：TG146.2

学校代码：10363

密级：

学号：2220210101

选区激光熔化 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金显微组织与力学
性能研究

Selective Laser Melting Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloy structure and
performance study

学生姓名：_____张万文_____

指导教师：_____孙宇峰_____

专 业：_____材料科学与工程_____

研究方向：_____增材制造_____

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：张可文

日期：2025年5月21日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒

学位论文作者签名：张万文

指导教师签名：张宇峰

日期：2025 年 5 月 21 日

日期：2025 年 5 月 21 日

选区激光熔化 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金显微组织与力学性能研究

摘 要

铝合金具有极好的比强度和比刚度，因而在航空航天、汽车和轮船等领域有着非常广泛的应用，特别是在有轻质要求的次要结构件上，铝合金的优势显著。然而，随着科技的进一步发展，相当多领域对轻量化的要求也随之提高，在航空航天领域上尤为体现。铝合金结构件的减重这一过程通常来讲会不可避免的伴随着元素的低密度及零件结构的复杂性；一方面，可以通过设计合金元素成分调控合金的密度；另一方面，需要一种新的工艺，来改良传统铝合金生产加工工艺在结构复杂性上的欠缺。选区激光熔化（SLM）技术是一种颠覆性的新型合金制造工艺，SLM 技术可以直接制造任意结构复杂度的零部件，且无需任何模具，适合用于轻质高强铝合金的加工制备。本工作使用气相雾化工艺制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 粉末为原材料，使用不同的 SLM 工艺参数打印 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品，并对经过 SLM 参数优化后的制备样品进行不同制度的退火热处理，得到如下结论：

首先，对不同 SLM 工艺参数的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行相对密度测试和冶金缺陷分析，用以得出激光工艺参数对合金成形性的影响。发现激光能量密度过高或过低都会对 SLM 的成形性能造成不利的影响，随着能量密度的提升，合金的相对密度先增加后降低。不同激光功率下 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的成形缺陷不同，当激光功率高于 55

J/mm³ 时，成形试样开始出现裂纹。根据 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 铝合金的成形质量确定了最优的工艺参数为激光功率 380 W、扫描速度 1400 mm/s，在该工艺参数下，致密度高达 99.67%。

其次，对 SLM 成形不同工艺参数下的显微组织和力学性能进行分析和表征，通过对其 XOY 截面和 XOZ 截面的显微组织分析，其熔池分为柱状晶区和等轴晶区。当激光功率为 380 W 时，扫描速度 1400 mm/s 时，力学性能达到最优，抗拉强度 332.94 MPa、屈服强度 245.42 MPa、伸长率 24.41%，在高温下仍能保持良好的力学性能。

最后，对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的样品中较优参数的样品进行不同参数的退火处理，对其不同热处理参数的样品显微组织和力学性能进行分析和表征，经过 375 °C 保温时间 8 h 退火处理后试样的试样力学性能达到最优，样品的拉强度 411.43 MPa、屈服强度 358.58 MPa、伸长率 16.82%，抗拉强度和屈服强度分别较打印态试样提高了 21.51%，31.56%，伸长率降低 45.13%。其强度增加的主要原因是退火处理过程中， α -Al 中析出了大量的 Al₁₁Ce₃ 纳米颗粒，起到析出强化效果，拉伸断口仍呈韧性断裂。

关键词：选区激光熔化，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金，退火处理，微观组织，力学性能

Selective Laser Melting Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloy structure and performance study

Abstract

Aluminum alloy has excellent specific strength and stiffness, and therefore has a wide range of applications in aerospace, automotive, and shipping fields, especially in secondary structural components with lightweight requirements. The advantages of aluminum alloy are significant. However, with the further development of technology, the demand for lightweight in many fields has also increased, especially in the aerospace industry. The process of reducing the weight of aluminum alloy structural components is usually inevitably accompanied by the low density of elements and the complexity of the component structure; On the one hand, the density of the alloy can be controlled by designing the composition of alloy elements; On the other hand, a new process is needed to improve the lack of structural complexity in traditional aluminum alloy production and processing techniques. Selective Laser Melting (SLM) technology is a disruptive new alloy manufacturing process that can directly manufacture components of any structural complexity without the need for any molds, making it suitable for the processing and preparation of lightweight and high-strength aluminum alloys. This work uses Al-Ce-Ca-Mn-Zr powder prepared by gas-phase atomization process as the raw material. Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloy samples are printed using different SLM process parameters, and the prepared samples optimized by SLM parameters are subjected to different annealing heat treatments. The following conclusions are obtained:

Firstly, relative density testing and metallurgical defect analysis were conducted on Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloys with different SLM process parameters to determine the influence of laser process parameters on the formability of the alloy. It has been found that high or low laser energy density can have adverse effects on the formability of SLM. As the energy density increases, the relative density of the alloy first increases

and then decreases. The forming defects of Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloy vary under different laser powers. When the laser power exceeds 55 J/mm^3 , cracks begin to appear in the formed sample. The optimal process parameters for SLM forming Al-Ce-Ca-Mn-Zr aluminum alloy were determined to be laser power of 380 W and scanning speed of 1400 mm/s. Under these process parameters, the density reached 99.67%.

Secondly, the microstructure and mechanical properties of SLM forming under different process parameters were analyzed and characterized. By analyzing the microstructure of its XOY and XOZ sections, the melt pool was divided into columnar and equiaxed crystal regions. When the laser power is 380 W and the scanning speed is 1400 mm/s, the mechanical properties reach their optimum, with a tensile strength of 332.94 MPa, a yield strength of 245.42 MPa, and an elongation rate of 24.41%. It can still maintain good mechanical properties at high temperatures.

Finally, the samples with optimal parameters in SLM formed Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloy were annealed with different parameters. The microstructure and mechanical properties of the samples with different heat treatment parameters were analyzed and characterized. After annealing at 375°C for 8 hours, the mechanical properties of the samples reached the optimal level. The tensile strength of the samples was 411.43 MPa, the yield strength was 358.58 MPa, and the elongation was 16.82%. The tensile strength and yield strength increased by 21.51% and 31.56% respectively compared to the printed samples, while the elongation decreased by 45.13%. The main reason for the increase in strength is that during the annealing process, a large number of $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ nanoparticles precipitate in $\alpha\text{-Al}$, which plays a strengthening role in precipitation, and the tensile fracture surface still shows ductile fracture.

Zhang Wanwen

Supervised by Sun Yufeng

Keywords: Selective laser melting, Al-Ce-Ca-Mn-Zr alloy, annealing treatment, microstructure, mechanical properties

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 选区激光熔化成形(SLM)工艺简介.....	2
1.2.1 SLM 成形工艺原理及特点	2
1.2.2 SLM 成形工艺制备合金构件的关键问题	3
1.3 SLM 成形铝合金研究现状	3
1.3.1 SLM 成形 Al-Si 合金研究现状.....	3
1.3.2 SLM 成形 Al-Mg 合金研究现状	6
1.3.3 SLM 成形 Al-Cu 合金研究现状	8
1.4 SLM 制备高强耐热铝合金的研究现状	9
1.5 本文研究内容.....	10
第 2 章 实验材料与方法.....	12
2.1 研究方案及技术路线.....	12
2.2 试验材料.....	12
2.2.1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末制备	12
2.2.2 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 粉体特性测试	13
2.3 合金样品制备.....	13
2.3.1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理.....	14
2.4 测试与表征.....	14
2.4.1 样品成形性表征.....	14
2.4.2 物相分析.....	15
2.4.3 组织分析.....	16
2.4.4 力学性能.....	16
第 3 章 选区激光熔化 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 成形工艺研究	18
3.1 引言.....	18
3.2 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉体.....	18
3.2.1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉体特性测试	18
3.2.2 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末显微形貌	20
3.2.3 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末的物相分析	20
3.3 工艺参数的调控.....	21
3.3.1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品相对密度.....	21
3.3.2 激光能量密度对相对密度的影响.....	26
3.3.3 不同激光能量密度下成形试样缺陷.....	27
3.4 本章小结.....	30
第 4 章 打印态 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 显微组织与力学性能	31
4.1 引言.....	31
4.2 组织形貌及其物相结构分析.....	31
4.2.1 建造方向金相组织特征.....	32

4.2.2 水平方向微观组织分析.....	33
4.2.3 合金内部的晶粒生长形貌.....	34
4.2.4 合金的晶粒尺寸和晶粒生长取向.....	37
4.3 物相分析.....	40
4.4 显微硬度.....	45
4.5 力学性能.....	46
4.5.1 室温拉伸性能.....	46
4.5.2 高温拉伸性能.....	49
4.5.3 强化机制.....	51
4.6 本章小结.....	52
第 5 章 退火态 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金显微组织与力学性能	54
5.1 引言.....	54
5.2 组织形貌及其物相结构分析.....	54
5.2.1 金相组织特征.....	54
5.2.2 合金的晶粒尺寸和晶粒生长取向.....	56
5.3 物相分析.....	59
5.4 显微硬度.....	63
5.5 力学性能.....	64
5.5.1 强化机制.....	67
5.6 本章小结.....	68
全文结论与展望.....	69
全文总结.....	69
后续工作展望.....	70
参考文献.....	71
致谢.....	80

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

作为一种新兴的材料加工制备技术，3D 打印技术可以快速制造任何复杂结构的零件，一经问世，3D 打印技术就仰仗着自身出众的高速优势、低成本优势和高集成度优势而引发国内外学者的热烈关注^[1-9]。和传统的减材机械加工工艺完全不同，3D 打印技术可以通过对 3D 模型进行切片，使用程序进行控制，根据得到的切片数据直接制造出与设计模型完全相同的零部件；所以这种制造方法在结构复杂度高的零部件制备上，优势显著；一方面 3D 打印有着近净成型的特点，大量节省了原材料的投入成本，另一方面 3D 打印无需制备任何模具，进一步降低了零部件制备的开销。因 3D 打印技术同时具有制造过程简单、不受零件形状的约束、制造成本低廉和材料利用率高等特点，在金属零部件的快速制造及加工模具的开发上，3D 打印技术不乏突破性潜能，尤其是在医疗领域、汽车和船舶行业等应用广泛^[10-16]。

铝合金凭借自身良好的延展性、出众的耐腐蚀性、优秀的耐磨性及出色的导电性，早已在航空航天、汽车、轮船、电缆电线及建筑业等一系列领域有了广泛的应用^[17-19]。作为一种有色金属，当今世界铝合金不仅使用范围广，使用量也非常巨大（仅次于钢铁），自 20 世纪 70 年代开始，许多研究人员尝试着往铝合金中增添第二相颗粒^[20]、纤维^[21]或晶须^[22]，以期能进一步提高铝合金的各项性能。铝合金的应用范围不只是局限在工业及相关领域，在我们日常生活中也处处可见铝合金大量使用。在人类生活水平的进一步提高，科技水平日新月异的潮流中，自然需要一些强度更高、耐腐蚀性能更强、导电性更好、耐磨性能更优的铝合金种类，主流牌号的铝合金在一些新兴领域的使用上已开始显得力不从心，常见的有高速列车中起到增强缓冲作用的挤压型铝材^[23]、大规模电能输送用到的高导铝制电缆^[24]、300 °C 乃至更高温度下服役的耐热铝合金^[25]、高性能汽车用铝板等。当前来说，主流的铝合金零件制备工艺还是以传统的粉末冶金、热挤压、锻

造和铸造等工艺为主，这些工艺效率低下，在铝合金零件制备上存在限制^[26]。

1.2 选区激光熔化成形(SLM)工艺简介

1.2.1 SLM 成形工艺原理及特点

作为一种典型的快速增材制造技术，选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)技术不仅可实现复杂零部件的直接制造，该技术制造出来的零部件往往有着比铸造工艺制备的零部件更强的力学性能。完整的零部件 SLM 工艺制备过程如下：绘制所需零部件的 3D 模型，选择一个或多个层厚对绘制的 3D 模型进行切片；将切片完成的数据导入 SLM 打印机的控制系统，每一层成形的阶段内，首先刮刀将粉末颗粒从原料舱室推送至打印舱室并铺展平整，控制系统根据切片数据计算出激光的运动轨迹，激光照射区域的粉末快速熔化随后凝固形成合金，之后刮刀零件回归到初始位置；多次循环这一过程直至最后一层成形完成，得到与设计模型完全相同的零部件^[27, 28]。与传统加工方法相比，SLM 技术具有以下特点^[29-31]：

(1) SLM 技术减少了模具成本的支出，一方面模具的制作需要投入大量的时间成本和经济成本，从而使得产品的开发周期和制造周期大大延长，而 SLM 技术只需绘制相应的三维模型文件就能直接制造所需的零部件；另一方面 SLM 技术制备出的零部件还有着更高的加工精度与更高的表面质量。

(2) SLM 技术是一层接着一层的有序加工，因此第 n 层的熔化-凝固过程，会将热量递送给第 n 层的已成形合金，从而产生一种原位热处理的效应，这种原位热处理效应不仅有利于合金的性能改善，也有利于沉淀粒子的再次析出（如 Al_3Sc 、 Al_3Zr 等）。

(3) SLM 技术将粉末熔化成细小的熔池，因熔化后的金属液体比表面积非常大，伴随而来的就是极快的冷却速度，通常可达 $10^3\text{ }^\circ\text{C/s}$ 到 $10^5\text{ }^\circ\text{C/s}$ ，晶粒来不及长大，形成极细的晶粒结构，有利于合金的细晶强化。

(4) 通常 SLM 工艺激光光斑直径不超过 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，相当高的激光能量集中在很小的点上，可轻松熔化熔点 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的金属，拓展了可选材料的种类。

(5) 在单位零件的快速生产上, SLM 优势显著, 同时 SLM 也适合用于批量较小的产品制备。

(6) SLM 技术具有近净成型的特点, 装配有粉末原材料回收系统, 材料利用率接近 100%; 且研究表明, SLM 技术使用了回收 10 次的金属粉末, 制备出的合金仍有 80% 的性能。

1.2.2 SLM 成形工艺制备合金构件的关键问题

SLM 技术制备的合金质量, 会受到许多因素的影响, 如激光器的性能、稀有气体保护系统的工况、偏转振镜的惯性及扫描策略的选取等; 其中对成形质量影响显著的工艺参数就有数十种, 研究表明, 激光功率、扫描速度、扫描间距和铺粉层厚的合理调控能有效避免冶金缺陷的形成^[32]。另一方面, 熔化不充分的合金粉末导致合金内部出现孔洞的同时, 对合金表面和界面粗糙度也会造成不利的影响^[33]。SLM 工艺选用适宜的工艺参数不仅能提高合金的表面质量, 也有利于提高合金的最终力学性能。

1.3 SLM 成形铝合金研究现状

SLM 工艺在各主流合金种类都早已有了不同程度的应用, 例如钛合金^[34-37]、高强钢^[38-41]、不锈钢^[42, 43]、高温合金^[44-46]、铝合金^[47-51]等。这些合金中, 铝合金存在激光反射率高、材料易氧化等问题, 对 SLM 制备铝合金的力学性能造成了不利的影响, 一定程度上限制了铝合金在 SLM 技术领域的应用^[52]。

1.3.1 SLM 成形 Al-Si 合金研究现状

Al-Si 系合金结晶温度范围狭窄, 凝固过程通常不会出现组织粗大的现象, 也不易出现糊状区, 铸造性能和焊接性能都较为出色, 在凝固过程中不会表现出剧烈的热裂倾向, 适宜用于 SLM 成形^[53, 54]。Al-Si 合金体系当中, AlSi10Mg 合金得益于其轻质、铺展性能良好, 使得 AlSi10Mg 成为 SLM 工艺最成熟的铝合金之一, 此外, AlSi10Mg 合金中, Si 含量接近共晶成分, 进一步提高了 AlSi10Mg

合金在 SLM 加工领域的主导地位。Zhao 等人^[55]对 SLM 成形 AlSi10Mg 合金进行了不同制度的退火处理和搅拌摩擦加工，如图 1-1 所示。结果表明，AlSi10Mg 合金原始打印态组织近似胞状，结构内部存在大量细小的弥散颗粒，结构边界则是连续的网状 Si 相。退火温度 250 °C 保温时间 2 h 的退火处理会使得细小的弥散颗粒发生聚集并长大，但不会破坏胞状结构的完整性。保温时间不变，退火温度升温至 300 °C 时，合金生成大量富 Si 颗粒，并会使得胞状结构完全消失。摩擦搅拌加工处理与退火温度 300 °C 保温时间 2 h 的退火处理结果相似。

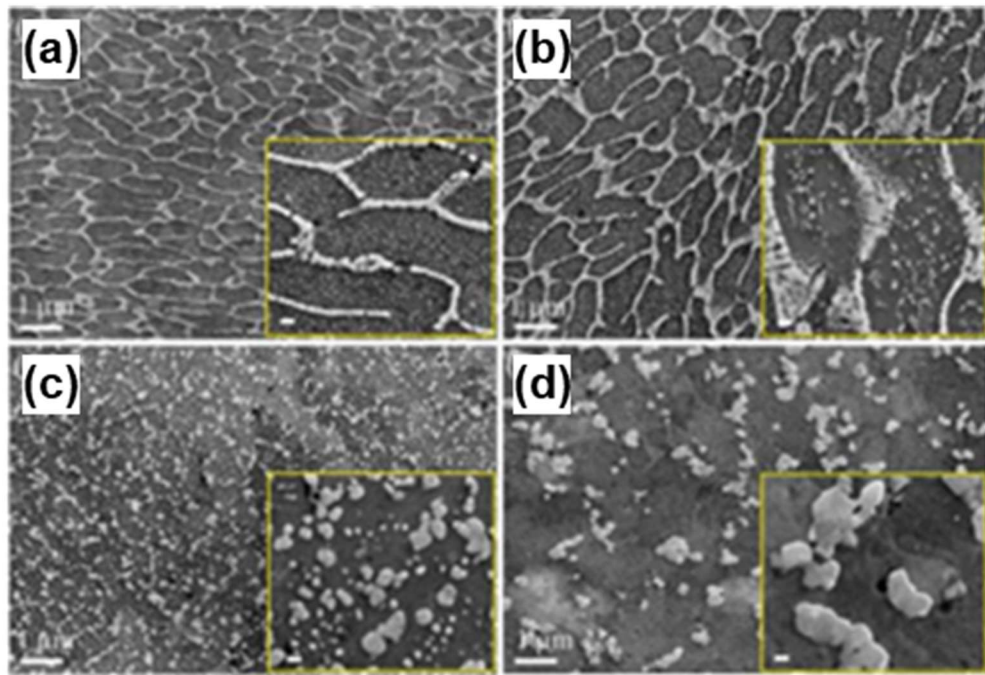


图 1-1 退火处理及搅拌摩擦加工对 AlSi10Mg 微观组织的影响
(a) 打印态，(b) 250 °C/2 h 退火，(c) 300 °C/2 h 退火，(d) 搅拌摩擦加工

由合金中 Si 相形貌的不同和尺寸的差异，可将 AlSi10Mg 合金分为细晶区、粗晶区和热影响区。为得出这种胞状结构的成形机理，Liu 等人^[56]对 Al-Si 系合金进行了系统的研究。分析得出，这种胞状结构的形貌和尺寸主要受到温度梯度的控制。在 SLM 工艺过程中，邻近熔池的区域因激光与材料交互作用发生完全重熔，熔体在极高冷却速率下快速凝固，导致硅元素以纳米尺度均匀析出，形成具有超细晶粒的凝固层。随着与熔池距离的增大，熔体温度梯度逐渐降低，局部区域发生不完全重熔与固态相变，形成由细小等轴晶构成的过渡区组织。在远离熔池的最外层区域，由于热输入不足，材料仅经历热循环作用而未发生相变，该区域微观组织在热作用下发生回复与再结晶，形成典型的热影响区特征。这种由

激光与材料非线性作用形成的超细胞状微观结构,通过其独特的晶界强化机制和位错钉扎效应,有效阻碍了塑性变形过程中的位错滑移,使得 SLM 成形铝硅合金的屈服强度和延伸率较传统铸造工艺分别提升约 45%和 32%,展现出优异的综合力学性能。

朱茜等人^[57]使用 SLM 工艺制备 AlSi10Mg 合金与传统砂型铸造的 AlSi10Mg 合金做了对比。结果显示,成形合金熔池搭接致密,如图 1-2 所示。SLM 工艺制备的 AlSi10Mg 合金具有更优异的室温拉伸性能,且 SLM 成形 AlSi10Mg 合金的最大抗拉强度会随着设计模型的构筑方向的改变而改变,最优的构筑角度与较差的构筑角度的最大抗拉强度差值可达 40 MPa。

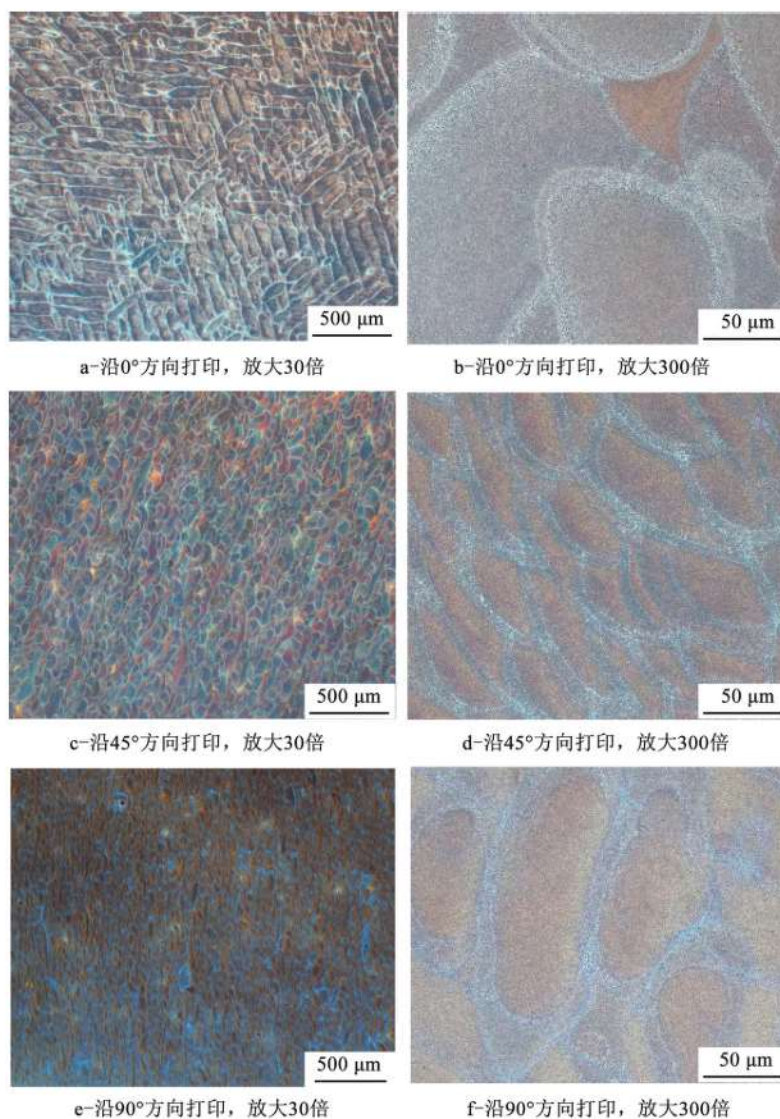


图 1-2 SLM 成形 AlSi10Mg 合金熔池形貌

1.3.2 SLM 成形 Al-Mg 合金研究现状

为满足现代工业对材料综合性能日益严苛的要求,材料科学领域的研究方向正逐步向开发适 SLM 制造工艺特征的高性能新型铝合金体系转变。在诸多候选合金体系中, Al-Mg 系合金力学性能优异、轻质,通过合金成分优化与工艺参数调控,展现出作为 SLM 成形铝基材料的核心优势。研究表明,该体系合金在 SLM 快速凝固过程中能形成均匀分布的纳米尺度析出相,其独特的微观组织特征不仅有效改善了材料强度-塑性匹配关系,更通过细密的亚结构强化了热影响区的稳定性。Schmidtke 等人^[58]尝试向 Al-Mg 系合金中添加 Sc 元素和 Zr 元素,获得了一种新型 Al-4.6Mg-0.66Sc-0.42Zr-0.49Mn 高强铝合金,即 Scalmlloy 合金。Palm、Schmidtke^[59]和 Spierings^[60]等人分析了 Sc 元素和 Zr 元素对 Al 合金的强化机理。合金内部存在弥散细小的 L_{12} 结构 $Al_3(Sc, Zr)$ 粒子,与 α -Al 基体共格,这种 L_{12} 结构的纳米沉淀颗粒可以充当异质形核位点,并在该区域形成极细的等轴晶,使得 SLM 成形的这一类合金强度远远超过传统铸造工艺制备的铝合金。体系中的 Sc 原子和 Zr 原子抑制了晶粒生长的同时还为合金提供了热处理的潜力,Sc 原子和 Zr 原子的协同作用大大增强了合金的力学性能^[61-63],这种合金展示出了极强的力学性能和塑形。Jia^[64]等人研究了 Al-4.52Mn-1.32Mg-0.79Sc-0.74Zr 合金的 SLM 成形性能和力学性能,结果表明,Sc 原子和 Mn 原子不仅细化了晶粒尺寸,还抑制和合金熔体的黏度,大大增强了铝液的流动性,如图 1-3 所示。 Al_3Sc 相和 $AlxMn$ 相因自身优异的强度和极好的热稳定性,从而强化了 Al-4.52Mn-1.32Mg-0.79Sc-0.74Zr 合金的力学性能。不仅如此,Sc 元素和 Zr 元素的改性还扩展了 Al 合金的热处理潜能,热处理过程中 α -Al 基体内弥散析出的 Al_3Sc 粒子对合金力学性能起到进一步的强化作用,热处理合金后的屈服强度可达 560 MPa。Wang 等人^[65]引入激光能量密度这一参数,探究激光能量密度对 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金成形效果的影响,随着激光能量密度的增加成形合金的显微硬度呈先增后降的趋势。在最适宜的激光能量密度下,能够达到良好的冶金结合,合金内部几乎没有裂纹或其他熔合不良缺陷,合金的抗拉强度可达 450 MPa 以上且有着不低于 14%的断裂伸长率。

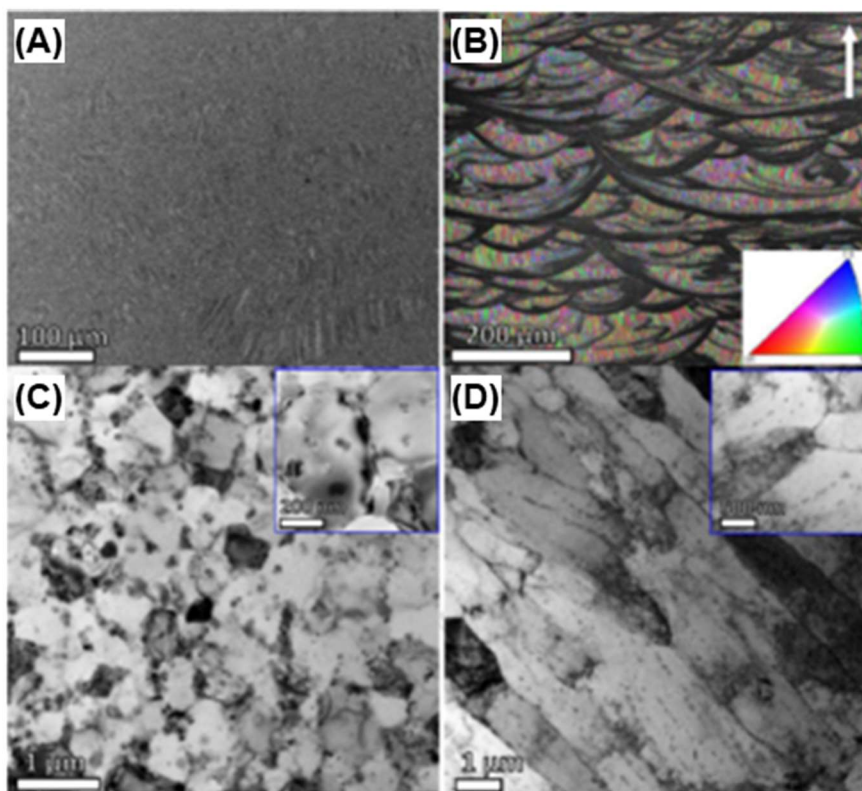


图 1-3 SLM 成形 Al-Mn-Sc 合金的微观结构、IPF 及 TEM 图

(A) 横截面微观结构；(B) IPF 图（白色箭头指向构建方向）；(C) 等轴晶明场 TEM 图（插图为 Al_3X ）；(D) 柱状晶粒的明场 TEM 图（插图为 AlxMn 颗粒）

杨倩等人^[66]使用 TiC 陶瓷颗粒对 Al-Mg-Sc 合金进行了复合处理，获得 TiC/Al-Mg-Sc 复合粉末材料，并使用 SLM 工艺制备 TiC/Al-Mg-Sc 合金。结果显示复合后的材料相较于原始粉末制得的合金强度更高，屈服强度相较于原始 SLM 成形 Al-Mg-Sc 合金提升了 13.5%，如图 1-4 所示。

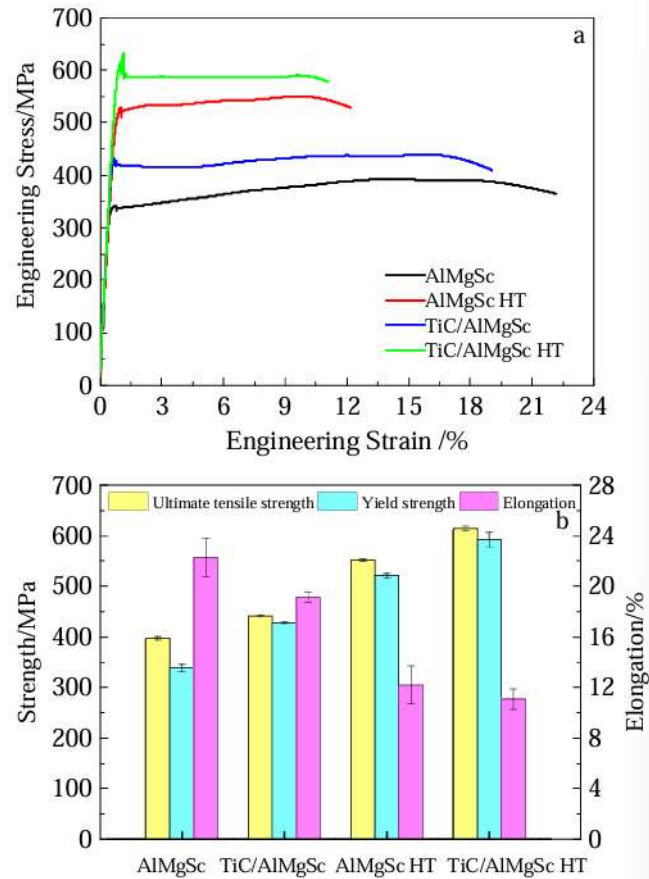


图 1-4 SLM 成形 Al-Mg-Sc 合金及其复合材料力学性能

1.3.3 SLM 成形 Al-Cu 合金研究现状

Al-Cu 系合金因其出色的力学性能、耐腐蚀性能和耐磨性能，在许多室温性能要求较高领域的应用上优势明显^[67,68]。但 Al-Cu 合金凝固区间宽泛，液态 Al-Cu 合金黏度大、流动性弱，凝固收缩阶段极易产生裂纹，严重限制了 SLM 成形 Al-Cu 合金的成形表面质量、微观组织的致密程度及合金的力学性能。Wang 等人^[69]对 Al-Cu 系合金中 Cu 的含量进行了调控，并使用 SLM 技术工艺对合金进行制备，当 Al-Cu 合金中 Cu 元素的含量为 6 wt.% 时，合金内部的裂纹数量较少、尺寸较小，Cu 原子也发生了微弱的宏观偏析现象；逐步提高 Al-Cu 系合金中 Cu 元素的含量，SLM 制得的 Al-Cu 系合金的成形质量逐步下降；当 Cu 元素高达 40 wt.% 时，合金的裂纹缺陷和孔隙缺陷已非常严重，Cu 原子也大量偏聚集中，虽然这类 SLM 技术制得的 Al-40Cu 合金室温下的抗拉强度可达 1 GPa，伸长率却在 1% 以下，发生这种现象主要是合金的延展性差且合金内部的裂纹过多，使得

合金在承受最大载荷下直接脆断。

许多研究人员尝试过各种办法来提高 Al-Cu 系耐热合金的高温拉伸性能。Chen 等^[70]发现在 Al-Cu 合金中加入微量的 Sc 可以在 α -Al 与 θ 相截面构造 Sc 元素的界面偏聚, Sc 作为一种慢扩散元素,可以有效阻碍 θ 相在高温下的粗化,从而提升 Al-Cu 合金在高温下的蠕变性能。Jonathan 等^[71]向 Al-Cu 合金中引入 Mn、Zr、Ti 元素,发现这些元素会偏聚在 α -Al 与 θ 相界面的特定位置,协同抑制 θ 相的粗化行为。吴祖胜等人^[72]对 Al-Cu-Mg-Li-Zr 合金进行了不同热处理制度的时效处理,观察到合金中的 Al_2CuLi 三元相十分精细,给合金提供了极好的弥散强化效果,该合金的最大抗拉强度超过 620 MPa。

1.4 SLM 制备高强耐热铝合金的研究现状

在高强耐热铝合金领域,Chen 等人^[73]采用 SLM 技术制备出了抗拉强度为 380 MPa 的 AlSi10Mg 合金,并研究了打印态合金的高温力学性能。AlSi10Mg 合金虽然室温力学性能出色,但在高温环境下合金的力学性能会迅速流失,尤其是在 300 °C 时,AlSi10Mg 合金的极限抗拉强度仅有 120 MPa,即 AlSi10Mg 合金不宜在高温环境下服役。许多研究人员尝试过各种方法来提高 AlSi10Mg 合金的高温力学性能,例如,He 等^[74]通过 TiCN 对 AlSi10Mg 进行合,形成 TiCN/AlSi10Mg 复合合金材料,这种 TiCN/AlSi10Mg 复合材料在 100~200 °C 温度区间力学性能略高于原始的 AlSi10Mg 合金。

传统的 Al-Si 系、Al-Mg 系和 Al-Cu 系合金在高温环境下力学性能有限,需开发新型耐热 Al 合金,常见的新型耐热 Al 合金有 Al-Fe 系、Al-Ni 系及极具潜力的 Al-Ce 合金。SLM 工艺制得的 Al-Fe 系合金具有纳米级 Al_6Fe 和 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 强化相,使得 Al-Fe 系合金力学性能优异;日本名古屋大学的 NaoKiTakata 团队^[75-77]将 SLM 工艺制备的 Al-Fe 合金进行 300 °C/1000 h 的处理,合金仍的强度仍接近原始打印态,该类 Al-Fe 合金热稳定性强。SLM 工艺成形 Al-Ni 系合金具有轻质、热稳定性强的特点,中南大学陈超等^[78]以 Al-5.7Ni 合金为研究对象,使用 SLM 成形 Al-5.7Ni 合金具有致密的微观组织,合金 α -Al 基体内布满纳米球状 Al_3Ni 粒子,两相保持共格,该合金有着良好的室温力学性能和优异高温力学性

能, 在 300 °C 极端条件下仍有 140 MPa 的抗拉强度。Plotkowski 等^[79]对 SLM 成形 Al-Ce 基共晶合金进行了数值模拟, 结果显示, SLM 制备 Al-Ce 合金可得到连续且致密的合金熔体, 合金内部无熔合不良或其他冶金缺陷。

目前, SLM 成形高强耐热 Al 合金并得到充分商业性应用的 Al 合金种类稀少, 不足以完全应对在航空航天、汽车、船舶及国防军工等领域的挑战, 需探索出适用性更强、力学性能更好、热稳定性更优的高强耐热系 Al 合金。尽管 Al-Ce 合金室温拉伸性能良好、高温拉伸性能出色、热稳定性强, 但由于 Al-Ce 合金凝固区间宽泛、熔池流动性差、合金铝液黏度高, 在 SLM 工艺制备 Al-Ce 合金的过程中, 易形成气孔、熔合不良、表面球化等冶金缺陷, 从而使得 SLM 工艺制备的 Al-Ce 合金易脆化和力学性能降低。通过调整 SLM 技术的工艺参数可以提高成形合金的相对密度, 但不可能完全达到 100% 的相对密度。SLM 成形工艺参数对试样制样有十分重要的影响, 选用合适的工艺可以通过 SLM 技术获得质量较好的铝合金零部件, 但其微观组织机理和力学性能需要进一步研究。另外, 适宜的热处理工艺也有助于提高 SLM 成形 Al-Ce 合金的强度, 所以还需要研究热处理对 SLM 成形 Al-Ce 合金的影响规律和微观机理。

1.5 本文研究内容

高强耐热铝合金有着低密度、较高的比强度及热稳定性, 在高温服役环境下的一些次要受力结构件上有巨大优势。伴随着人们生活水平的进一步提高, 工业领域的持续进步, 随之而来的是对高强耐热铝合金更高的性能要求, Al-Cu 系和 Al-Si 系耐热铝合金一般只能在 200 °C 以下的环境服役。本文基于 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金作为研究对象, 通过调控 SLM 技术的各项工艺参数, 随后对参数优化后的 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行不同制度的退火处理, 具体包括:

(1) 对气相雾化工艺制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金分布进行表征并测量粉末的粒径分布; 使用不同激光功率和扫描速度的 SLM 工艺参数制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品; 分析不同工艺参数下制得合金的显微组织缺陷和相对密度并引入激光能量密度参数作为分析手段, 为后续 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样成形质量奠定基础。

(2) 借助 Keller 试剂腐蚀和电解抛光—阳极覆膜的方法，对合金熔池的形貌、分布和尺寸进行分析，探究 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的凝固过程；使用电火花线切割技术制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 的拉伸样品和硬度测试样品，测试合金的室温拉伸性能、高温拉伸性能和显微硬度，分析 SLM 成形工艺参数对合金力学性能的影响。

(3) 对工艺参数优化后的 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品进行不同退火温度 and 不同保温时间的退火热处理，对比分析合金原始打印态和退火态显微组织、显微硬度和拉伸性能的变化；对合金原始打印态和退火态的各项强化机理进行分析。

第 2 章 实验材料与方法

2.1 研究方案及技术路线

本文所进行的技术路线如图 2-1 所示。通过打印不同工艺参数的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 试样，分析 SLM 工艺参数对其组织和性能的影响，初步优化出缺陷密度低的打印工艺参数；在此基础上对其进行不同参数的热处理，对其打印态和热处理态的组织与性能进行表征与测试。

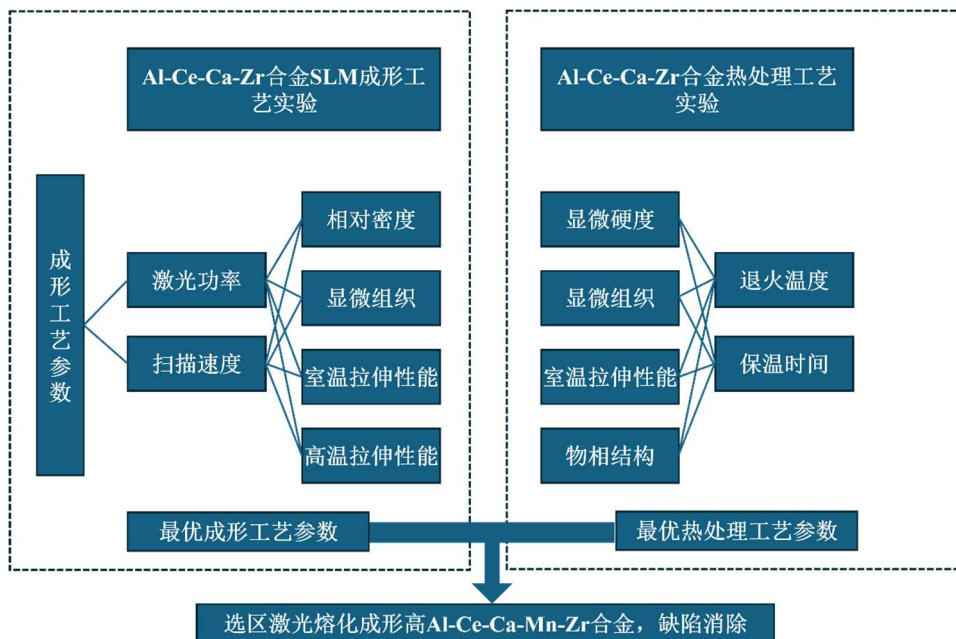


图 2-1 技术路线

2.2 试验材料

2.2.1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末制备

气相雾化（Vacuum Inert Gas Atomization, VIGA）工艺制备粉末具有粒径均匀、表面光滑、球形度高等特点，在 SLM 工艺粉末原材料的生产上优势明显，已逐渐成为生产 SLM 粉末原材料的主要方法。本研究所用 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末原材料委托于中体新材料科技有限公司制备，制备工艺为真空感应熔炼气相雾化技术。

2.2.2 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 粉末特性测试

本文所选用粉末测试过程中使用了 Bettersize 2600 激光粒度仪测试了 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末颗粒的粒径分布，测试环境选择湿法环境，该激光粒度仪可以测得 500 nm 粒径以上的合金粉末颗粒。

2.3 合金样品制备

SLM 成形合金工艺选用德国 EOS-EOSINT-M-280 型 SLM 打印机器，设备配有 Yb-fibre 激光发射器，光斑直径 80 μm ，其最大成型尺寸为 250 mm $\times$ 250 mm $\times$ 325 mm。该设备光学系统精密，有利于提高打印成形件表面光滑度和精确度。设计模型受到成形舱室尺寸的限制，不受任何形状上的限制，可打印出相对密度 99% 以上的合金材料。此外，为了避免在 Al 合金在高温液化过程中与氧接触发生氧化反应，使用高纯度氩气填充直至整个成形舱室内含氧量低于 0.01%；为实现 SLM 成形合金应力的均匀性，选用层间偏转角 67°，如图 2-2 所示。

SLM 工艺参数的选区不仅影响成形试样的精度，也直接关系到成形试样的力学性能，适宜的工艺参数对 SLM 技术的优劣至关重要。因此，需对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行工艺参数优化。激光能量密度可以反映单位体积的粉末颗粒吸收多少激光能量，由激光功率、扫描速度、扫描间距和打印层厚四个工艺参数计算得出。若选取较高的激光功率与较低的扫描速度，易造成熔池中的铝液不稳定，进而导致残余应力集中；若选取较高的扫描速度与较低的激光功率，易造成粉末熔化不充分，进而出现熔合不良等冶金缺陷。故本实验采用的激光能量功率为 350~420 W，扫描速度为 1400~1600 mm/s，打印层厚为 40 μm 。反映单位体积粉末颗粒吸收能量多少的激光能量密度可由公式（2-1）计算：

$$E = \frac{P}{v \cdot dh} \quad (2-1)$$

式中，

E -单位体积激光能量密度，单位：J/mm³；

P -激光功率，单位：W；

v -扫描速度，单位：mm/s；

d -打印层厚，单位：mm；

h -扫描间距，单位：mm。

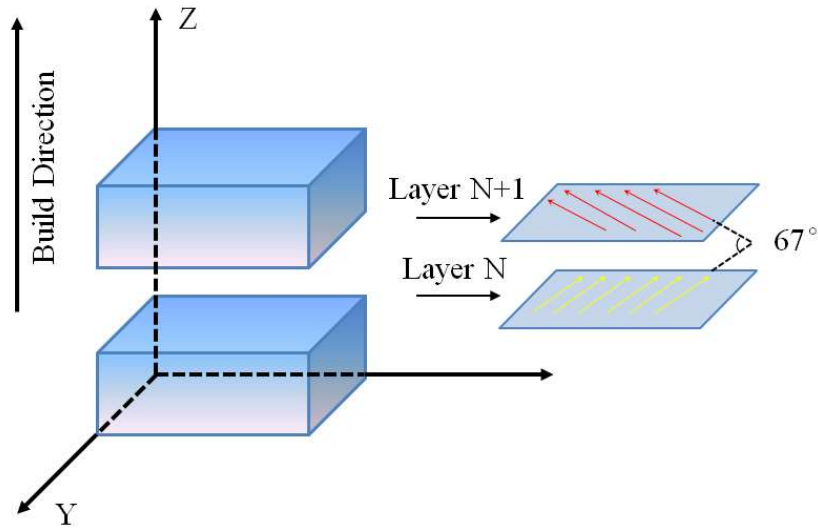


图 2-2 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的扫描策略

2.3.1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理

对工艺参数优化后的 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金设计不同制度的退火处理，分析退火温度和保温时间对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的熔池形貌、晶粒大小、物相结构及力学性能影响。选用科晶 KSL-1100X 马弗炉。在 325~425 °C 热处理温度范围内进行不同时间的热处理，马弗炉的升温速率为 10 °C/min；退火时间分别为 30 min、1 h、4 h、6 h 和 8 h 的热处理，退火工艺的冷却方式为水冷。

2.4 测试与表征

2.4.1 样品成形性表征

使用线切割的方法将连接在基板上的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金取下，随后将取下的合金样品进行清洗，去除合金表面上的污渍、油渍等；先用 80 #砂纸将合金磨除约 0.5 mm 的表面，再依次使用 100 #、400 #、800 #、1500 #、2000 #碳化硅砂纸打磨平整，更换砂纸伴随更换打磨方向，之后可以振动抛光 24 h。对振动抛

光完毕的样品进行 Keller 试剂腐蚀 15~25 s，该试剂的配比为 95 ml H₂O、2.5 ml HNO₃、1.5 ml HCl、1 ml HF，洗洁精清洗 1 min 随后用酒精超声清洗，烘干后使用光学显微镜观察熔池结构。使用 Image Pro Plus 5.1 测试样品的相对密度。将得到的金相图进行 RGB-32 bit 图片进行阈值处理，如图 2-3 所示。通过 Image Pro Plus 5.1 软件对比红色区域面积与浅色区域面积，得到致密面积的比例，即为合金样品致密度。

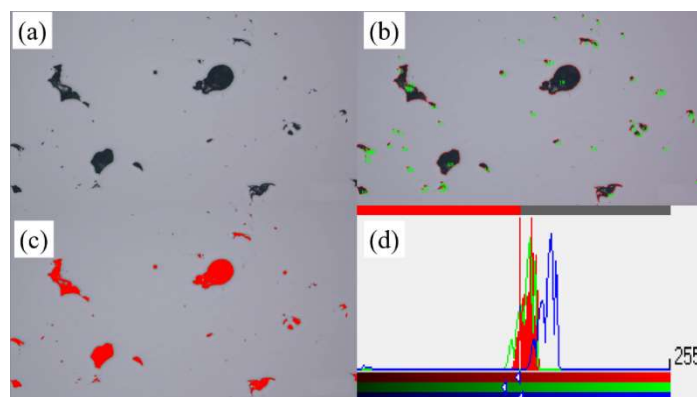


图 2-3 相对密度测试

(a) 合金金相原始 OM 图；(b) 缺陷标定；(c) 阈值化处理；(d) 阈值设定参数

2.4.2 物相分析

(1) X 射线衍射分析

采用 Smartlab SE 型 X 射线衍射仪 (X-Rays Diffraction, XRD) 对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末及 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金打印态与退火态合金样品进行物相分析。衍射角 (2θ) 范围为 10~90 °，衍射靶为 Cu 靶，设备加速电压为 40 Kv，扫描速率为 3°/min。使用 Jade 6.0 对得到的数据进行物相分析。

(2) 透射电子显微镜分析

采用 JEOL JEM-F200 (HRP) 型透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 观察合金的析出相形貌及元素分布。由于 TEM 对制样的要求极高，使用碳化硅砂纸对样品进行打磨，打磨过程需要频繁更换砂纸，避免产生应力进而影响观察，然后利用电解双喷仪在硝酸和甲醇溶液中进行电解双喷减薄。实验数据使用 Digital Micrograph 软件对数据进行后处理。

2.4.3 组织分析

(1) 电子背散射衍射分析

采用集成在 OXFORD CNANO 场发射扫描电子显微镜的电子背散射衍射 (Electron Back Scattered Diffraction, EBSD) 对 SLM 制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 试样 XZ 面和 XY 面进行晶体取向和尺寸进行分析, EBSD 扫描步长为 $0.25\ \mu\text{m}$ 。对 EBSD 的样品制备, 为避免产生应力, 选用电火花线切割且切割速度不宜过快, 使用砂纸打磨出一个平整光滑的表面, 随后进行 48 h 的振动抛光。对获得的数据使用 AZtecCrystal 2.1 软件分析合金的织构、晶粒尺寸和晶粒形貌。

(2) 扫描电子显微镜

使用 TESCAN MIRA 3 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对合金粉末原材料形貌、SLM 制得合金熔池和室温拉伸断口形貌进行观察。对于熔池观测样品的制备, 为观察到清晰的熔池结构, 机械抛光后应振动抛光 24 h。

2.4.4 力学性能

使用 TMVS-1 型维氏硬度仪对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金原始打印态及其退火态的显微硬度进行测试, 为避免合金粉末粘接在合金表面及球化等对硬度的影响, 应将合金从表面削去不低于 $0.1\ \text{cm}$ 的深度。测试荷载固定为 $50\ \text{g}$, 持续时间 $10\ \text{s}$ 。测量间距为 $200\ \mu\text{m}$, 硬度的测量应避开有缺陷的区域, 每个试样取 10 个测量值并计算结尾均值后确定。SLM 成形样品打印态及其热处理态的拉伸试样均以 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 的速率在 SHIMADZU AGS-1KNJ 试验机上进行拉伸试验, 使用光学引伸计测量应变。在进行拉伸试验前用砂纸将拉伸试样表面打磨平整光亮, 拉伸试样尺寸如图 2-4 所示。

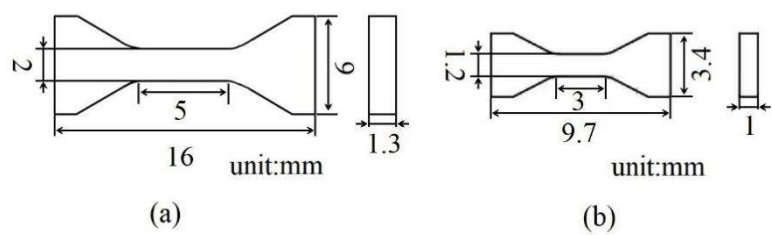


图 2-4 拉伸试样尺寸
(a) 高温拉伸试样；(b) 常温拉伸试样

第3章 选区激光熔化 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 成形工艺研究

3.1 引言

Al-Ce 合金因其具有强度高、热稳定性强、焊接性能出色及高温拉伸性能优异等特点，常作为汽车发动机等领域作为次要的受力结构件使用。与传统的铸造工艺不同，SLM 工艺具有快速熔化-快速凝固的成形特点，表现为非平衡凝固的性质，使得该工艺制备出的样品有着致密且精细的合金组织结构。自然，SLM 成形 Al-Ce 合金引发了国内外研究人员的广泛关注。然而，SLM 工艺制备 Al-Ce 合金通常伴随着热裂倾向剧烈、冶金缺陷严重等问题，通过合理的设置激光功率、扫描速度等参数是避免缺陷的重要方法。激光功率和扫描速度的合理选取有利于提高 SLM 成形 Al-Ce 合金的相对密度，抑制孔洞、翘曲和组织粗大等问题，使得 SLM 成形 Al-Ce 合金的力学性能得到提升，扩展 Al-Ce 合金应用场景。合金的相对密度是 SLM 成形质量的重点研究对象，直接影响合金的拉伸性能和硬度等，激光功率和扫描速度可以有效调控合金相对密度。

3.2 Al-Ce-CaMn-Zr 合金粉体

3.2.1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉体特性测试

本研究所用的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末原材料由气相雾化工艺制得，该工艺制备的合金粉末球形度高、空心粉末颗粒少，与 SLM 工艺要求的粉末特性相契合。表 3-1 展示了制得的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末的成分，表中得出，该粉末主要成分为 Al 元素和 Ce 元素，其余元素如 Ca、Mn、Zr 等含量低于 2 wt. %，Fe 作为杂质元素含量低于 0.05 wt. %，对 SLM 成形工艺的影响有限，Fe 元素通常会降低 Al 合金的性能、抑制合金共晶反应。除 Fe 元素外，该粉末几乎没有杂质，有助于避免因杂质元素导致的熔合不良缺陷。

表 3-1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末的化学成分 (wt.%)

Al	Ce	Ca	Mn	Zr	Fe
Bal.	3.0	0.9	1.9	1.2	<0.05

图 3-1 是 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的粉末颗粒粒径分布图和粒径堆积分布图。分析得出, Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末颗粒的粒径分布近似是正态分布, 粉末颗粒的粒径处在 10-90 μm 之间。该粉末体积分布 $D_v(10)=20.8\ \mu\text{m}$, $D_v(50)=45.3\ \mu\text{m}$, $D_v(90)=82.6\ \mu\text{m}$, 即该粉末几乎没有极小或极大的颗粒, 能有效避免因粉末尺寸导致的冶金缺陷。研究表明粉末粒径过大或过小都不利于 SLM 工艺的成形质量, 当粉末颗粒过于精细时会严重影响粉末床表面的平整性, 不利于刮刀的铺粉, 部分粒径极小且形状不规则或空心的粉末, 在 SLM 过程中, 会受到风机的影响并飘在成形舱室内, 少量合金粉末颗粒会附着在偏转振镜上, 从而导致散射现象的发生, 并让激光热量的传递减弱, 粉末床吸收不到足够的能量从而形成了熔合不良缺陷^[80]。若合金粉末颗粒过大, 会使得 SLM 工艺刮刀铺粉过程中难以铺展出一个平坦的粉末床表面, SLM 是一个循环往复逐层累加进行合金零部件的堆积, 因此合金粉末颗粒尺寸不均匀会导致 SLM 工艺制备合金缺陷累加, 从而使制得合金性能下降。该 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉体成分和尺寸都较为良好, 适合用作于 SLM 成形的原材料。

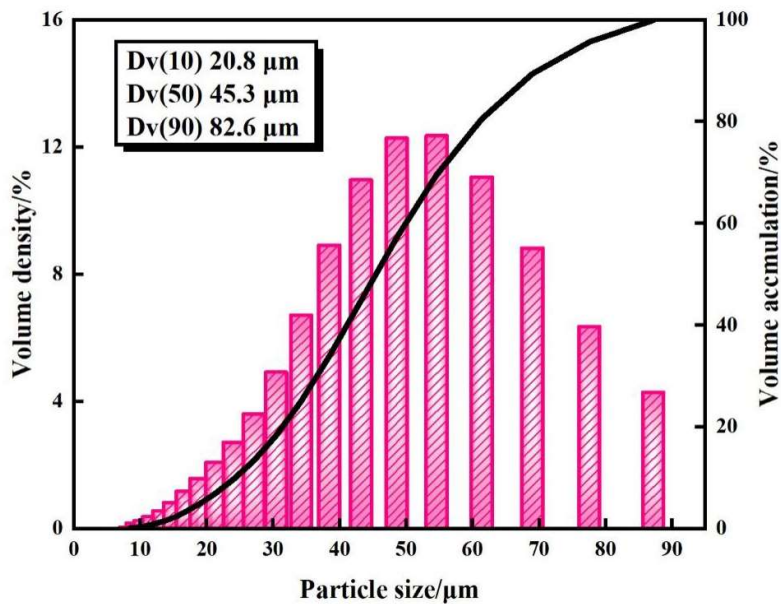


图 3-1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末粒径分布

3.2.2 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末粉末显微形貌

合金粉末颗粒的许多特性都影响 SLM 工艺的成形质量，常见的有粒径分布、粉末表面光洁度、杂质含量、粘接和形状不规则等，因此 SLM 成形用 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末性能处在一定的要求范围内，本研究所用的粉末为气相雾化工艺制得，该工艺制得的粉末能保证合金粉末颗粒的球形度，减少卫星粉末和空心粉末的产生，且相对密实，有助于提高最终成形试样的性能和相对密度。制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末颗粒的 SEM 和 OM 形貌如图 3-2 所示，通过扫描电子显微镜观察所制备的合金粉末，得出该粉末表面光滑，球形度极高，仅有少量非常细小卫星粉末，未发现严重变形的畸形粉末；通过光学显微镜对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末观察发现，该粉末存在少量粘接现象，但没有空心粉末，因此该粉末质量较好，可使用 SLM 工艺制备高相对密度的铝合金样品。

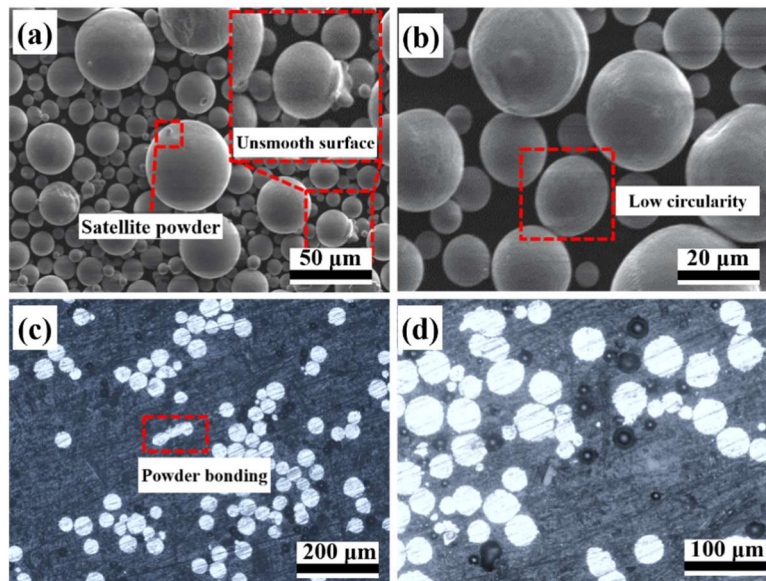


图 3-2 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末微观形貌
(a、b) SEM 图；(c、d) 粉末截面 OM 图

3.2.3 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末的物相分析

利用 X 射线衍射仪对实验用 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末进行物相检测，检测结果如图 3-3 所示。衍射图中合金粉末的主要物相为 α -Al 相和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相，从 XRD 图谱中还可看到 α -Al 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 衍射峰 2 θ

的角度分别为 38.55° 、 44.81° 、 65.15° 、 78.30° 和 82.51° ，而纯 Al 衍射峰值分别为 38.47° 、 44.73° 、 65.13° 、 78.22° 和 82.43° [81]，对比发现，本研究获得样品的 α -Al 衍射峰的角度都变大，向右发生了偏移。根据布拉格方程， θ 角变大，晶面间距 d 变小，基体发生了晶格畸变。Ce 原子半径是 0.182 nm，Al 原子半径是 0.143 nm，Zr 原子半径是 0.160 nm，Ce 原子和 Zr 原子半径均大于 Al 原子，由于 Ce 元素和 Zr 元素大量固溶与 α -Al 基体中引起晶格畸变。

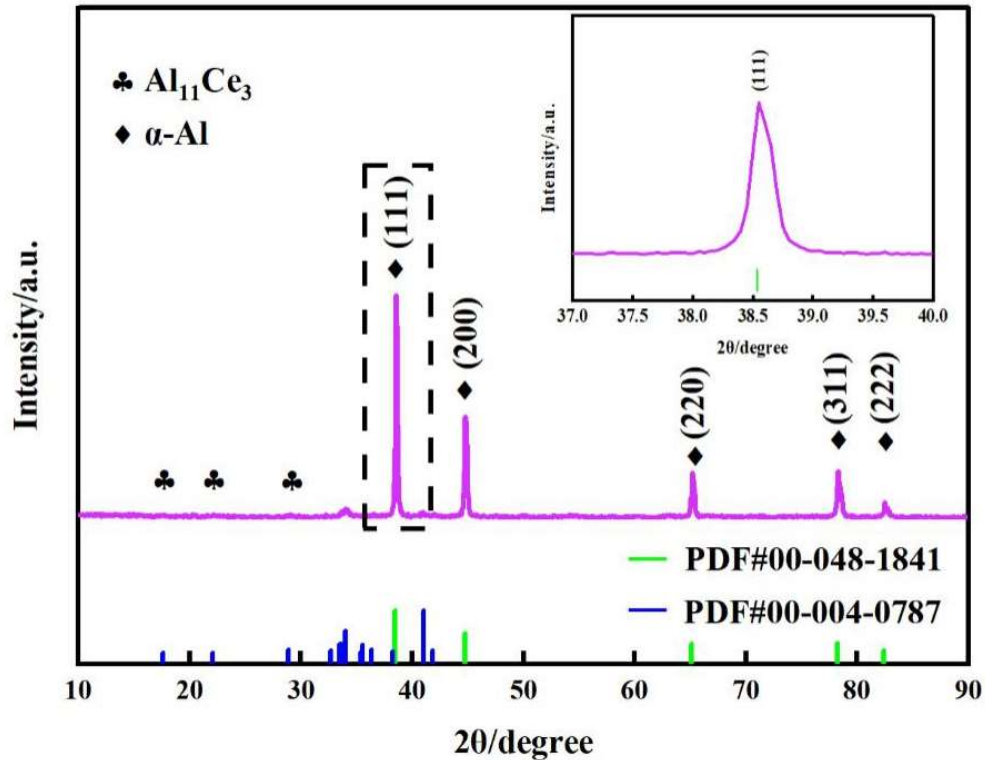


图 3-3 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末的 XRD 图谱

3.3 工艺参数的调控

3.3.1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品相对密度

在使用 SLM 工艺制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样之前，使用干燥箱将 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行温度 100°C 时间 8 h 的干燥处理，粉末的干燥过程中保持真空环境，用以消除应金属粉体中的水分对 SLM 工艺成形质量的影响，保持粉末的干燥对 SLM 工艺的成形效果影响显著。一方面粉末中的水分会影响 SLM 工艺中刮刀铺粉过程的粉末床的平整度；另一方面，在粉末熔化并形成 Al 液时合

金中的水分蒸发，形成的气体来不及逃逸并造成熔合不良，严重损害合金的力学性能。表 3-2 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金装备工艺所选取的工艺参数，在固定光斑直径、打印层厚和层间偏转相位角的条件下，通过调控不同的激光功率和扫描速度，对比不同激光功率和扫描速度下合金样品的相对密度，用以得出成形效果良好的工艺参数。SLM 工艺制备样品的模型是底面半径为 15 mm，高为 12 mm 的圆柱形块体，后处理加工方式选用电火花线切割。

表 3-2 实验所用工艺参数

工艺参数	单位	值
激光功率	W	350-420
扫描速度	mm/s	1400、1600
相位角	°	67
光斑直径	μm	80
打印层厚	μm	40

由制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品相对密度的测试及光学显微镜观察得出，在 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金过程中，随着激光功率的增加，SLM 工艺会对合金熔池的温度梯度造成影响，从而使得不同激光功率下合金有着不同的冷却速率，最终导致合金具有不同的相对密度和性能。图 3-4 为第一组参数 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的激光功率随激光功率变化的柱状图，图 3-5 为扫描速度 1600 mm/s 不同激光功率下成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样的光学组织形貌，结合图 3-4 和图 3-5 可知，当扫描速度为 1600 mm/s 时，不同激光功率下的 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品均出现了数量不一、大小不同的孔洞缺陷，且合金的相对密度普遍低于 99%，其中在激光功率为 370 W 时，出现直径达到 190 μm 的孔洞缺陷，影响材料的性能。此外，随着激光功率的增加，试样的成形质量逐渐提高，当激光功率增加至 390 W 时，成形质量逐步提高，但仍有较多的缺陷分布。由于扫描速度较快，当激光功率继续升高，试样的相对密度提高幅度逐渐减缓。

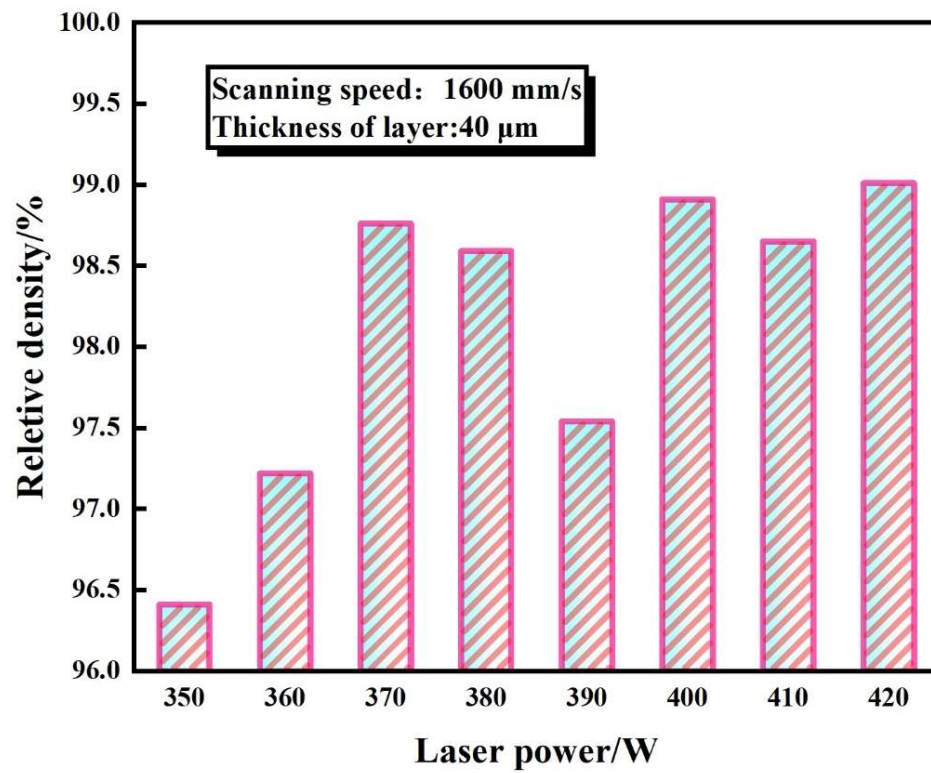


图 3-4 扫描速度为 1600 mm/s 时不同激光功率下 SLM 成形样品的相对密度

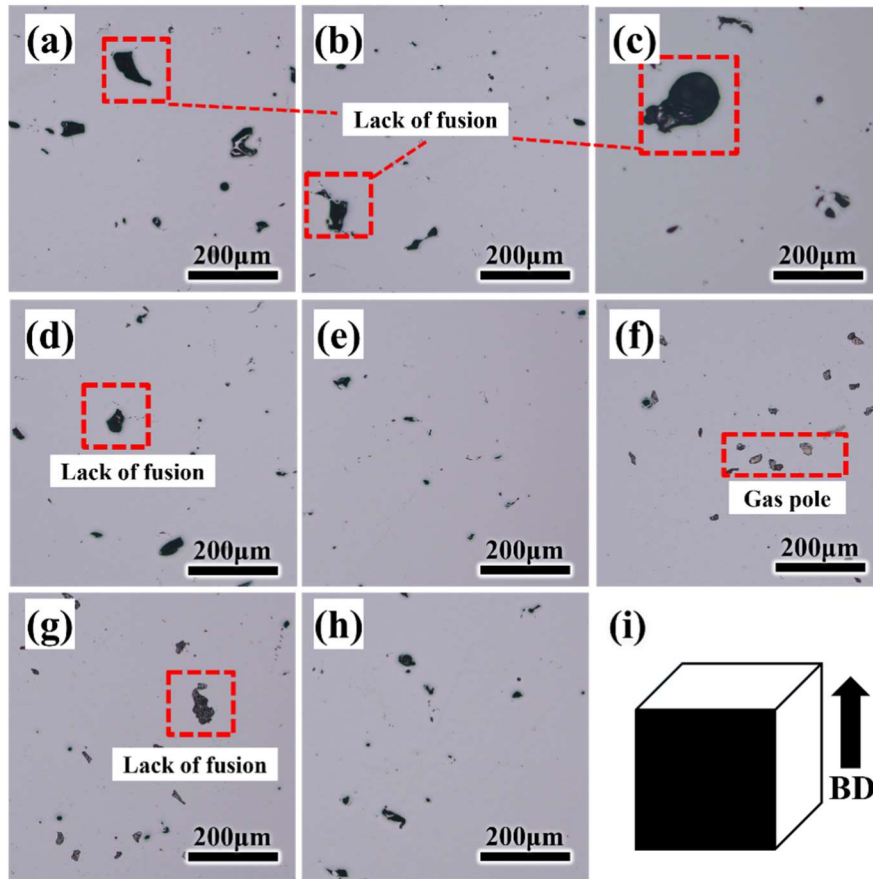


图 3-5 扫描速度为 1600 mm/s 时 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金光学显微镜照片:

(a) 350 W; (b) 360 W; (c) 370 W; (d) 380 W; (e) 390 W;
(f) 400 W; (g) 410 W; (h) 420 W, (i)所选截面

图 3-6 为扫描速度 1400 mm/s 时不同激光功率下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的相对密度, 图 3-7 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的光学组织形貌。观察图 3-6 和图 3-7 得出, 当扫描速度从 1600 mm/s 降低至 1400 mm/s 时, 此时 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的光学组织中, 几乎没有冶金缺陷和裂纹产生, 合金的相对密度接近 100%, 分析得出, 随着扫描速度降低, 单位体积粉末颗粒能吸收更多的激光能量, 从而导致激光能量密度提高, 最终使得合金的相对密度提高, 冶金缺陷消失。扫描速度为 1400 mm/s、激光功率为 380W 时, 此时合金成形性能较优, 致密度高达 99.67%。在 380 W 激光功率下, 熔池中的铝液有充分的时间填充金属颗粒之间的孔隙, 有效避免了合金熔体熔合不充分等冶金缺陷。一般来说, 熔池过快的凝固速率及熔体流动性不足是导致 SLM 工艺中合金熔体融合不充分的主要成因。熔体流动性取决于熔体的动态特性, 可定义为^[82]:

$$\mu = \frac{16}{15} \left(\sqrt{\frac{m}{kT}} \gamma \right) \quad (3-1)$$

式中，

μ 为熔体动态粘度；

m 为原子质量；

k 为玻尔兹曼常数；

T 为熔池温度；

γ 为表面张力。

若激光功率 W 过低，激光束不能提供足够的热量熔化粉末床，形成熔池不完整，由公式 3-1 可知，少量合金粉末颗粒不能充分液化，阻碍和熔池铝液的充分填充。在 SLM 快速凝固的工艺特性加持下，就会形成因激光功率不足导致的合金熔体熔合不完全的冶金缺陷，这类缺陷严重降低了 SLM 成形合金的相对密度，进而使最终制得的合金力学性能不足，制约了 SLM 成形 Al 合金的应用范围。

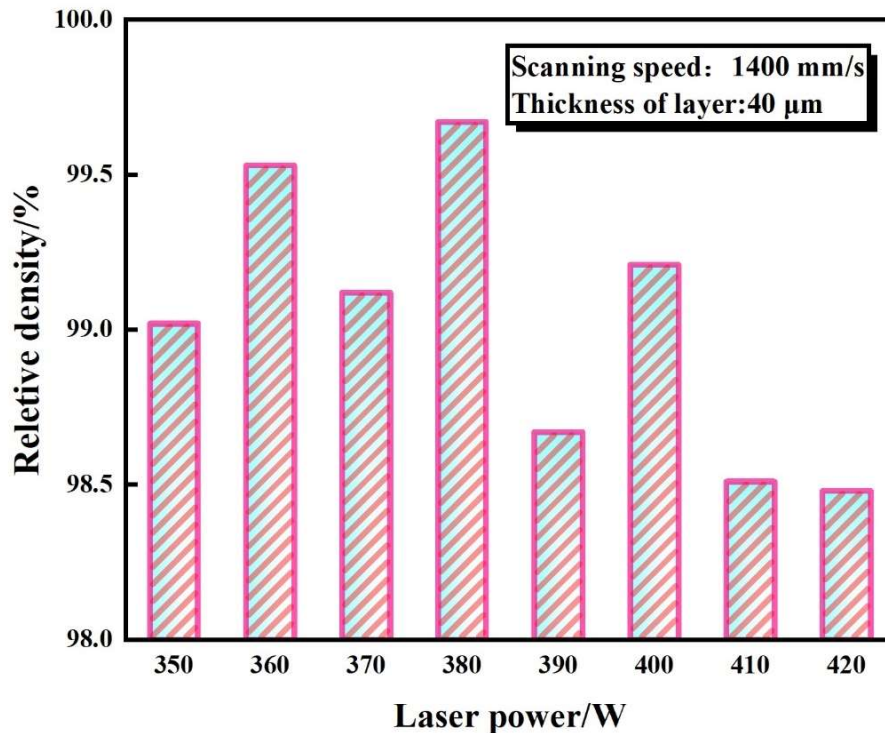


图 3-6 扫描速度为 1400 mm/s 时不同激光功率下 SLM 成形样品的相对密度

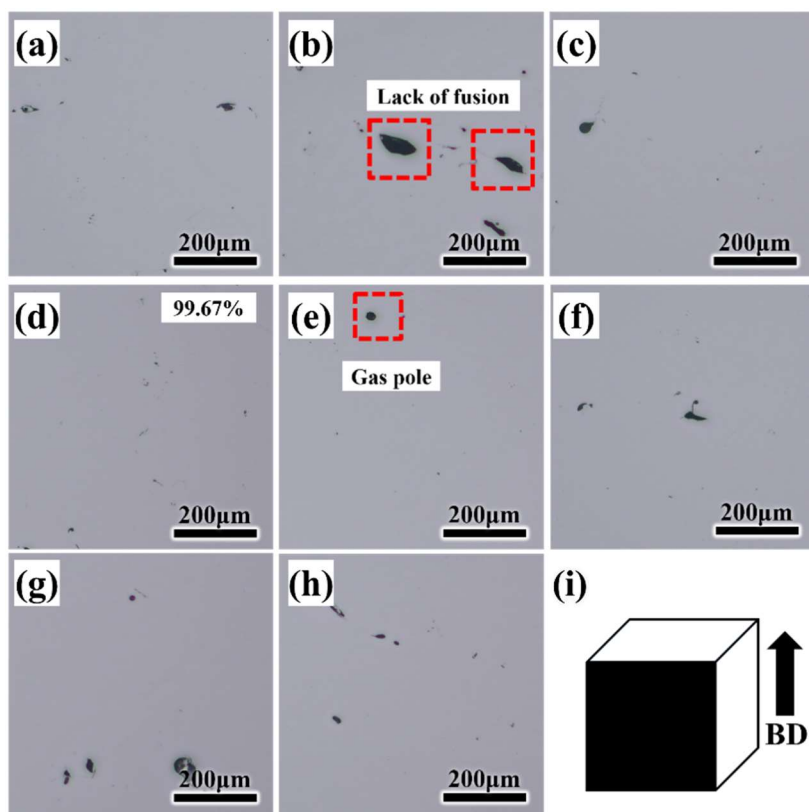


图 3-7 扫描速度为 1400 mm/s 时 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金光学显微镜照片：

(a) 350 W；(b) 360 W；(c) 370 W；(d) 380 W；(e) 390 W；
(f) 400 W；(g) 410 W；(h) 420 W；(i) 所选截面

3.3.2 激光能量密度对相对密度的影响

图 3-8 给出了 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金在不同参数下相对密度与激光能量密度的变化规律。成形试样相对密度随着激光能量密度的升高，呈现先增大后减小的趋势。当激光能量密度为 52.19 J/mm^3 时，相对密度达到 99.67%。Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金更适合较高的激光能量密度。当激光功率较低时，此时致密度均小于 99%。经研究发现，过高的激光能量密度和过低的激光能量密度都不利于增材制造铝合金的成形。能量密度过高，激光功率过高，扫描速度过低，易产生和家具粉末材料的剧烈汽化或卷入气体，形成内部孔隙，亦可产生飞溅现象导致表面不平整，增大内应力，从而产生翘曲变形，裂纹等问题，过低的激光能量密度，高的扫描速度和低的激光功率，则会导致粉末不能完全熔化，熔化的金属液体不足以填充到熔池与熔池之间的连接处，从而形成大的未熔合缺陷。Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末颗粒能否在 SLM 工艺熔化的过程中能够吸收足够的激光能量使

得自身完全液化，直接关系到 SLM 工艺的成形质量，是最终制备合金性能优劣的关键因素。当合金熔池充分液化，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金铝液得以充分流动，对合金内部空腔部分得以全部填充，有利于提高 SLM 成形合金的致密性。适当增加激光能量密度有助于合金的致密性，但激光能量密度不易过高，当 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末颗粒吸收了远超自身液化所需的能量时，合金铝液就会发生气化现象，最终导致的结果就是合金内部保留了大量的气孔缺陷，不利于 SLM 成形试样的致密度。通常来说，激光能量密度不足时还会伴随着球化缺陷，使得 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的表面非常粗糙，这也会对 SLM 成形合金的最终性能产生不利的影响。总得，合适的工艺参数对成形零件的力学性能有着至关重要的作用。

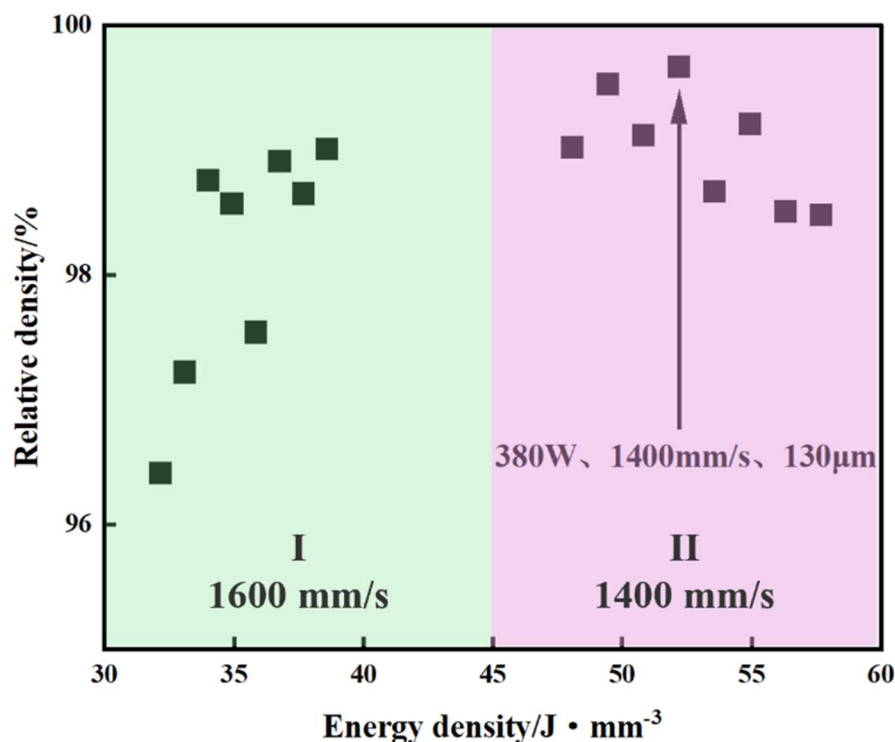


图 3-8 激光能量密度对相对密度的影响

3.3.3 不同激光能量密度下成形试样缺陷

铝合金在未来具有很大的潜力，特别是由于其低密度。由于激光打印过程中的快速加热和冷却速度，与铸造得到的铝合金相比，选区激光熔化获得的微观组织和力学性能有所不同。虽然选区激光熔化铝合金的研究已经持续较长的时间，

但由于选区激光熔化打印不可避免的会产生缺陷、气孔、热裂以及各向异性等问题，选区激光熔化成形铝合金的性能仍然难以控制。选区激光熔化过程涉及物理和热现象、冶金现象和流体动力学的组合，缺陷的形成也是多方面综合作用的结果。图 3-9 为不同激光能量密度下成形样品的缺陷，当激光能量密度为低于 40 J/mm^3 时，成形样品的主要缺陷为未熔合缺陷（Lack Of Fusion, LOF），LOF 缺陷形成的主要原因是选区激光熔化过程中过低的能量输入。未熔合缺陷在扫描电子显微镜观察下，形状是不规则的，缺陷内还存在未充分熔化的粉末，如图 3-9（b）所示，可以观察到缺陷内部还有没有完全熔化的粉末。选区激光熔化工艺是一层一层的逐点、逐线、逐层进行扫描的过程，是一个层层叠加的过程。激光功率低或扫描速度高，会导致粉末熔化不充分，从而使熔池与熔池之间不能有效结合在一起，从而形成孔隙。而未融化缺陷一般存在于熔池与熔池的交界处，能量密度低使得熔化的金属液体不足以填充到层与层之间的缝隙中，从而导致缺陷的产生。同时，在新的一层扫描过程中，能量密度不足以穿透其铺粉层厚，并不能将这些粉末重新熔化，就会导致这些未融化的粉末颗粒保留在激光打印的零件中。

气孔被认为是选区激光熔化生产零件的主要缺陷之一。通常将选区激光熔化成形零件的孔隙分为两类：一类是冶金孔隙，呈球形，由于周围气体（N、O 或 H）的吸收以及低熔点元素的蒸发导致冶金孔隙，冶金孔隙一般在较低的扫描速度下形成，过高的能量输入导致液体合金中卷入气体，而较大的冷却速度导致气体无法从金属液体中逃逸而出，从而产生球形孔隙，如图 3-9（c）所示。

当激光能量密度过高，超过 55 J/mm^3 时，SLM 成形样品出现裂纹，是激光焊接铝合金中常见的一类缺陷，合金的凝固区间较大，凝固过程中焊缝区金属液体供给不足，从而产生裂纹。而且选区激光熔化快速凝固的特点，导致较大的温度梯度和残余应力也会导致选区激光熔化制备零件中裂纹的产生。Fabregue^[83]在 6000 铝合金中确定了影响热裂的五个因素：合金成分、微观结构、溶解气体含量、液体对固体的润湿性和工艺。较高的激光功率和较低的激光扫描速度会导致高的温度梯度和凝固过程中较高的残余应力。通过调整工艺参数。能显著的抑制 SLM 成形合金的热裂表现，有助于提高合金的整体性能。当 SLM 工艺中合金熔

池温度 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金熔池需经历收缩的过程, 这一过程也是合金裂纹萌生的阶段, 为避免这一阶段裂纹大量萌生, 需要调控熔池的凝固速率。SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中已成形晶粒与尚未完全凝固合金铝液存在异向的拉力。这种拉力达到一定程度就会破坏晶粒之间的结合, 表现为沿晶裂纹的萌生。将液膜拉开所需的拉力 P 为^[84]:

$$P = \frac{2aF}{1000gb} \quad (3-2)$$

式中:

a 为液膜表面张力;

F 为液膜与晶界的接触面积;

g 为重力加速度;

b 为液膜厚度。

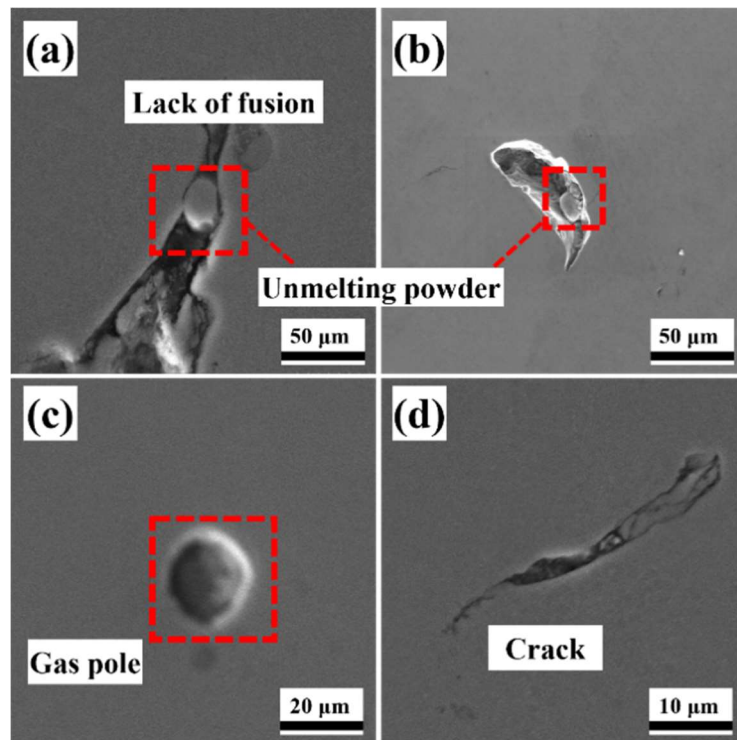


图 3-9 不同激光能量密度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的缺陷
(a) 31.25 J/mm^3 ; (b) 33.09 J/mm^3 ; (c) 56.31 J/mm^3 ; (d) 57.69 J/mm^3

由于 SLM 成形工艺快速熔化、快速凝固的特性, 导致 SLM 成形的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金晶粒相较传统的铸造工艺而言, 晶粒尺寸明显细化。当 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金形成极细的亚晶粒结构时, 会使得合金内部充斥大量的柱状晶晶界, 进而借助 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金熔池铝液液膜减薄来阻碍合金的热裂

倾向，并提高合金的相对密度和力学性能。同时合金元素会在柱状晶晶界集中并形成熔点较低的金属化合物，这种低熔点的金属化合物可以用于弥补合金固液两相区的收缩，对已 SLM 过程中已成形的裂纹进行填补。由于本合金使用了 Ca 元素抑制合金的热裂倾向指数，使得该 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 SLM 工艺中仅在较高激光能量密度（大于 55 J/mm^3 ）下产生微裂纹。

3.4 本章小结

本章对 VIGA 工艺制备用于 SLM 成形的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末进行表征，通过对比分析不同激光功率、扫描速度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的光学组织形貌、SEM 形貌和相对密度，得到合金成形效果较优的 SLM 工艺参数，并得到以下结论：

（1）该气相雾化工艺制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末具有良好的表面光滑度，粉末颗粒为球形或近似球形且无空心粉末，伴有微量的卫星粉末。合金粉末颗粒平均粒径为 $45.3 \mu\text{m}$ ，粒径分布呈近似正态，与 SLM 成形铝合金工艺的要求一致。

（2）SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品的相对密度会随着激光功率的增加先增后降，且孔隙数量先减小后增加，样品层与层之间均可以达到冶金结合。当扫描速度为 1400 mm/s ，激光功率为 380 W 时，样品中的孔隙缺陷达到最少，该参数下 SLM 成形样品近乎全致密，达到 99.67% 。

（3）SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的激光能量密度显著影响成形合金缺陷的形式。能量密度低于 40 J/mm^3 时，主要缺陷为不同孔径尺寸的未熔合缺陷。激光功率 $40\sim 55 \text{ J/mm}^3$ 时，未熔合的缺陷减少，仅有少量气孔，当激光能量密度高于 55 J/mm^3 时，气孔数量和气孔尺寸会逐渐增加，且成形实体出现微裂纹。

第 4 章 打印态 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 显微组织与力学性能

4.1 引言

材料微观组织形态与其宏观力学性能存在本质关联，依据霍尔-佩奇关系，晶粒细化通常能同步提升材料强度与塑性。本研究采用的 SLM 技术，通过激光与金属粉末的瞬时作用形成熔池，其凝固过程呈现独特的非平衡热力学特征：熔体冷却速率可达 10^3 - 10^5 K/s 量级。这种极端非平衡凝固条件产生双重强化效应：一方面显著提高合金元素在基体中的固溶极限，形成过饱和固溶体；另一方面通过成分过冷机制促进晶粒形核，形成亚微米尺度的等轴细晶组织。为定量揭示工艺参数对材料组织演变的作用机制，本研究分别改变激光功率和扫描速度，对成形合金的组织性能进行分析和表征。

4.2 组织形貌及其物相结构分析

采用热力学计算软件 Pandat 对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 多元合金的非稳态凝固行为进行了系统模拟。基于 Scheil 凝固模型构建了该体系合金的非平衡凝固相图，并通过热力学计算预测了凝固路径及相演变规律。结合同步热分析实验数据与文献报道的相图信息，对模拟结果进行了交叉验证，重点解析了特征相变温度节点及次生相析出序列。图 4-1 所示的热力学计算结果清晰地展示了合金凝固过程中相组成比例的演变规律：(a) 在液相线以上温度区间 (>1091 °C)，熔体中开始析出初生 $L1_2$ 结构的 Al_3Zr 相；(b) 当温度降至共晶反应温度 732 °C 时，发生 Al_4Mn 金属间化合物的析出；(c) 进一步冷却至 689 °C 时， $Al_{11}Ce_3$ 共晶相开始形成；(d) 在 630 °C 附近， α -Al 基体进入快速形核阶段，值得注意的是，前期析出的 Al_3Zr 与 $Al_{11}Ce_3$ 相为 α -Al 提供了异质形核质点；(e) 当温度降至 581 °C 时， Al_6Mn 相开始从残余液相中析出，最终在 573 °C 完成凝固过程，此时液相完全消失。特别需要指出的是，在 SLM 特有的循环热作用下，熔池经历多次重熔-凝固过程。这种非稳态热循环导致凝固路径呈现复杂的叠加效应：已形成的金属间化合物在后续热循环中可能发生部分溶解，而新析出相又在快速冷

却条件下再次形成。这种动态相演变机制对最终凝固组织的均匀性及力学性能具有重要影响，需在工艺优化中予以重点关注。

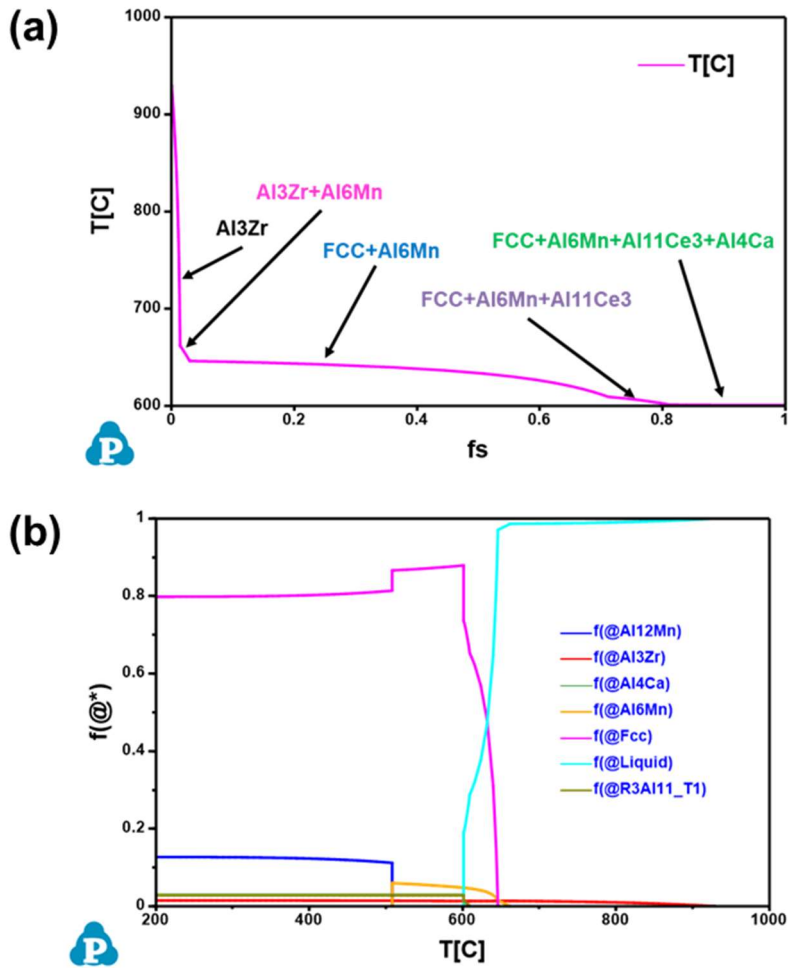


图 4-1 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热力学计算
(a) 凝固路径; (b) 相分数

4.2.1 建造方向金相组织特征

图 4-2 为 52.19 J/mm^3 激光能量密度下 SLM 制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金建造面显微组织形貌，其中 4-2 (a)、(b)、(c) 为合金经过电解抛光-阳极覆膜后偏光显微镜下的组织形貌，4-2 (d)、(e)、(f) 为合金经过凯勒试剂腐蚀后光学显微镜下的组织形貌，可见一层一层排布的熔池结构，由于设置了层间偏转角 67° ，故熔池排布并不规则。由图 4-2 (d)、(e) 可知：SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金熔池沉积面形貌呈典型的“鱼鳞状”，由于激光能量的分布是高斯分布，熔池中心的温度高于熔池边界处，因此单个的沉积面熔池近似扇形。经测量统计，Al-

Ce-Ca-Mn-Zr 合金的平均熔化层厚度约为 $39.89\ \mu\text{m}$ ，这与 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 工艺参数中的铺粉层厚 $40\ \mu\text{m}$ 一致，如图 4-2 (f) 所示。图 4-2 (c) 高倍偏光组织形貌显示，熔池中心分布晶粒尺寸较大的亮黄色及亮蓝色柱状晶，柱状晶生长方向垂直于熔池边界，而熔池底部由于晶粒过于细小，偏光显微镜的分辨率难以清晰辨认熔池底部的晶粒形貌。

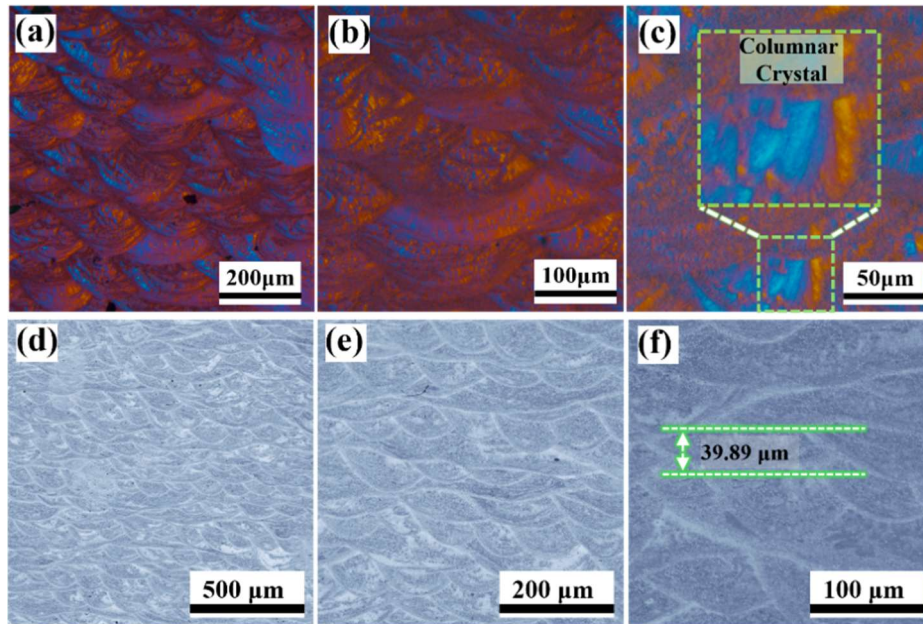


图 4-2 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金打印态建造方向熔池形貌
(a、b、c) 电解抛光-阳极覆膜；(d、e、f) 凯勒试剂腐蚀

4.2.2 水平方向微观组织分析

图 4-3 为 $52.19\ \text{J/mm}^3$ 激光能量密度下 SLM 技术制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金水平方向的显微组织图，其中 4-3 (a)、(b)、(c) 为合金经过电解抛光-阳极覆膜后的偏光显微镜下显微组织形貌，4-3 (d)、(e)、(f) 为合金经过凯勒试剂腐蚀后光学显微镜下的组织形貌。图中显示，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金扫描面同一层熔池的形貌为胞状平行搭接分布；相邻层熔池直接构成约 67° 的夹角，这与扫描策略中设置的层间偏转角 67° 有关。由图 4-3 (d) 中清晰的扫描线测量结果得知，水平方向同一朝向平行分布的熔池平均间距约为 $132.54\ \mu\text{m}$ ，这与 SLM 制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金工艺参数中的扫描间距大致相等。图 4-3 (d) 显示，SLM 成形合金中，扫描面上的熔池中的晶粒尺寸较为细小。

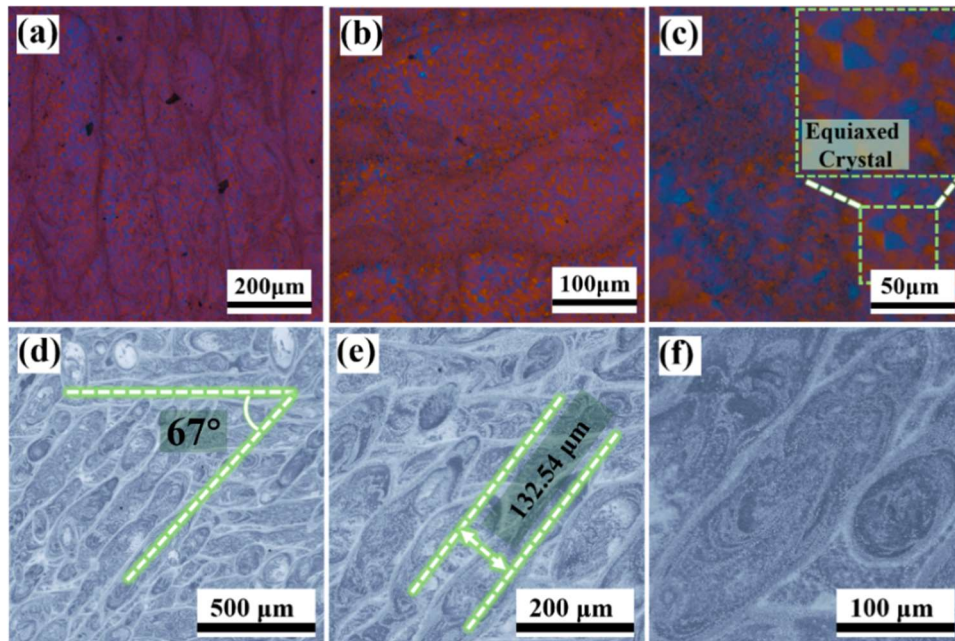


图 4-3 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金打印态水平方向熔池形貌

(a、b、c) 电解抛光-阳极覆膜；(d、e、f) 凯勒试剂腐蚀

4.2.3 合金内部的晶粒生长形貌

图 4-4 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样利用扫描电子显微镜得到的显微组织照片。其中图 4-4 (b) 是熔池边界的高倍显微图像，可以看到在熔池边界存在着纳米级尺寸的第二相，推测其为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 颗粒， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 颗粒在熔池底部富集是由于熔池经历了多次熔化，而 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的熔点较高，得以在多次熔化中保存了下来，逐渐累积并最终在熔池边界富集。SLM 成形工艺采用逐层铺粉-激光扫描的增材制造方式，其热作用机制导致熔池轨迹重叠形成具有冶金结合特征的复杂组织形貌。从介观尺度分析，单个熔池的形成过程可视为微缩化的液态金属快速凝固行为，其凝固动力学显著区别于传统铸造成型。在激光与金属粉末交互作用产生的非平衡凝固条件下，熔体冷却速率可达 $10^3\text{-}10^6\text{ K/s}$ 量级，导致微观组织演变呈现显著的温度梯度依赖性。基于经典凝固理论，熔池凝固组织呈现典型的三区域结构特征：在熔池边界与已凝固基材接触区域，极高的过冷度促使形成纳米尺度的表层细晶区；沿温度梯度方向，柱状晶通过外延生长机制向熔池中心发展，形成取向一致的柱状晶生长区；在熔池心部，由于成分过冷效应导致等轴晶形核，最终形成等轴晶聚集区。这种非均匀组织分布与 SLM 特有的循环热历史密切相关，熔池重叠区域的多次重熔-凝固过程进一步加剧了组织演变的复杂性，

为理解成形件各向异性力学性能提供了重要微观依据。SLM 工艺的冷却速度通常高于传统铸造工艺的冷却速度两个数量级，SLM 工艺的冷却速度高达 $10^3 \sim 10^6$ °C/s，而铸造工艺仅约 1 K/s，这种快速熔化快速凝固的工艺特性使得铝液熔体有着极大的过冷度，最终可使得成形合金有着极细的晶粒组织或亚晶粒组织。而 SLM 成形工艺在激光与熔体交互作用形成的瞬态熔池中，热梯度分布呈现显著的空间异质性。熔池中心区域沿垂直扫描方向存在极高的温度梯度，促使晶粒沿热梯度反方向（即熔池底部法线方向）发生择优取向生长。这种外延生长机制导致初生晶粒以竞争生长模式向熔池内部推进，相邻柱状晶的侧向相互制约限制了晶粒的横向扩展，最终在熔池中心区域形成具有丝织构的柱状晶生长区。在熔池边界区域，由于热影响区与基材的导热作用，温度梯度显著降低，熔体过冷度趋于均匀分布。当熔体温度降至熔点以下时，整个过冷区同时满足成核热力学条件，发生非均匀形核。此时晶粒生长不再受特定方向的热流约束，各向异性生长导致等轴晶粒在三维空间自由发展，最终在熔池边缘形成等轴细晶区。这种组织演变规律在 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 多元合金体系中尤为显著，其凝固行为受激光能量密度与扫描策略协同调控，熔池热历史（包括峰值温度、冷却速率和重熔次数）对最终凝固组织的形貌与取向分布具有决定性影响。

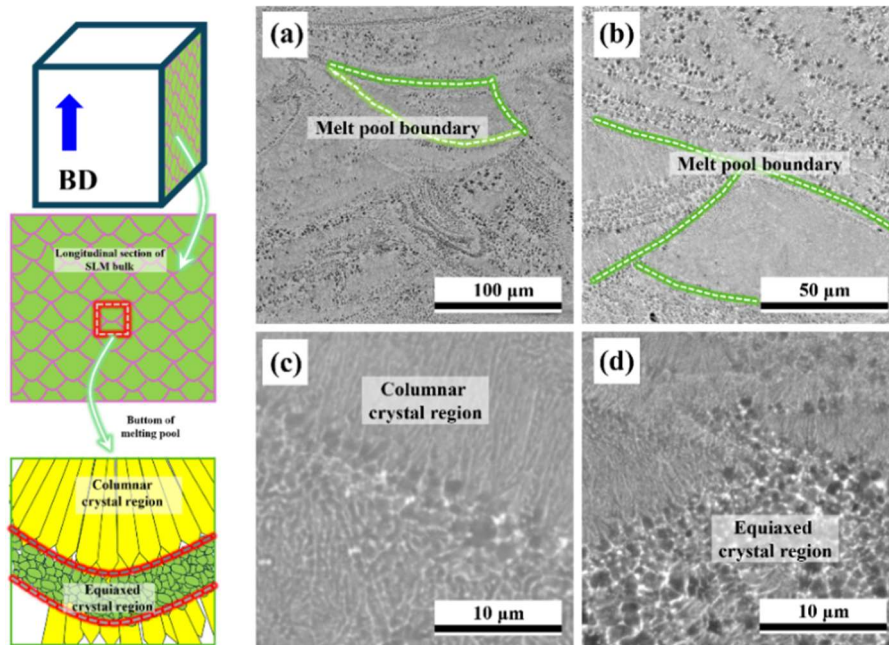


图 4-4 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 SEM 图

(a) 低倍；(b) 高倍；(c) 柱状晶区；(d) 等轴晶区

图 4-5 为 SLM 成形 Al 合金不同晶粒种类成型的机理。分析得出，合金内部晶粒尺寸受到晶体生长速率和温度梯度的综合影响，当晶粒生长速率快且温度梯度大时，会形成极细的晶粒结构。温度梯度较小且晶体生长速率较慢时，晶粒有充足的时间形核并长大，从而出现晶粒结构粗大的组织。温度梯度定义如下：

$$G = \frac{dT}{dx} \quad (4-1)$$

由于 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 SLM 工艺选取的扫描速度高达 1400 mm/s，激光功率高达 380 W，使得合金熔体凝固速率极快，过冷度极大，形成了极细的亚微米级别晶粒结构。

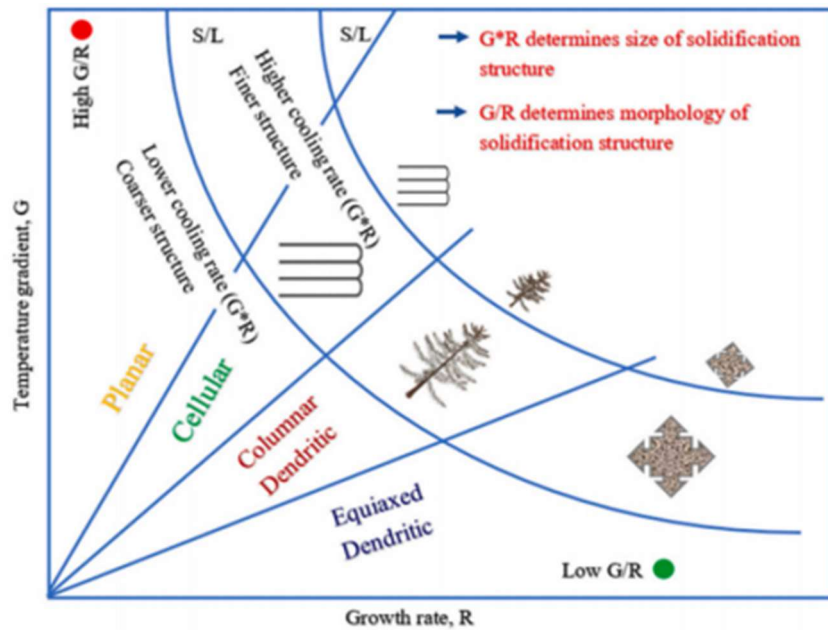


图 4-5 G 与 R 对凝固组织和形态的影响^[85]

4.2.4 合金的晶粒尺寸和晶粒生长取向

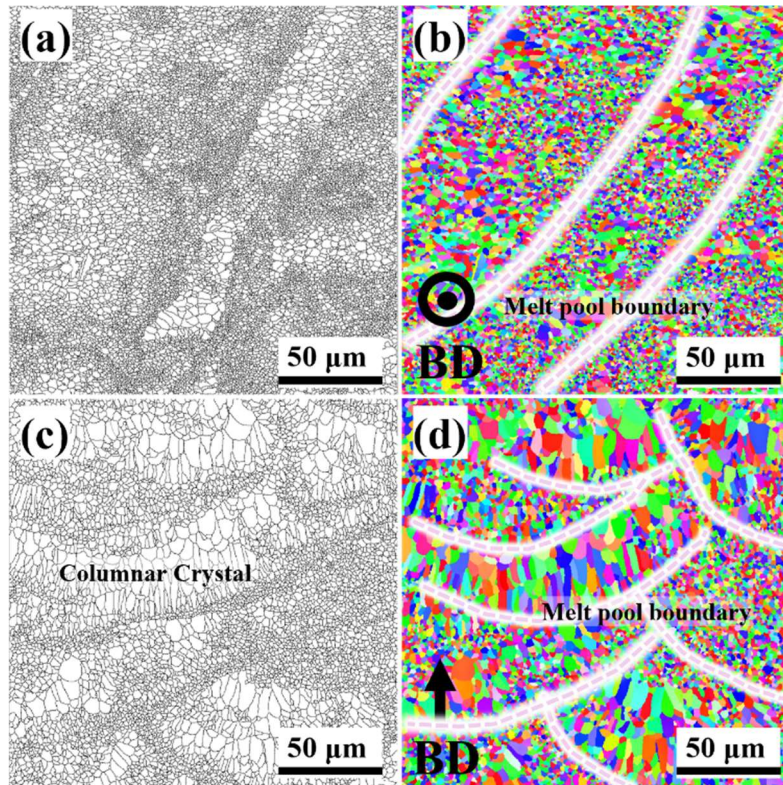


图 4-6 合金的 EBSD 取向图

(a、b) SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 XY 截面；
(c、d) SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 XZ 截面

图 4-6 为打印态 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 XY 面和 XZ 面背散射衍射 (EBSD) 图谱，其中不同颜色代表不同的晶粒取向，图 4-8 为合金的晶粒尺寸分布图。由图 4-6 (d) 可知，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金有着显著的异质晶粒结构，晶粒尺寸十分细小；熔池中心区域为取向鲜明的柱状晶，垂直于熔池边界向熔池中心生长，晶粒尺寸达到微米级别；熔池边界为极细的等轴晶，呈现自由生长的晶粒形貌，晶粒尺寸达到亚微米的级别。图 4-6 (b) 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 XY 面的 EBSD 图。与 XZ 面的晶粒形貌不同，XY 面未呈现出鲜明的异质晶粒结构，晶粒没有表现出特定的生长方向。结合金相组织可发现，XY 的小柱状晶呈一定角度指向熔池中心，SLM 工艺中，激光能量会随着光斑的平移方向的相反方向迅速流失，从而使得熔池边界区域与熔池中心产生了不同的温度梯度，使得晶体会从熔池边界朝向熔池中心生长，且随着越来越靠近熔池中心，晶体受到侧向的压力急剧增大，使得合金内部形成了朝向熔池中心的柱状晶。由于 SLM 成形 Al-

Ce-Ca-Mn-Zr 合金的过程中，设置了层间相位角 67° 的扫描策略，因此合金没有表现明显的织构，如图 4-7 所示。但激光照射的方向通常保持恒定，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金表现出微弱的 BD// α -Al [1, 0, 1] 织构。

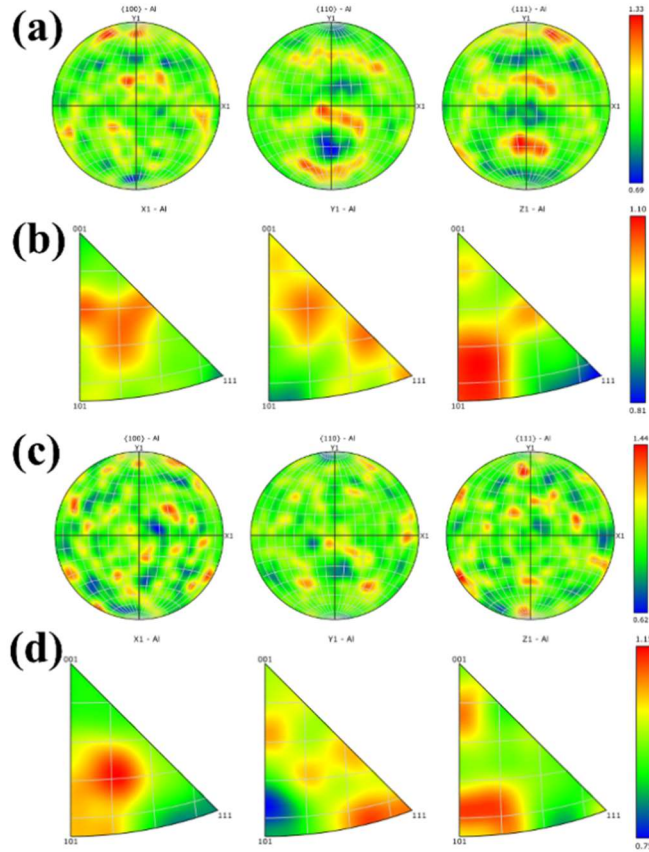


图 4-7 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的极图与反极图
(a、b) XY 截面；(c、d) XZ 截面

为了研究 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金成形工艺对晶粒尺寸的影响，对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的 XZ 截面与 XY 截面的晶粒尺寸进行分析。图 4-9 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的晶界取向差分布图，可以明显看出，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的 XY 截面与 XZ 截面都是以大角度晶界为主，说明合金的择优取向并不明显。由于 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金形成了细小的晶粒结构，尤其是在熔池边界处形成了极细的等轴晶，这种结构匀称，且平均晶粒尺寸小于 $5\ \mu\text{m}$ 的晶粒结构有助于提升合金的力学性能。由 Hall-Petch 公式 (4-5) [86] 可知，合金的力学性能随着平均晶粒尺寸的增大而逐渐降低，公式如下：

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{\frac{1}{2}} \quad (4-5)$$

式中，

σ -屈服强度，单位：MPa；

σ_0 -单晶体金属克服单个位错取向所需的点阵摩擦力，单位：MPa；

d -平均晶粒直径，单位： μm ；

K -钉扎常数。

由公式可知，晶粒尺寸越小，合金的强度越高。其主要是因为多晶体发生塑性变形时，晶界数量增加，应力在晶界处发生集中时位错塞积的数目增加，此时合金发生形变时需要更多的外力作用，强度就随之增加^[86]，更多晶界的存在增大了晶粒内位错移动的阻力，使得 $\alpha\text{-Al}$ 基体抵抗形变能力得到提升。

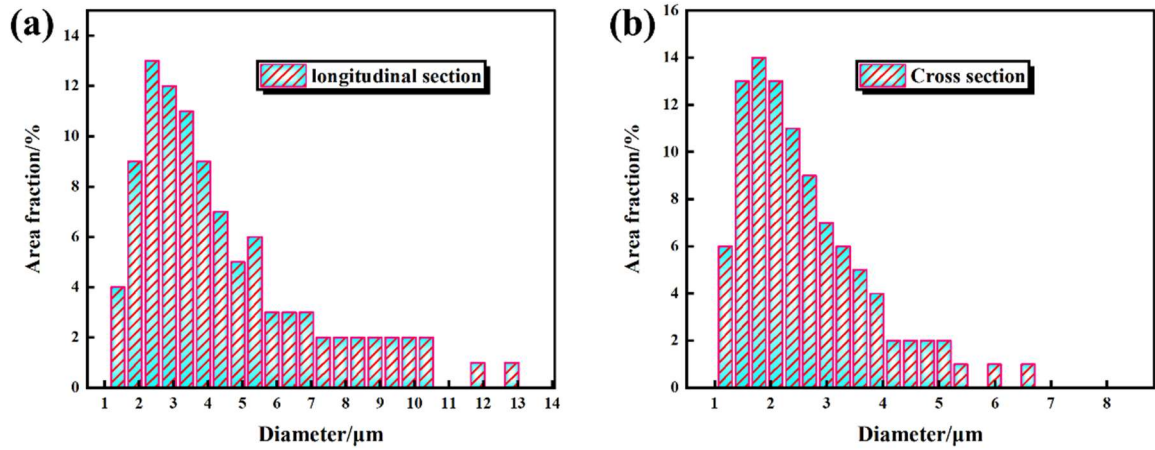


图 4-8 合金的晶粒尺寸分布图
(a) 纵截面；(b) 横截面

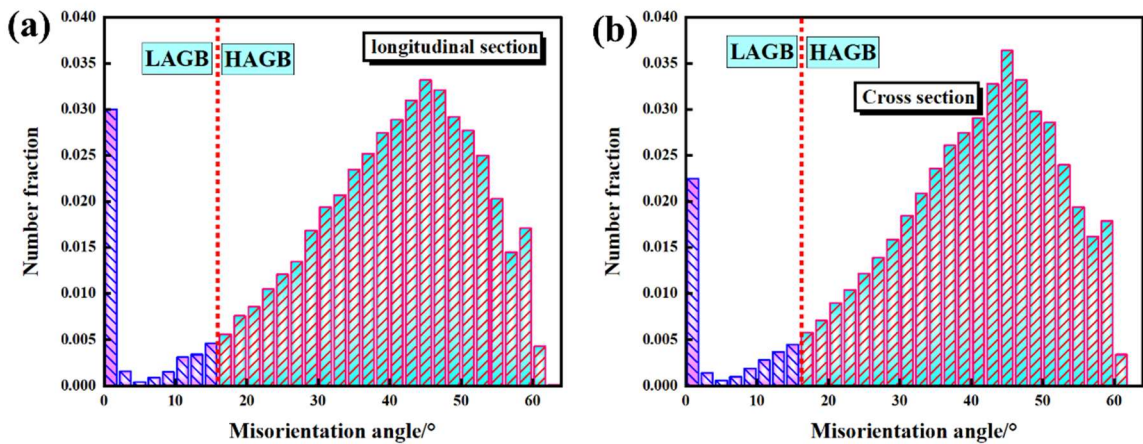


图 4-9 合金的晶粒取向差分布图
(a) 纵截面；(b) 横截面

4.3 物相分析

图 4-10 为雾化制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末及其 SLM 成形样品的 XRD 图谱，结果显示，粉末原材料和 SLM 成形合金主要都是 α -Al 衍射峰及微弱强度的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 衍射峰；由于 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中 Zr 元素的含量仅 1.2 wt.%，因此未发现明显的 Al_3Zr 衍射峰。比较 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末原材料及其 SLM 成形合金的 α -Al 衍射峰角度得出，成形合金的 α -Al 所有晶面的衍射角均向右发生了不同程度的移动。衍射峰所对应的衍射角和相应的晶面间距之间的关系可由布拉格公式表示：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4-6)$$

其中：

θ 表示衍射角度；

d_{hkl} 表示晶面间距；

λ 表示 X 射线衍射波长。

本研究所做 XRD 测试采用 Cu K_α 靶，因此 λ 为 0.15406 nm。此外，由于 α -Al 为面心立方（fcc）结构，室温下的晶格常数 $a=0.40696$ nm，其中晶面间距与晶格常数存在如下关系：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4-7)$$

公式（4-6）可知，由于衍射峰向右偏移，即衍射角 2θ 变大，则对应的晶面间距 d_{hkl} 变小，说明 α -Al 发生晶格畸变，点阵常数 a 变小。Al 原子和 Ce 原子的半径分别为 $r_{Al}=0.1431$ nm、 $r_{Ce}=0.1821$ nm（按配位数为 12 计算），溶质与溶剂原子的半径比为 $r_{Al}/r_{Ce}=0.7858$ ，大于形成间隙固溶体的原子半径比值极限 0.59，故 α -Al 基体是以置换固溶体的形式存在。在 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金过程中，由于熔池存在时间较短，凝固较快，故在成形过程中形成了过饱和固溶体，所以在 α -Al 基体中，晶格中大量 Al 原子的位置被 Ce 原子所占据，必然产生大量的晶格畸变，而由于 $r_{Ce}>r_{Al}$ ，故 α -Al 的点阵常数变小，对应的衍射峰向右偏移，与图 4-10 所得到的实验现象吻合。

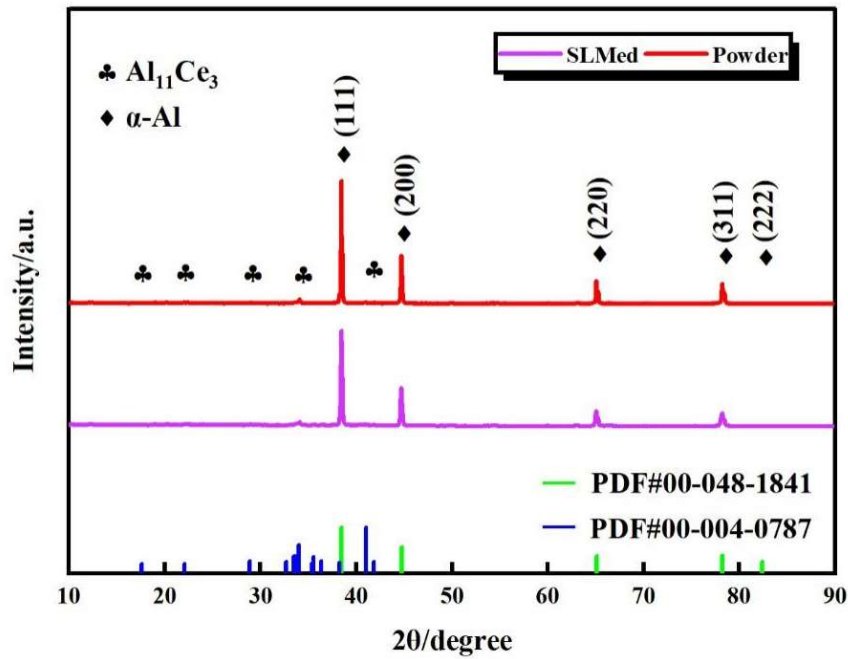


图 4-10 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金粉末与其 SLM 打印态样品 XRD

SLM 工艺具有快速熔化-快速凝固的特性，使得制得的合金样品具有极细的晶粒结构，进一步细化 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中的 α -Al/ $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶，要对这类共晶结构进行定性定量的分析通常需要亚微米级别至纳米级别的观察手段，分析认为 TEM 方法可以满足该分析工作的精度要求，使用 TEM-EDS 技术对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中的 α -Al/ $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶及其它物相结构进行观察分析。图 4-11 展示了 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金明场像。结果显示，通过共晶组织尺寸可将 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金分为组织粗化区和组织细化区，两区域 α -Al 基体内均有大量物相析出且呈现出颗粒状及棒状的形态，是典型的 α -Al/ $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶结构，对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金产生良好的第二相强化。SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金内部的第二相尺寸十分细小且分布没有明显的特征，未形成大规模网状结构， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 α -Al 基体近似交织，进一步放大观察发现，第二相形态主要呈现颗粒状形态与棒状形态。SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金时，会不断重复铺粉—熔化—凝固的过程，而本 SLM 工艺选取的打印层厚极低 ($40\text{ }\mu\text{m}$)，当第 n 层进行熔化吸热时，激光的热量可以很轻松的传递到已成形的 $n-1$ 层，这种过程等于是对已成形的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金做了热处理工艺，任意一层的 SLM 成形工艺都会对不同层的已成形的合金进行升温。这种类似原位热处理制度的过程通常会经历不止一次，任意的一层已凝固合金组织都经过热量的传导，促使了 SLM 成形 Al-Ce-Ca-

Mn-Zr 合金 α -Al 基体内固溶元素的析出，与 Al 元素结合发生析晶反应，并使得 α -Al 基体内形成不同尺寸的析出相，且析出相尺寸通常属于亚微米级甚至达到纳米级别。

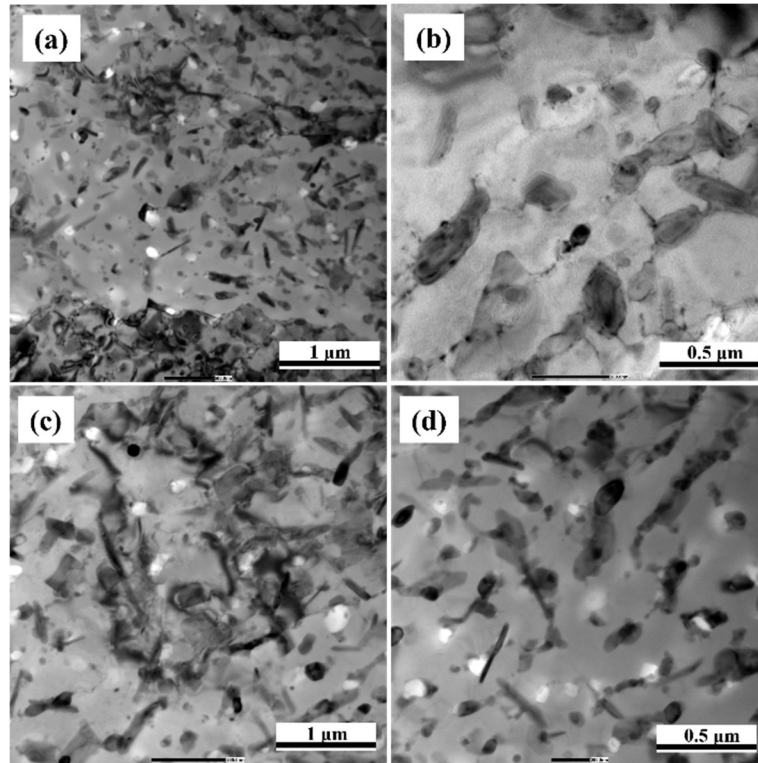


图 4-11 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金明场像
(a、b) 组织粗化区；(c、d) 组织细化区

图 4-12 为 52.19 J/mm^3 激光能量密度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 TEM-EDS 图，图 4-13 为成形合金内基体相和第二相的 EDS 点分析结果。结果显示，一部分区域构成 α -Al 基体组织，主要含有 Al 元素与非常少量的固溶元素，如图 4-13 (c) 所示；一部分富含 Mn 元素的区域构成了呈棒状或针状的的强化相组织，结合图 4-13 (b) 点分析结果，得出这种呈现棒状结构或针状结构的第二相组织是 Al_6Mn 强化相；颗粒状的第二相为富 Ce 相，结合图 4-13 (a) EDS 点分析结果，可推测颗粒状的第二相为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相。不同于 Ce 元素和 Mn 元素出现的偏聚并析出现象，Zr 元素则均匀的分布在合金组织中，并以过饱和固溶体的形式固溶在 α -Al 基体组织中。结合 Pandat 计算结果得出，Zr 元素析出动力有限， Al_3Zr 相体积分数较低。在 SLM 快速熔化—快速凝固的工艺特性加持下，易在凝固过程中形成初生的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 Al_6Mn 相，使得 Ce、Mn 元素在 α -Al 基体略有

富集。随着激光光斑从液态熔池中移出，边界熔池区域迅速凝固，合金易在此析出初生的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 Al_6Mn ，光斑中心扫描的区域位于熔体中心，吸收激光能量的时间更长，加之熔池边界处形成对 Mn、Ce 元素的消耗，使得熔池中心区域 Mn、Ce 元素减少。同时由于打印过程中基板预热的影响，对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 Al_6Mn 析出的促进作用有限，使得 Ce、Mn 元素析出相主要存在于熔池边界处。

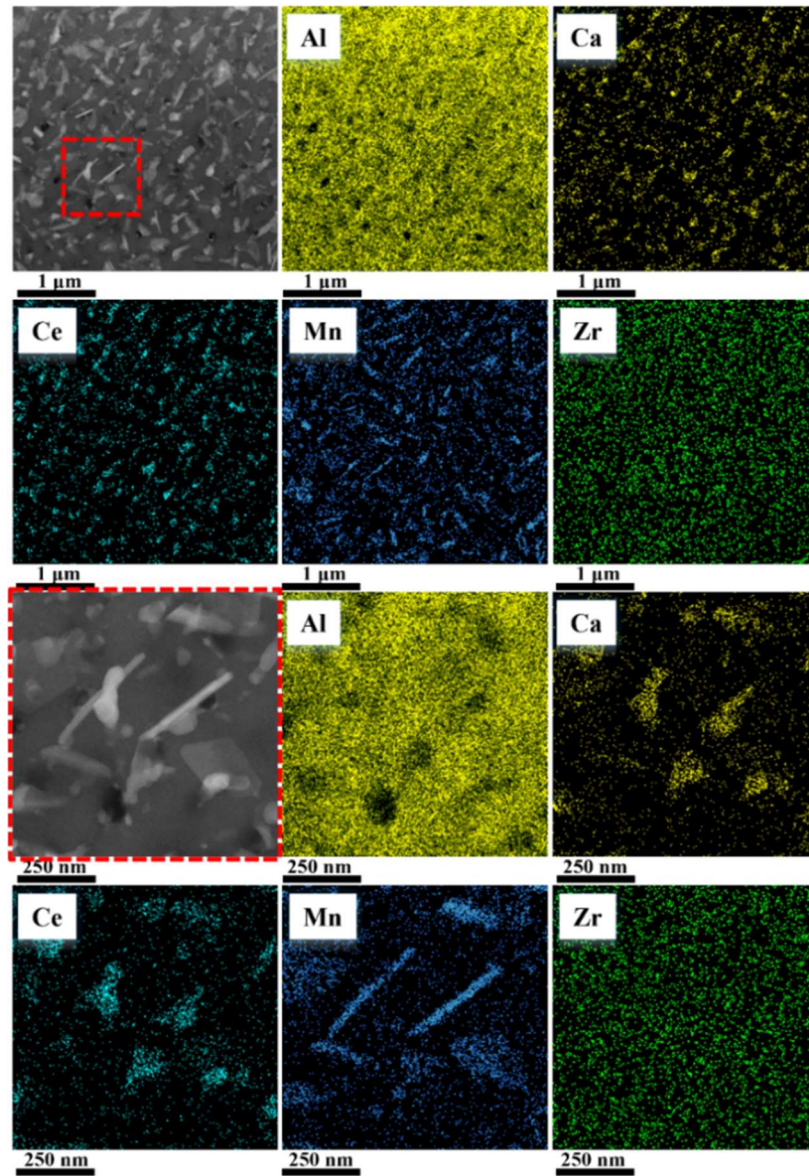


图 4-12 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 EDS 分析结果

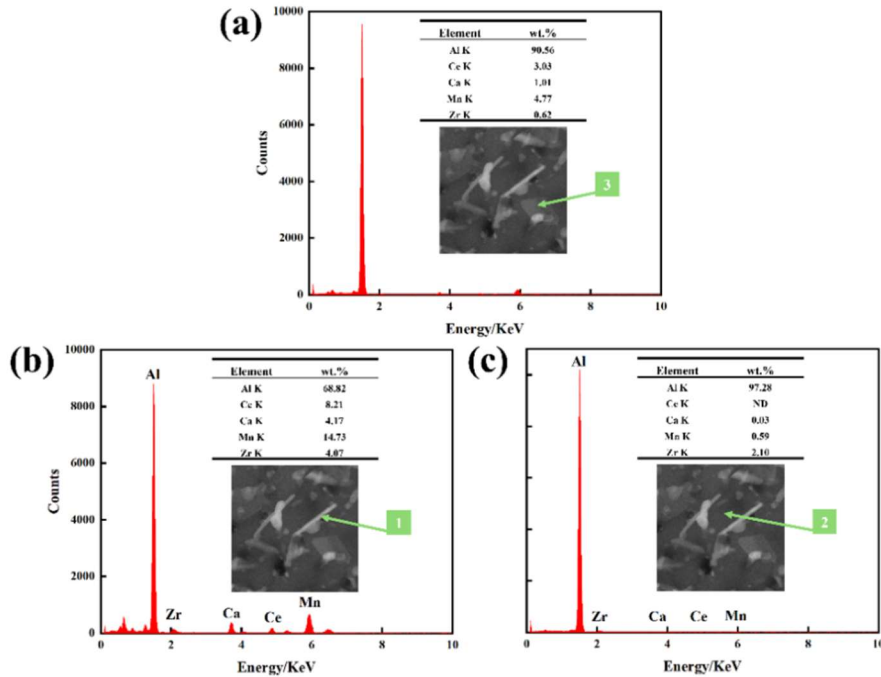


图 4-13 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 TEM-EDS 点分析

(a) 颗粒状相；(b) 棒状相；(c) α -Al 基体

图 4-14 为 52.19 J/mm³ 能量密度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 TEM 高分辨组织形貌，得出 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的物相组成主要有两种，即 α -Al 基体组织和由 α -Al 和 Al₁₁Ce₃ 组成的 α -Al/Al₁₁Ce₃ 共晶组织。图 4-14 (a) 展示了 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的基体组织区域的高分辨图像，对基体组织区域进行选区电子衍射 (Selective Area Electron Diffraction, SAED)，得出 SAED 衍射斑点图，如 4-14 (b) 所示，并衍射斑点图进行匹配标定，通过匹配结果得出 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 基体区域的组成，基体区域主要有呈面心立方结构的 α -Al 组成，晶带轴为 [1, -1, -1]。通过测量 α -Al 的 {2, 0, 0} 晶面分析合金基体的晶格畸变及微量元素的固溶度，测得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 {2, 0, 0} 晶面间距为 0.202 nm，通过数据库标准 Al 的 PDF 与 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 α -Al 的 {2, 0, 0} 晶面间距对比，得出成形合金展现了晶面间距增大的现象，其中原因是合金 α -Al 基体中固溶了 Ce、Mn、Zr 原子，这些微量元素的原子半径都远大于 Al 元素的原子半径，从而导致导致 α -Al 发生了晶格膨胀，表现为 {2, 0, 0} 晶面间距增大。图 4-14 (b)、(d) 为第二相区域的 HRTEM 图，经标定得知第二相为 Al₁₁Ce₃ 相，与 α -Al 基体构成 [-3-1-3]/[001] 优先取向关系。

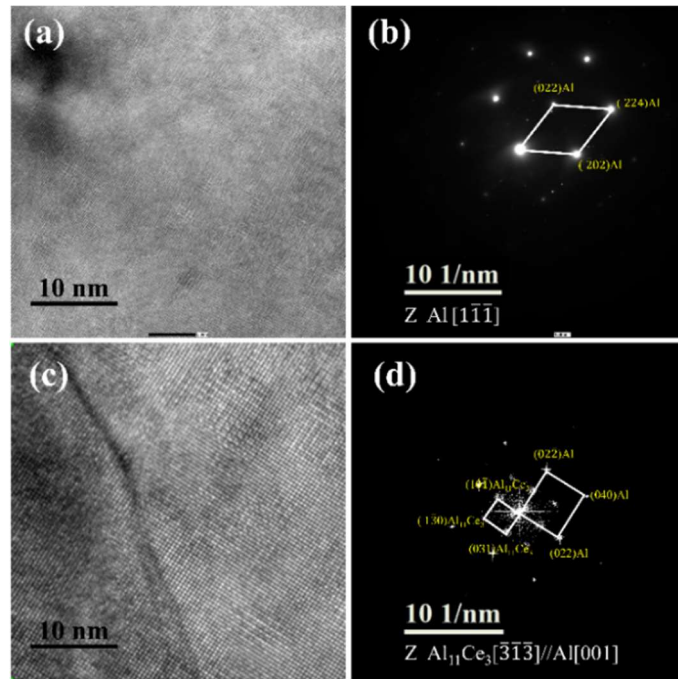


图 4-14 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的 HRTEM 图
(a、b) 基体的 HRTEM 图及对应区域的 SAED 图;
(c、d) 第二相区域的 HRTEM 图及对应区域的 FFT 图

4.4 显微硬度

为分析 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金建造面和扫描面的各向异性,在固定 SLM 工艺中打印层厚、扫描间距等参数的条件下,对比不同激光功率、扫描速度下成形合金建造面和扫描面的显微硬度。将制得的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金打磨平整并机械抛光,在抛光后的截面上每隔 200 μm 选取一个点测试其显微硬度,不同 SLM 工艺参数下的合金样品测 10 个点并选取平均值作为最终测得的显微硬度值。为消除因熔合不良或其它冶金缺陷造成的硬度减弱,进行显微硬度测试时需有选择的避开孔隙缺陷或球化缺陷分布的区域,有利于保证得到的显微硬度数据可以反映合金的真实硬度。本试验分析了 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金工艺参数中扫描速度为 1400 mm/s 和 1600 mm/s 时,随着激光功率的增加合金显微硬度的变化情况,结果如图 4-15 所示。从图 4-15 可知,扫描速度为 1400 mm/s 和 1600 mm/s 时,成形合金样品 XZ 面和 XY 面的显微硬度呈波动性,变化较小,未得到明显的规律。在激光功率为 380 W 时,试样的显微硬度为 126.21 HV。表 4-1 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金扫描速度为 1400 mm/s 和 1600 mm/s 时,

XY 面和 XZ 面显微硬度的均值，结果显示，两种扫描速度工艺下，XZ 面的显微硬度明显高于 XY 面。由于 SLM 成形工艺参数的铺粉层厚较低（40 μm ），在 XZ 面会有更高的熔池边界密度，从而导致 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的具有显著的各向异性，表现为 XZ 面的显微硬度高于 XY 面的显微硬度。

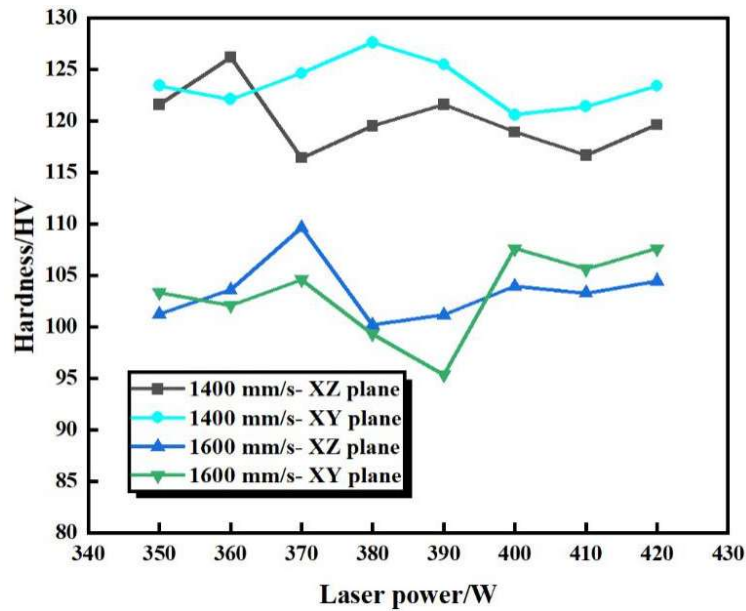


图 4-15 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金显微硬度

表 4-1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金显微硬度

Scanning Speed/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	XZ plane/ HV	XY plane/ HV	Average/ HV
1400	120.09	103.47	111.78
1600	123.61	103.23	113.42

4.5 力学性能

4.5.1 室温拉伸性能

合金的应力应变曲线被认为最能反应合金力学性能的方法，对激光扫描速度为 1400 mm/s 不同激光功率下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行室温拉伸试验，得到 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 成形合金工程应力—工程应变曲线如图 4-16 所示。分析合金工程应力—工程应变得出，在合金室温力学性能测试样品的拉伸过程中，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的拉伸应力快速增加并达到最大值，之后拉伸样品长时间进入连续的屈服状态，此时测试的拉伸应力呈缓慢下降的趋势并最终断裂。表 4-

2 为 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的拉伸性能, 合金的最大抗拉强度处于 308~332 MPa 这一区间, 屈服强度处于 180~245 MPa 这一区间, 断后伸长率则主要处在 14~26%之间。SLM 工艺的扫描速度为 1400 mm/s、激光功率为 380W 时, 制得的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金获得最佳的力学性能, 最大抗拉强度、屈服强度和伸长率分别达到 332.94 MPa、245.42 MPa 和 24.41%。作为 SLM 工艺最关键的一项参数, 不仅影响合金的显微组织形貌, 还关系到最终制得合金的力学性能。在其他参数一定的情况下, 随着激光功率的增大, 拉伸强度先提高, 随后保持稳定再逐渐降低, 说明在这个范围的时候, 合金抗拉强度和屈服强度的呈缓慢提升趋势, 在扫描速度为 1400 mm/s 恒定时逐步提升激光功率至 380 W, 制备合金获得最优的抗拉强度。使得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金抗拉强度提高的原因主要有两种, 一是 Zr 元素在 SLM 过程中形成 Al_3Zr 粒子充当形核位点, 从而细化晶粒; 二是随着激光功率的提高, 合金的未熔合缺陷也明显减少, 有利于提高合金的力学性能。另外, Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中含有的 Mn 元素在 SLM 快速凝固过程中得以固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体内, 可以起到良好的固溶强化效果。进一步增大 SLM 工艺参数的激光功率, Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的力学性能不增反降, 此时由细化晶粒带来的抗拉强度提升已经无法弥补随着激光功率提升带来的冶金缺陷增多导致的性能下降, 同时激光功率增大, 粉末吸收能量过高, 导致成形实体内气孔增多, 从而降低材料的抗拉强度。

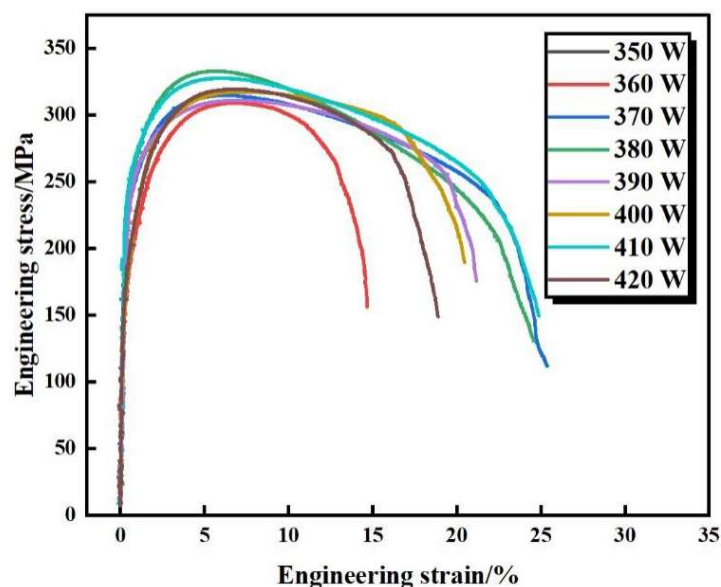


图 4-16 不同激光功率下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金工程应力应变曲线

表 4-2 不同激光功率下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金力学性能

Scan speed/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Laser power/ W	UTS/ MPa	YS/ MPa	El/%
1400	350	319.53	181.29	18.90
1400	360	308.93	188.51	14.69
1400	370	314.81	233.74	25.24
1400	380	332.94	245.42	24.41
1400	390	311.04	233.90	21.15
1400	400	317.42	178.41	24.45
1400	410	327.79	242.11	24.90
1400	420	319.53	180.95	18.87

图 4-17 为不同激光能量密度下 SLM 工艺制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金室温拉伸断口形貌。合金的塑性与其拉伸断口形貌中的韧窝尺寸、分布和深度关系密切，进而影响着合金的应用领域，观察不同激光能量密度下合金室温拉伸试样断口形貌高倍图，可以看到合金断口形貌分布着大量不同尺寸的韧窝。表明 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样有着较好的延伸率。其中在激光能量密度为 49.45 J/mm^3 时，试样的断口形貌可观察到柱状晶晶界，表现为沿晶断裂。当激光能量密度为 52.19 J/mm^3 时，试样而韧窝最为密集，表现出较好的韧性。因此，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的断裂机制主要为韧性断裂，混合少许发生在柱状晶晶界区域的沿晶断裂。

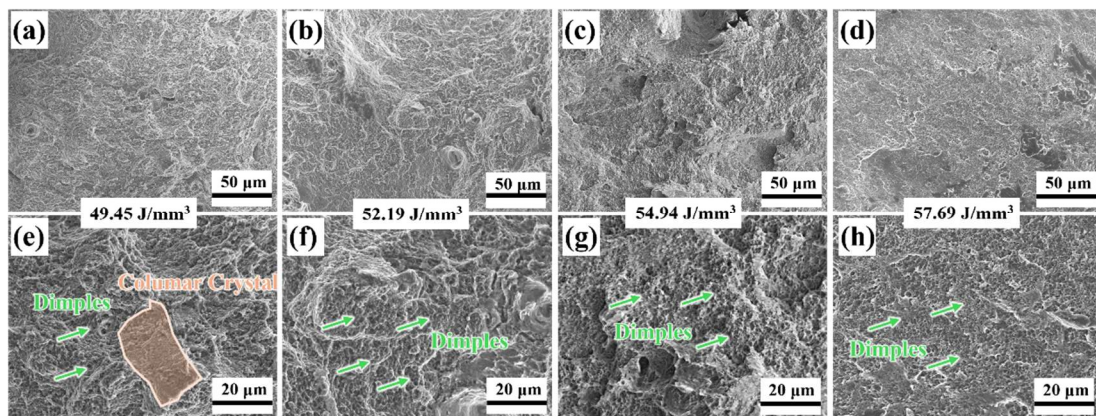


图 4-17 不同激光能量密度下合金试样拉伸断口形貌

(a、e) 49.45 J/mm^3 ; (b、f) 52.19 J/mm^3 ; (c、g) 54.94 J/mm^3 ; (d、h) 57.69 J/mm^3

4.5.2 高温拉伸性能

对 52.19 J/mm^3 激光体能量密度下 SLM 制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 进行不同温度的高温拉伸试验, 得到如图 4-18 所示的工程应力—工程应变曲线, 测试温度分别为 200°C 、 250°C 、 300°C 和 350°C 。结果显示, 测试温度的提升会导致 SLM 制得合金抗拉强度和屈服强度的不断下降, 而伸长率则会持续提高。当测试条件由 200°C 升温至 250°C 时, SLM 制得合金的最大伸长率从 33.2% 小幅提升至 39.8%; 抗拉强度由 $216.77 \pm 0.26 \text{ MPa}$ 将至 $156.49 \pm 9.04 \text{ MPa}$, 屈服强度由 $167.49 \pm 16.67 \text{ MPa}$ 将至 $144.19 \pm 7.85 \text{ MPa}$, 仅出现少量的强度损失。在 250°C 的高温下仍能保持 140 MPa 以上的屈服强度。随着持续升温至 300°C , 合金材料的伸长率进一步提升至 44.7%, 合金的极限抗拉强度、屈服强度分别降低至 $91.13 \pm 4.09 \text{ MPa}$ 、 $83.51 \pm 4.32 \text{ MPa}$, 对比 250°C 测试条件下的结果, 力学性能降幅明显, 但合金的极限抗拉强度仍然处在 100 MPa 附近。进一步升温至 350°C , 合金材料的伸长率显著提升至 63.2%, 但抗拉强度和屈服强度则降至 $60.58 \pm 4.77 \text{ MPa}$ 、 $56.96 \pm 5.11 \text{ MPa}$ 。拉伸测试的温度越高, 合金的屈服强度与极限抗拉强度的差值越小, 室温下的屈服强度比极限抗拉强度低 87.52 MPa , 而温度升至 350°C 时, 差值降低至 3.59 MPa 。出现这种合金抗拉强度随着测试温度提高而降低的现象主要是由 $\alpha\text{-Al}$ 基体的软化导致, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 强化相由于其具备出色的热稳定性, 能够在 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 测试条件下保持稳定的强化效果, Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金表现出屈服强度逐步逼近最大抗拉强度的特性。

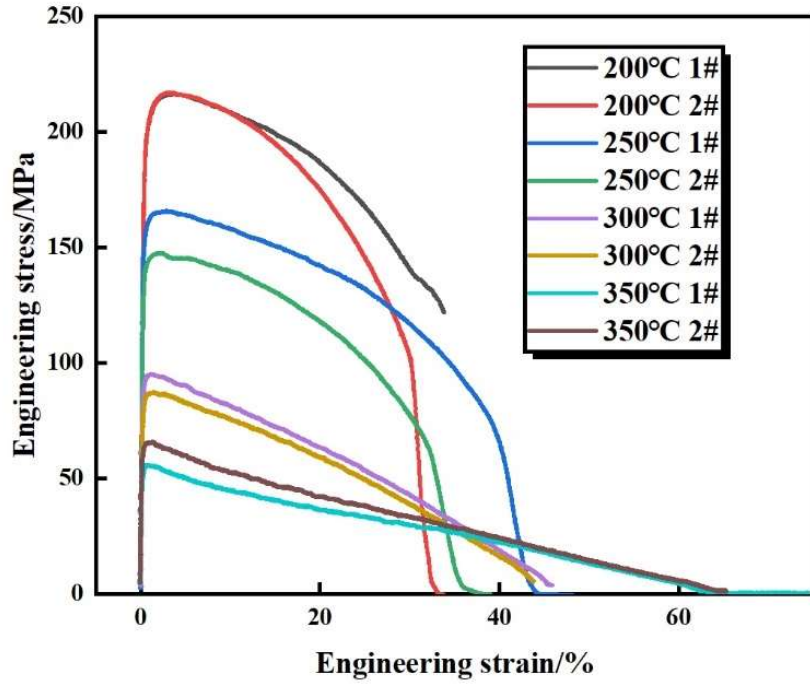


图 4-18 不同测试温度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金工程应力应变曲线

表 4-3 不同测试温度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金高温拉伸性能

Temperature/ °C	UTS/ MPa	YS/ MPa	El/ %
200	216.77± 0.26	167.49± 16.67	33.21± 0.62
250	156.49± 9.04	144.19± 7.85	39.87± 4.05
300	91.13± 4.09	83.51± 4.32	44.77± 1.01
350	60.58± 4.77	56.96± 5.11	63.17± 0.64

图 4-19 为 SLM 工艺制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金与增材制造工艺制得的典型 Al-Si、Al-Cu 合金在不同测试温度下力学性能表现的对比。分析得出，这种新型 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金在室温条件下表现出色；在高温测试条件下，合金的力学性能优异，特别在 300~350 °C 这一区间，新型 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的力学性能优势显著。值得一提的是，如图 4-19 (b)，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 在 350 °C 这一极端测试条件下还能达到室温环境下屈服强度的 23.21%，对比传统 AM 制造的 AlSi10Mg 合金，在 350 °C 仅能保持 14.71%，具有一定的耐高温的优势。对比分析得出，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金在室温条件下力学性能表现良好，高温条件下的力学性能表现优秀，350 °C 条件下的力学性能出色。

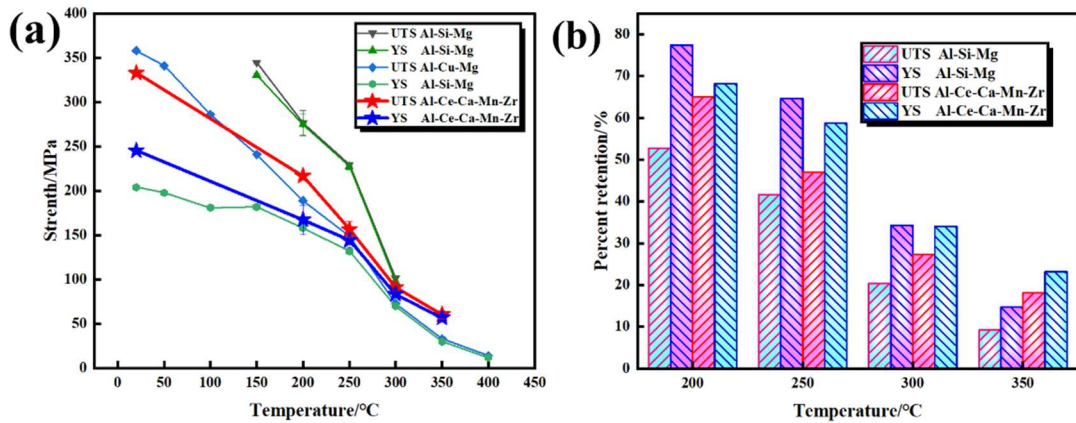


图 4-19 (a) SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金与其他 AM 合金在不同测试温度下的强度对比^[87, 88]; (b) 合金在不同测试温度下的抗拉强度、屈服强度保留百分比

4.5.3 强化机制

作为应用最广泛的有色合金之一，铝合金凭借自身出色的性能和低廉的价格而备受关注，而铝合金常常选用固溶强化、析出强化、加工硬化和细晶强化等方式使其力学性能得以进一步提高。铸造工艺作为 Al 合金最成熟的生产加工工艺之一，一直存在着应力集中、组织分散和晶粒粗大等问题，对铝合金的力学性能造成了不利的影响，使其需要用到热处理等工艺进行性能调控^[89, 90]。加工硬化、细晶强化和固溶时效强化就成了 Al 合金的主要强化机制^[91]。本工作选用 SLM 工艺对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行近净成形的过程，因此合金的制备过程中合金材料未发生热变形等过程，应用到的强化机制主要为固溶强化和细晶强化。Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金制备过程中，激光光斑直径极小且扫描速度极快，合金粉末颗粒会快速熔化并在激光移除后迅速凝固。在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固的特性加持下，通常合金粉末材料会在尺寸空间极小、时间极短的时间内完成冶金熔合，因此生长的晶粒会限定在一定大小的范围内。由于 SLM 工艺快速熔化—快速凝固的特性不仅极大的限制了晶粒生长，在一定程度上也阻碍了如 Mn、Zr 等合金元素的偏析，从而起到了充分的细晶强化效果和固溶强化效果。从图 4-12 可以看出，在 SLM 铝合金中，溶质元素几乎都溶解到 Al 基体中，以激光功率 380 W，水平，扫描速度 1400 mm/s 的试样计算，根据公式 (4-8)^[92]，可得固溶强化对强度的贡献：

$$\sigma_{SSS} = \sum_i A_i C_i^{\beta_i} \quad (4-8)$$

式中，

A_i 代表各种溶质元素的固溶强化常量元素；

C_i 代表各种溶质元素的浓度；

β_i 表示各溶质的幂律系数。

本文研究的 SLM 铝合金溶质元素主要为 Mn 和 Zr，本文所用的 SLM 合金粉末中 Mn 和 Zr 的含量分别为 1.9 wt.% 和 1.2 wt.%。由于 SLM 成形过程的快速凝固，大量 Mn 元素、Zr 元素与基体形成固溶体，对合金进行强化固溶强化^[93]。

4.6 本章小结

该章节固定 SLM 工艺中的打印层厚、层间相位角度、基板预热温度和扫描间距等参数，通过调节不同的激光功率和扫描速度制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金，并对这些不同参数下成形合金的显微组织、物相结构、显微硬度、室温力学性能与高温拉伸性能进行分析和表征，结论如下：

(1) 使用 Pandat 软件对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行了 Scheil 凝固模型计算，得出合金凝固先后顺序为 Al_3Zr 、 Al_4Mn 、 $\alpha-Al$ 和 $Al_{11}Ce_3$ 。在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固的特性加持下，制得的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金没有出现大范围的偏聚，Zr 元素主要固溶在 $\alpha-Al$ 基体中。SLM 成形合金 XY 面上同一层熔池呈胞状平行分布，相邻层熔池之间的角度为 67° 。XZ 面上熔池呈鱼鳞状堆叠分布，XY 面上熔池呈胞状平行分布。

(2) SLM 工艺制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金具有鲜明的异质晶粒结构，通过电解抛光—阳极覆膜及 EBSD 等表征手段可以观察到合金内部具有等轴晶区和柱状晶区两种。柱状晶区位于熔池中心区域，组织较为粗大；等轴晶区位于熔池的边界，组织较为细小。XY 面和 XZ 面晶粒平均尺寸约为 $2.59 \mu m$ 和 $4.25 \mu m$ ，没有产生明显的晶体织构，Ce、Zr 等元素主要以固溶的形式存在于 $\alpha-Al$ 基体中，熔池边界处由于温度梯度较大，存在较多的颗粒状 $Al_{11}Ce_3$ 相和棒状 Al_6Mn 相。

(3) 随着激光功率的增加，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的抗拉强度-屈

服强度-伸长率，在高温下可保持良好的力学性能，当激光功率 380 W、扫描速度 1400 mm/s 时，其抗拉强度 332.94 MPa、屈服强度 245.42 MPa、伸长率 24.41%，拉伸断口呈韧性断裂。成形合金在 200 °C、250 °C、300 °C 和 350 °C 下其抗拉强度分别为 216.77 ± 0.26 MPa、 156.49 ± 9.04 MPa、 91.13 ± 4.09 MPa 和 60.58 ± 4.77 MPa，屈服强度分别为 167.49 ± 16.67 MPa、 144.19 ± 7.85 MPa、 83.51 ± 4.32 MPa 和 56.96 ± 5.11 MPa。

第 5 章 退火态 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金显微组织与力学性能

5.1 引言

前面的研究中重点分析了在不同 SLM 工艺参数下制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的组织性能，结果表明，在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固的特性加持下，未起到很好的第二相强化效果，使得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的强度有限。因大量的 Ce、Ce、Mn 和 Zr 元素固溶在基体中，在退火（热处理）后可以再弥散析出，形成细小的第二相颗粒，起到析出强化的作用，但保温时间过长或温度过高会形成粗大的第二相，降低合金的力学性能，所以在 SLM 成形后需要采用适宜的热处理工艺析出弥散第二相颗粒提高试样力学性能。本章对 52.19 J/mm³ 激光能量密度下 SLM 制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行不同制度的退火，以期增强合金的析出强化效果，并提高合金的力学性能。

5.2 组织形貌及其物相结构分析

5.2.1 金相组织特征

图 5-1 展示了在 52.19 J/mm³ 激光能量密度下 SLM 制得 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金经 375 °C/8 h 退火处理后的光学组织形貌，由图可得，XY 截面熔池扫描线保持平行，扫描轨迹线清晰，与打印态 XY 截面熔池保持一致；相较 XY 截面熔池而言，XZ 截面熔池有着更高的熔池边界密度，因 XY 截面熔池和 XZ 截面熔池的冶金结合性能不同，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金在退火处理后，XZ 截面熔池熔池的“鱼鳞状”形貌结构明显淡化。

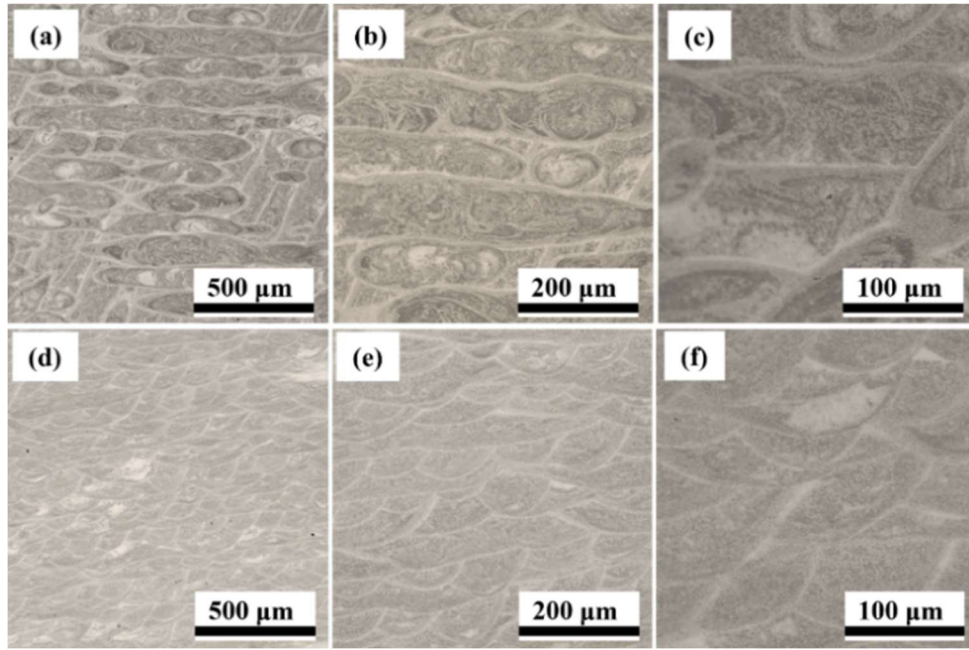


图 5-1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态熔池
(a、b、c) XY 截面熔池；(d、e、f) XZ 截面熔池

图 5-2 为 52.19 J/mm^3 激光能量密度下，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金经 $375^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ 退火处理后样品，经过电解抛光-阳极覆膜后的偏光金相照片。由图 a、图 d 可以看出，退火态合金经过电解抛光-阳极覆膜后，XZ 截面熔池的扇形边界清晰，堆叠致密，和打印态合金相似；因 XY 和 XZ 的熔池边界密度的不同以及水平方向熔池和垂直方向熔池搭接的冷却时间不同，导致 XY 和 XZ 的性能有差异，XY 截面熔池的扫描轨迹线变得模糊。从高倍的偏光组织中可以看到，XZ 截面熔池为大小不一的扇形，且形状不规则，因熔池边界处的等轴晶过于细小，难以观察，在熔池中心可观察到少量亮蓝色和亮黄色的柱状晶垂直于熔池底部的熔池边界，尺寸约 $5 \mu\text{m}$ ，如图 5-1 (c) 所示；XY 截面熔池可观察到较为细小的晶粒，晶粒尺寸略低于 XZ 截面上观察到的柱状晶。

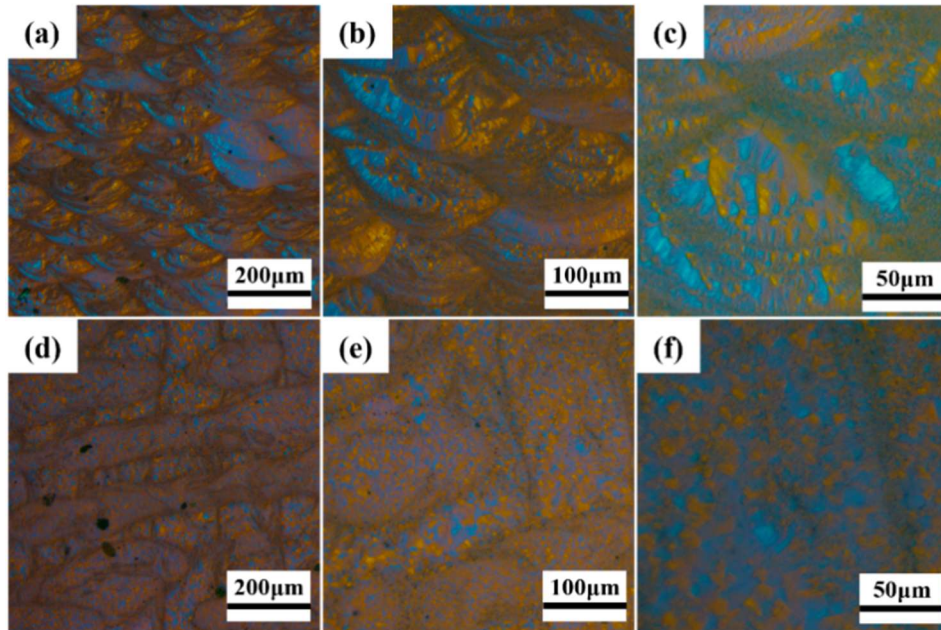


图 5-2 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理态偏光组织

(a、b、c) XZ 截面熔池；(d、e、f) XY 截面熔池

5.2.2 合金的晶粒尺寸和晶粒生长取向

为进一步表征 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态合金的组织，对成形合金退火态进行了 SEM 观察。图 5-3 为 52.19 J/mm^3 激光能量密度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金在 375°C 保温时间 8 h 退火后 SEM 微观组织形貌，从图 5-3

(a) 较低放大倍数可见 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态试样淡化的熔池分布与熔池边界。由于 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金激光扫描时重熔现象比较显著，经过退火处理后，进一步改变了熔池内部的结构，故熔池排布并不规则，仅少量熔池保持扇形结构，因此相较于打印态合金试样而言，退火态合金试样大量熔池边界线变浅甚至消失。图 5-3 (b) 为高倍 SEM 照片显示，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 退火态的组织状态保持等轴晶和柱状晶的双峰结构，相较打印态试样而言，退火态样品等轴晶区组织中，有更多的黑色析出相分布在晶粒内部，等轴晶粗化明显。因退火处理过程中等轴晶逐渐向柱状晶转化，柱状晶和等轴晶区的分界线不明显，同时可以观察到大量细小黑色粒子析出并聚集，如图 5-3 (a)、

(b) 所示。图 5-3 (c) 为合金退火态的柱状晶区放大图，结果显示，熔池内柱状晶区和等轴晶区的过渡区域范围更大，说明退火工艺会改变 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的熔池结构。

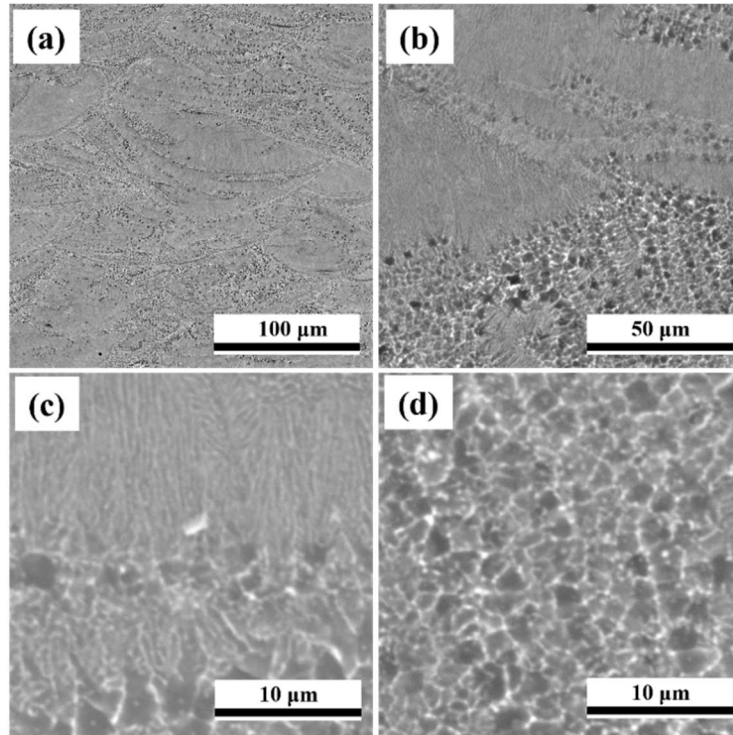


图 5-3 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态 SEM 图
(a) 低倍；(b) 高倍；(c) 柱状晶区；(d) 等轴晶区

52.19 J/mm³ 激光能量密度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样在 375 °C 保温时间 8 h 退火后 EBSD 图像如图 5-4 所示。结果显示，退火态试样保持了较弱的熔池结构，合金内存在大小不一且垂直于熔池边界生长的柱状晶，同时还有许多极细的等轴晶位于熔池边界附近，是典型的异质晶粒结构。相较于 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态的 XY 截面而言，XZ 截面的具有更显著的异质晶粒结构特征，由于尺寸较大的柱状晶的长轴方向主要表现在 XZ 截面，因此 XY 截面的异质晶粒结构并不明显。观察发现，合金内部的柱状晶和等轴晶不仅形状不同，尺寸方面也存在较大的差异，等轴晶处在 1.2~2 μm 的范围、柱状晶则处在 1~7 μm 这一范围，表明 SLM 成形液态熔池在凝固过程中存在较大的温度梯度。在 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 退火处理的过程中，合金的组织强度略微减弱，表明这一过程中合金组织发生了再结晶现象。熔池内部的柱状晶沿着长轴方向发生断裂，使得柱状晶大小降低；同时，熔池底部的等轴晶进一步成长。使合金晶粒尺寸差异减小，组织更加均匀，有利于强化合金。XY 平均晶粒尺寸为 3.37 μm，XZ 平均晶粒尺寸 3.34 μm，打印态熔池边界的亚微米级等轴晶最终长大为微米级的等轴晶。熔池内部狭长柱状晶也在长轴方向发生截断，在短轴方向长大，共同形成图 5-4(b)、

5-4 (d) 所示的组织较为均匀的微米级等轴晶。分析得出，随着退火工艺中保温时间的延长，SLM 工艺制备合金的极细晶粒结构会被持续弱化，为保护这种极细的晶粒结构，保温时间应控制在 12 h 以内，否则就会导致晶粒长大，并造成合金强度的损失。

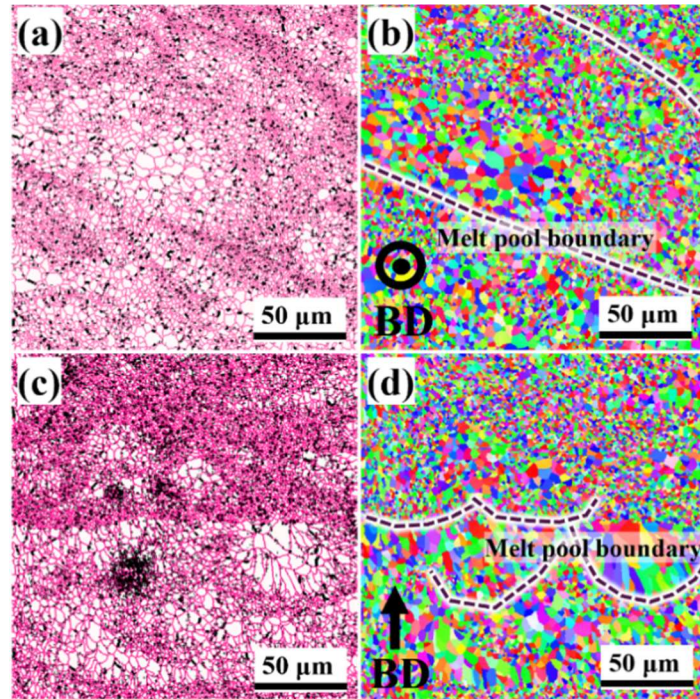


图 5-4 合金的 EBSD 取向图

(a、b) SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态 XY 面；
(c、d) SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态 XZ 面

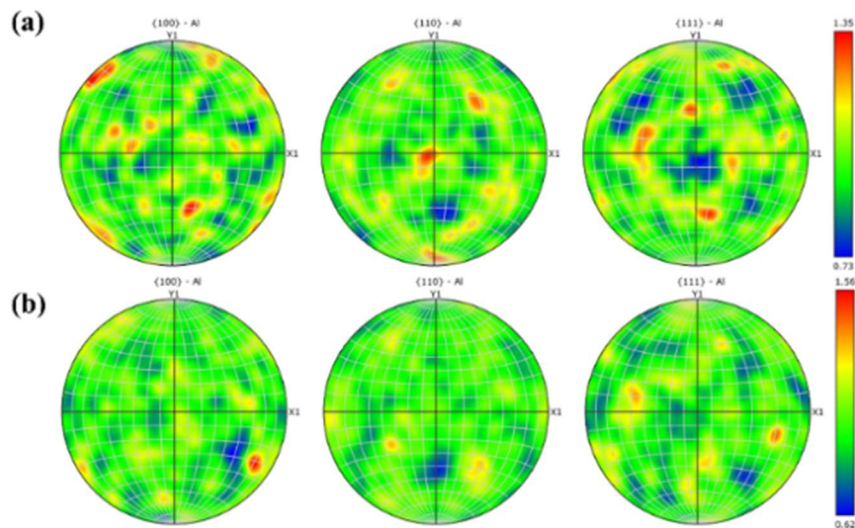


图 5-5 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的极图

(a) 横截面；(b) 纵截面

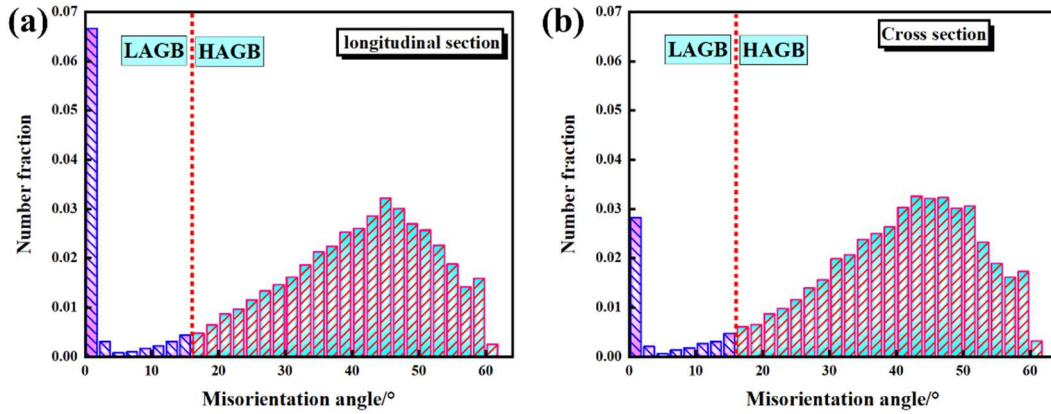


图 5-6 合金的晶粒尺寸分布图 (a) 纵截面; (b) 横截面

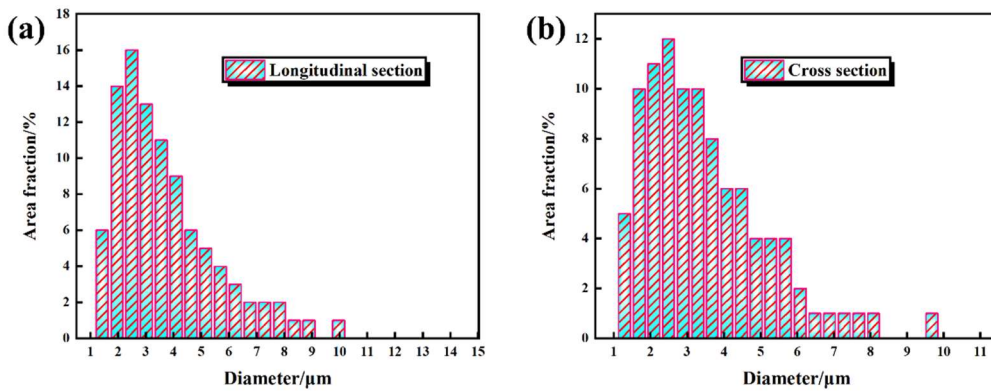


图 5-7 合金的晶粒取向差分布图 (a) 纵截面; (b) 横截面

以上研究表明,退火工艺会对使得 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金发生再结晶,使得合金独特的异质晶粒结构性性质减弱,这种异质晶粒结构减弱的过程有利于降低合金的各向异性,但也会破坏 SLM 工艺细晶强化的优势。合金的组织形成与 SLM 成形过程中的热释放路径或温度梯度关系密切,如扫描面晶粒取向在[111]方向较强,这与 SLM 成形过程中沿着建造方向(XZ),沿着扫描面激光束运动方向(XY)以及激光束熔化上一建造成形层在垂直于激光束运动方向的XY方向形成复杂温度梯度有关。因此,适当的退火工艺,可以拓宽 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的应用领域。

5.3 物相分析

在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固的特性加持下,Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中大量 Ce、Ca、Zr 原子来不及析出,固溶在 α -Al 基体中并形成过饱和的固溶体,退火处理有助于这些原子的析出并形成强化相。将 52.19 J/mm^3 激光能量密度下

SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金原始打印态及其退火态进行 XRD 物相鉴定，如图 5-8 所示。结果显示，打印态和退火态合金 XRD 图谱曲线主要由 α -Al (100)、 α -Al (200)、 α -Al (220)、 α -Al (311)、 α -Al (222) 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ (033)、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ (132) 晶体衍射峰构成，因此退火工艺没有明显改变 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 的晶体构成，合金组织中也没有大量出现新的强化相种类。样品中 α -Al (111) 衍射峰随着保温时间的增加，开始向高角度移动，当退火保温时间超过 6 h 后，重新向低角度移动。这主要是由于在退火初期，样品中的主要析出相为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相， α -Al 基体中固溶元素 Ce 的析出，导致样品 α -Al 的晶体衍射峰向高角度移动，由于 α -Al 中固溶的 Ce 元素含量较少，随着保温时间的增加， α -Al 基体中固溶的 Ce 元素的含量不断降低， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的析出动力减弱，导致 α -Al 的晶体衍射峰向高角度移动速度减慢。

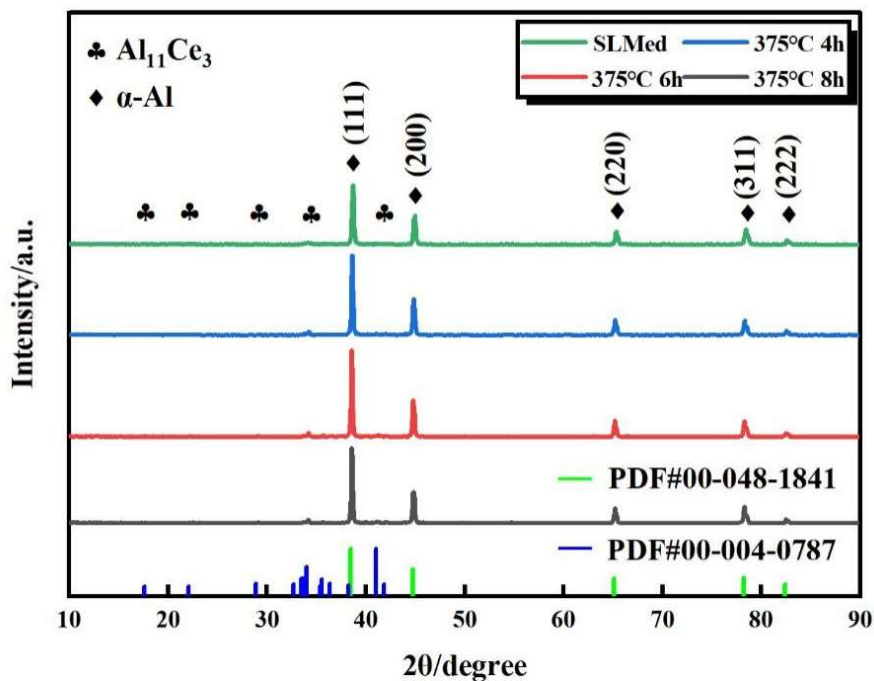


图 5-8 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火态 XRD

图 5-9 为 52.19 J/mm^3 激光能量密度下 SLM 制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金经 $375^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ 退火的样品 TEM 明场像图。图 5-9 (a) (b) 显示，相较熔池边界等轴晶区而言，熔池中心柱状晶区域的析出相较少，且结构较为简单，析出相为约 700 nm 大尺寸的针状相。而熔池边界的等轴晶区的物相结构则较为复杂，主要是黑色颗粒状和深灰色的棒状析相的分布在等轴晶区，相较熔池中心的柱状晶而言，

等轴晶区的析出物尺寸更小，颗粒状析出物平均尺寸约 100 nm，棒状析出物尺寸略大于颗粒状析出物，约 200 nm。

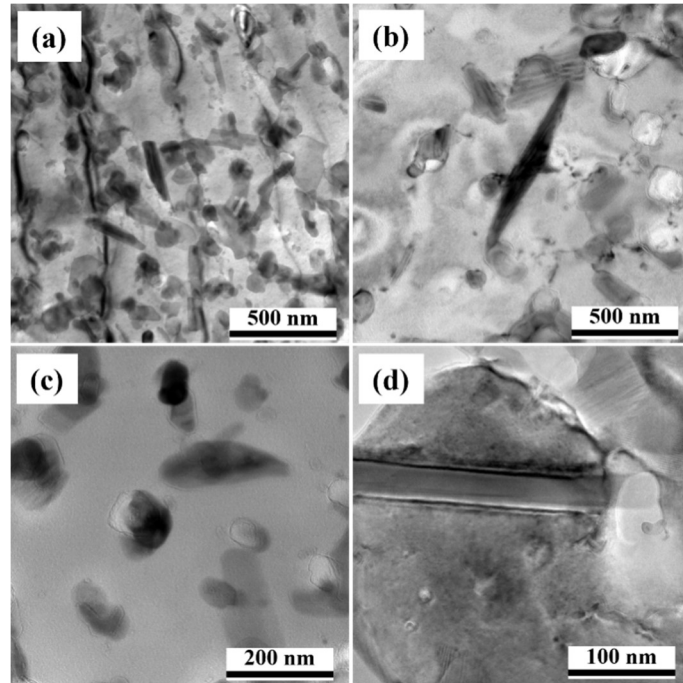


图 5-9 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理态明场像
(a) 熔池边界区域；(b) 熔池中心区域；(c) 颗粒状析出相；(d) 棒状析出相

图 5-10 为 52.19 J/mm^3 激光功率下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 $375^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ 退火后 TEM-EDS 拍摄的合金主要元素的分布。相较于 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金原始打印态而言，晶粒内的 Al_6Mn 相严重粗化。证实了这些粒子有 Mn 富集颗粒和 Ce 富集颗粒，富集 Mn 的颗粒应为 Al_6Mn 沉淀物，而 Ce 富集颗粒应主要为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 沉淀物。晶粒内部的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 及 Al_6Mn 等沉淀析出物显著粗化，分布范围更广；即合金在长时间的保温阶段，细小等轴晶内的沉淀组织经奥斯特瓦尔德熟化现象（Ostwald ripening）过程后， $\alpha\text{-Al}$ 基体内的第二相组织逐步增大随后聚集。随着析出相体积分数逐步增大并达到峰值， $\alpha\text{-Al}$ 基体不再析出微量元素，且 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 组织没有足够的界面能继续长大，因此在时效处理过程中，尺寸较大的析出相总是吸收较小尺寸的析出相，从而导致析出相数量减少，尺寸增加^[94-96]。与之相反的是，柱状晶区内的 Al_6Mn 相和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 颗粒的数量和尺寸均出现了增大现象。Ce、Mn 等合金元素在含量较低且在 Al 中的固溶度相对较小，在退火处理过程中， Al_6Mn 相的长大只能通过小号已形成一次的 Al_6Mn 相。

因此，退火处理后合金中 Al_6Mn 相数量减少。在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固的特性加持下，合金成形过程中大量的 Ce、Mn 原子来不及析出合金就已经凝固，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中的 Ce、Mn 原子固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体内形成过饱和固溶体。随着合金保温过程的进行，固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体内的 Ce、Mn 原子获得充足的能量，随后 Ce、Mn 元素脱溶析出并与 Al 原子反应生成 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 、 Al_6Mn 相，即在退火处理过程中合金不断地析出二次 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 颗粒、 Al_6Mn 相。此外，在图可观察到柱状晶内部的位错密度减小，这是因为时效处理过程中合金在成形阶段产生的残余应力得到了释放^[97]。结合显微硬度和 EBSD 测试结果可以发现，SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金具有较高热稳定性，在 375°C 的退火温度下，合金的显微组织结构不发生明显的改变。

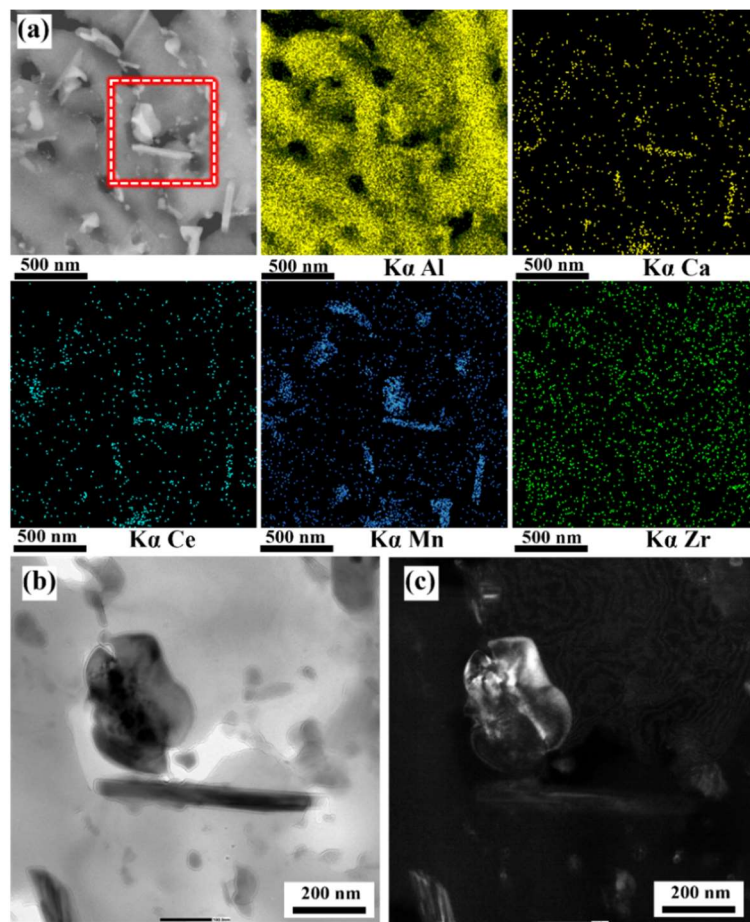


图 5-10 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理态元素分布与明暗场像
(a) 合金元素分布；(b) 明场像；(c) 暗场像

5.4 显微硬度

为进一步评估退火处理前后 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金在微观尺度下的机械性能,对 52.19 J/mm^3 激光能量密度下 SLM 制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行不同制度的退火处理,并测量不同退火制度下合金的显微硬度,结果如图 5-11 所示。随着保温时间的延长,合金的显微硬度呈现出先增后降的趋势,且合金 XY 面和 XZ 面显微硬度的变化趋势不同。在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固工艺特性的加持下,大量 Ce、Ca、Mn 和 Zr 等元素固溶在 α -Al 基体内并形成过饱和的固溶体,随着退火制度中保温阶段的持续进行,这些固溶在 α -Al 基体内的元素持续析出并于 Al 元素反应起到沉淀强化效果。随着保温时间的逐渐延长,由析出成电强化效果带来的显微硬度提升达到峰值,而 SLM 工艺形成的异质晶粒结构特性不断减弱,另一方面随着保温时间的延长,合金基体内的高密度位错特性也受到一定程度的削弱,使得经退火处理的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金硬度降低,最终使得合金的显微硬度只有打印态水平甚至低于原始打印态水平。在相同的退火温度下随着保温时间的延长,SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的显微硬度会经三个过程:

(1)析出强化过程,随着退火热处理的进行,固溶在 α -Al 基体内的 Ce、Ca、Mn 和 Zr 原子逐渐析出并于 Al 原子发生反应形成强化相,这一阶段合金的显微硬度会逐步上身;

(2)析出强化峰值过程,随着 α -Al 基体内的 Ce、Ca、Mn、Zr 元素大量析出,一部分析出相会回溶到基体中并达到析出—回溶平衡;

(3)再结晶过程,随着析出相体积分数逐步达到最大值,进一步延长退火制度的保温时间会改变 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的异质晶粒结构,使得合金的显微硬度下降。

在较低温度下退火,如 325°C ,Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金 XY 面的显微硬度在 0-30 min 内从 127.64 HV 缓慢增加到 130.17 HV;然后再 30 min 到 1 h 迅速增加到 137.26 HV;在下一阶段,显微硬度逐渐下降。合金在 375°C 和 425°C 时与 325°C 时相似,不过在第二阶段后显微硬度下降速度更快。通过对面同一合金试样 XZ 面与 XY 面的显微硬度,结果显示随着保温时间的逐渐增加,合金的各向异性逐渐消失。

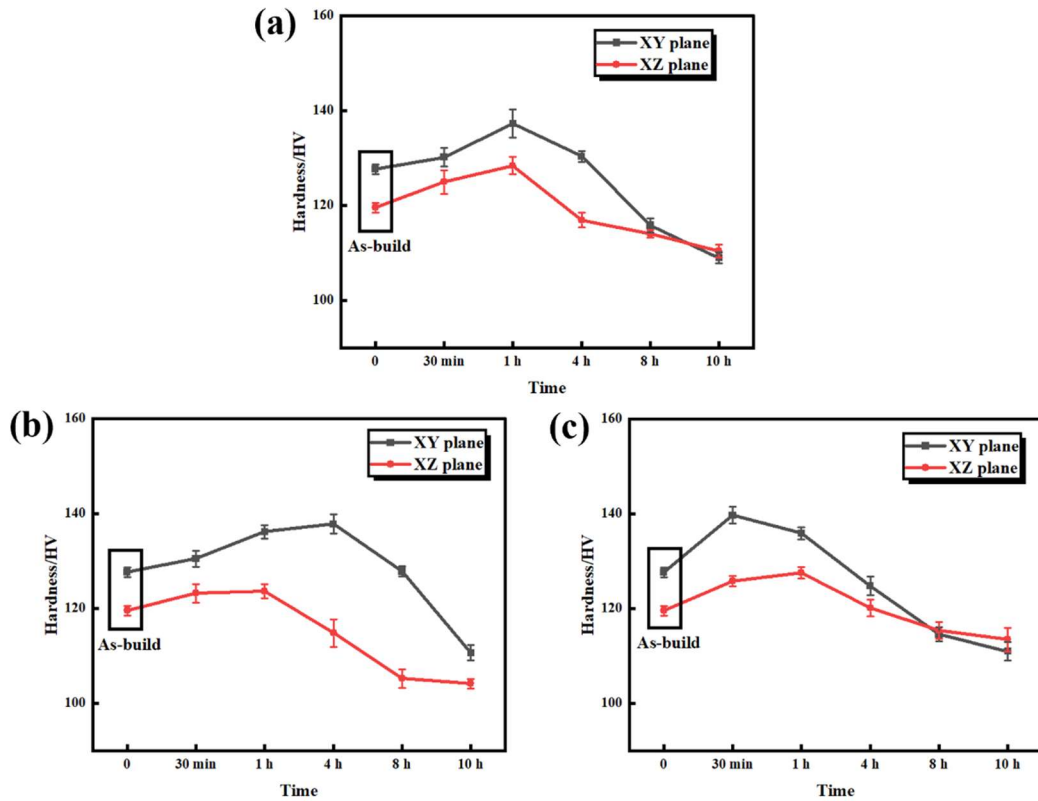


图 5-11 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理态显微硬度

(a) 325 °C; (b) 375 °C; (c) 425 °C

表 5-1 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金热处理态显微硬度

Temperature/ °C	XZ Plane/ HV	XY plane/ HV	Average/ HV
As-build	127.64± 1.01	119.53± 1.03	123.59± 1.02
325	124.51± 1.75	118.95± 1.61	121.73± 1.68
375	128.59± 1.57	114.19± 1.86	121.39± 1.71
425	125.18± 1.69	120.48± 1.65	122.83± 1.67

5.5 力学性能

SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金经不同制度的退火处理后，合金的显微硬度提升有限；不同于硬度的变化，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的拉伸性能提升更为明显，图 5-12 为 52.19 J/mm³ 激光能量密度下不同参数退火处理试样的室温工程应力应变曲线。室温应力应变测试结果显示，合金在 375 °C 下保温时间 8 h 退火合金的抗拉强度和屈服强度提升最大，抗拉强度 411.43 MPa，屈服强度 358.58 MPa，伸长率 16.82%。合金的抗拉强度和屈服强度分别较打印态试样提高了 21.51%，

31.56%，伸长率降低 45.13%。在退火处理工艺制度下，成形试样的抗拉性能提升较大，抗拉强度提高约 60 MPa，伸长率有所降低。抗拉强度和屈服强度的提升是由于退火处理后，成形试样不仅释放了在成形过程中所产生的应力，并且还对成形过程中的合金元素进行弥散析出，起到较高的沉淀强化效果，合金在退火处理后力学性能得到了进一步的提升。

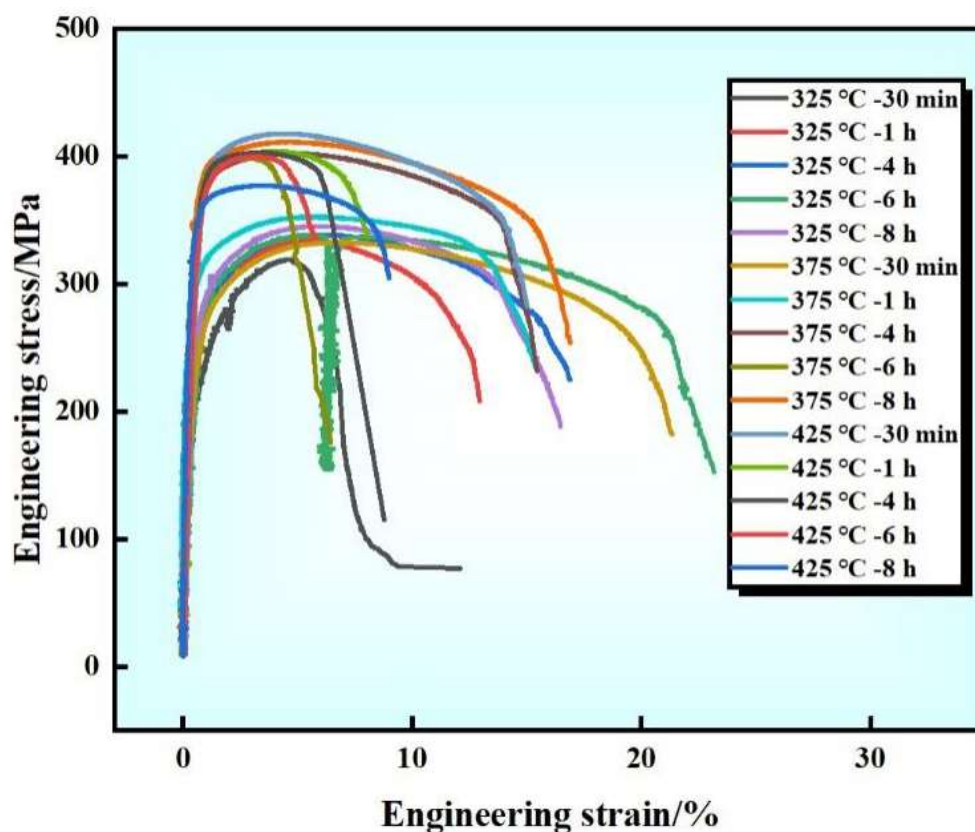


图 5-12 不同退火参数下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金工程应力应变曲线

表 5-2 不同退火参数下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金力学性能

Temperature/ °C	Time	UTS/ MPa	YS/ MPa	EL/ %
325	30 min	319.24	177.88	12.07
325	1 h	333.71	251.52	12.94
325	4 h	338.57	262.02	16.79
325	6 h	337.67	273.93	23.18
325	8 h	345.33	266.96	16.42
375	30 min	332.70	229.71	21.28
375	1 h	352.71	298.43	15.29
375	4 h	402.49	342.07	15.41
375	6 h	398.66	350.21	6.44
375	8 h	411.43	358.58	16.82
425	30 min	418.16	349.19	14.99
425	1 h	403.95	371.21	8.05
425	4 h	403.19	348.26	8.78
425	6 h	399.98	342.22	5.67
425	8 h	377.41	348.96	8.99

52.19 J/mm³ 激光能量密度下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 退火处理拉伸试样断口形貌如图 5-13 所示。热处理温度 375 °C 不同保温时间退火处理试样的室温拉伸断口形貌图中均发现大量韧窝，与原始打印态室温拉伸断口形貌基本一致，呈现典型韧性断裂；但较合金原始打印态而言，退火态合金室温拉伸断口形貌图中的韧窝尺寸和深度都明显降低。375 °C 下保温时间 4 h 退火处理试样的断口形貌高倍图中可观察到少量柱状晶，说明在 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火制度的保温过程中，柱状晶中的 α -Al 基体析出更多的强化颗粒，随着柱状晶晶界处第二相的聚集，进一步减弱了合金的晶间结合力，导致合金的拉伸断口形貌出现柱状晶，这也体现在合金伸长率降低上。同时，从高倍图中仍然可看到少量气孔缺陷，如图 5-13 (b) (c) 所示，气孔缺陷会一定程度降低合金的力学性能。

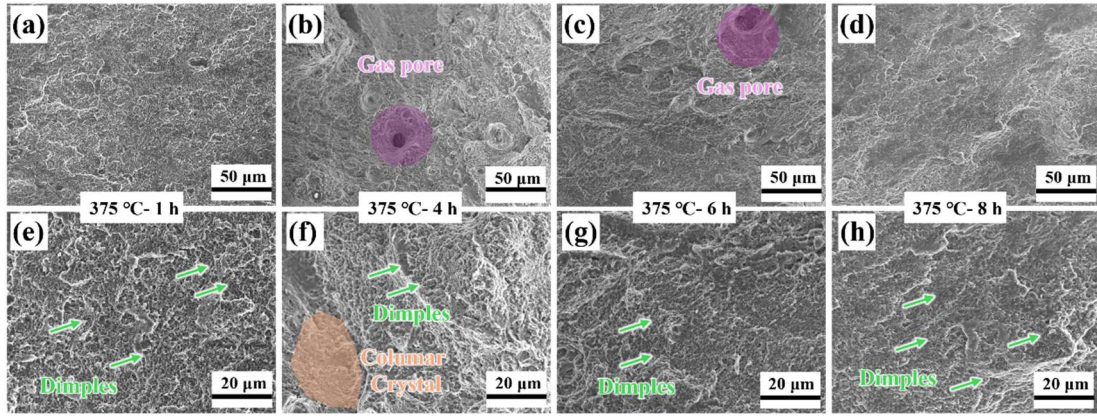


图 5-13 不同热处理参数下的断口形貌:

(a、e) 375 °C/ 1 h; (b、f) 375 °C/ 4 h; (c、g) 375 °C/ 6 h; (d、h) 375 °C/ 8 h

5.5.1 强化机制

析出强化共有四种类型，分别为有序强化（order strengthening） $\Delta\sigma_{ord}$ 、共格强化（coherency strengthening） $\Delta\sigma_{coh}$ 、模量错配强化（modulus mismatch strengthening） $\Delta\sigma_{mod}$ 和奥罗万强化（Orowan strengthening） $\Delta\sigma_{Or}$ ^[98]。本研究中主要的析出强化机制为 Orowan 强化。Orowan 强化机制由以下公式计算：

$$\Delta\sigma_{Or}=M\frac{0.4}{\pi}\frac{Gb}{\sqrt{1-\nu}}\frac{\ln\left(\frac{\pi d_m}{4b}\right)}{\lambda} \quad (5-1)$$

$$\lambda=\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\pi}{3\Phi}-1}\right)\frac{\pi d_m}{4} \quad (5-2)$$

式中，

$M=3.06$ 为 Al 的平均矩阵取向因子；

$B=0.286$ nm 为矩阵伯格斯（Burgers）向量的大小；

Φ 是析出相的体积分数；

$G=27.8$ GPa 为 Al 的剪切模量^[99]；

λ 为 Al 的有效晶粒间距；

d_m 为析出相的平均直径；

$\nu=0.331$ 是 Al 的泊松比^[100]。

分析得出，SLM 工艺制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金退火前后， $Al_{11}Ce_3$ 凭借自身出色的热稳定性，与 α -Al 基体组织维持良好的共格效果，即退火制度的前后可

以保持一致的 Orowan 强化效果。另外，合金经长时间的退火处理时会导致显微硬度的下降，这是由于 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 粒子在柱状晶晶界区域聚集并粗化。 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 粒子在晶界处粗化的同时，大尺寸的析出颗粒会吸收小尺寸的析出颗粒并增大析出颗粒之间的间距，最终触发 Orowan 位错绕过机制，即 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 颗粒间距过大使得位错无法切过。

5.6 本章小结

本章主要对前两章中经过工艺参数优化以及合金成分优化后的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金开展了热处理工艺的探究，以便进一步改善合金的强度，进而拓展合金的应用场景。主要探究了退火工艺对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 试样组织及性能的影响，分析了退火前后 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品的组织与性能，结论如下：

（1）随着退火工艺的进行，SLM 工艺制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的异质晶粒结构逐渐减弱，再结晶过程中破坏了合金的极细晶粒组织。随着保温时间的不断延长，Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金试样的显微硬度先增加后降低，XY 面和 XZ 面的各向异性逐渐减弱。

（2）SLM 工艺制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金中的 Ce 原子大量固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体内并形成过饱和固溶体，通过退火制度的进行，Ce 原子大量析出并于 $\alpha\text{-Al}$ 基体反应生成 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 强化相。在 375 °C 保温 8 小时热处理状态下，析出相开始聚集长大，并且形态为颗粒状和棒状，在等轴晶区表现的尤为明显。

（3）SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 试样的力学性能与退火工艺的进行有很大关系，主要是由退火处理过程中细小的 Al_6Mn 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的析出提供的析出强化效果。经过 375 °C 保温时间 8 h 合金室温下的抗拉强度 411.43 MPa、屈服强度 358.58 MPa、伸长率 16.82%，抗拉强度和屈服强度分别较打印态试样提高了 21.51%，31.56%，伸长率降低 45.13%，同时断裂机理仍为韧性断裂。

全文结论与展望

全文总结

基于 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金材料作为研究对象, 选用 SLM 技术作为合金的制备工艺。通过调控激光功率和扫描速度参数制得组织致密力学性能良好的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金; 对制得的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金实施不同退火温度 and 不同保温时间的退火工艺; 将 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金原始打印态和退火态显微组织和力学性能进行表征和分析, 并对其拉伸性能和断裂行为进行了研究; 最后对 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的强化机制进行分析。获得主要结论如下:

(1) 对气相雾化工艺制备的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 粉末颗粒进行表征, 并以该粉末为原材料通过 SLM 工艺制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金样品。该粉末表面光滑且球形度高, 粒径分布近似正态。Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金相对密度会随着激光能量密度的增大出现先增加后降低的趋势, 在激光功率 380 W、扫描速度 1400 mm/s 工艺参数下制得的合金最为致密且无裂纹分布, 合金相对密度高至 99.67 %, 确定 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的最佳 SLM 成形工艺参数为激光功率 380 W、扫描速度 1400 mm/s。

(2) SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的截面熔池呈平行胞状分布和鱼鳞状分布。Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金熔池边界呈细小均匀连续的组织, 与合金熔池内部的柱状晶区共同组成独特异质晶粒结构, 往熔池中心部位, 呈现出垂直于熔池边界的柱状树枝晶。在 SLM 工艺快速熔化—快速凝固工艺加持下合金的晶粒尺寸极细, 处在亚微米量级。SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的物相结构主要由 α -Al 基体和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 、 Al_6Mn 金属间化合物组成, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相呈现不规则的颗粒状, Al_6Mn 相呈棒状。当激光功率为 380 W, 扫描速度 1400 mm/s 时, 其抗拉强度 332.94 MPa、屈服强度 245.42 MPa、伸长率 24.41%, 拉伸断口呈韧性断裂。

(3) 激光能量密度为 52.19 J/mm^3 下 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金的退火态样品的抗拉强度, 屈服强度有所提升、伸长率降低。合金的析出强化机制由 Orowan 强化机制作为主导, 在 375°C 保温时间 8 h 时, 样品的抗拉强度 411.43

MPa、屈服强度 358.58 MPa、伸长率 16.82%，抗拉强度和屈服强度分别较打印态试样提高了 21.51%，31.56%，伸长率降低 45.13%，拉伸断口仍呈韧性断裂。

后续工作展望

本文基于 SLM 制备出显微组织致密、室温力学性能良好高温力学性能优异的 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 新型高强耐热 Al 合金。然而，本文相关工作还有一些不足和挑战，值得进一步的研究：

（1）进一步的调控 SLM 技术的工艺参数：使用棋盘扫描策略、S 型扫描策略及交错扫描策略制备 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金，并分析新型扫描策略对合金组织致密度的影响。

（2）对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金材料进行复合：使用 TiB_2 、 LaB_6 、及 ZrO_2 等陶瓷强化颗粒对 Al-Ce-Ca-Mn-Zr 合金进行复合，制备 TiB_2 (LaB_6 、 ZrO_2) / Al-Ce-Ca-Mn-Zr 复合粉末合金材料并 SLM 成形，并与原始打印态合金进行对比。

参考文献

- [1] Christ JF, Alihleidari N, Ameli A, et al. 3D printed highly elastic strain sensors of multiwalled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane nanocomposites [J]. *Materials & Design*, 2017, 131: 394-401.
- [2] 于亚洲, 李志永, 李德佳, 等. 选区激光熔化 316L 不锈钢随形冷却通道电解抛光工艺优化[J]. *电镀与涂饰*, 2024, 43(05):65-72.
- [3] 项一侯, 唐立威, 王景辉, 等. 微弧氧化对选区激光熔化多孔 Ti6Al4V 力学性能的影响[J]. *表面技术*, 2024, 53(13):84-95.
- [4] 詹友基, 陈嘉盛, 郑天清, 等. 利于磨削加工的 316L 不锈钢 SLM 工艺参数研究[J]. *应用激光*, 2024, 44(07):27-36.
- [5] 蒋军杰, 王永彪, 肖志玲, 等. 退火温度对激光选区熔化成形 TA15 钛合金微观组织与力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 2024, 49(07):241-248.
- [6] 王松, 张康, 唐洪奎, 等. 通过多级热处理实现选区激光熔化 Ti-6Al-4V 合金强度与塑性平衡[J]. *金属加工(热加工)*, 2024, (10):89-96.
- [7] 吴峥强. 金属零件选区激光熔化快速成型技术的现状及发展趋势[J]. *热加工工艺*, 2008, (13): 118-121.
- [8] Zhang H, Zhu H, Qi T, et al. Selective laser melting of high strength Al-Cu-Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 656: 47-54.
- [9] Wang HM, Li G, Li YM, et al. Influence of high magnetic field on β - α phase transformation in TC4 titanium alloy [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 941: 112-115.
- [10] Strotos G, Gavaises M, Theodorakakos A, et al. Numerical investigation on the evaporation of droplets depositing on heated surfaces at low Weber numbers[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51(7-8): 1516-1529.
- [11] Fukai J, Shiiba Y, Yamamoto T, et al. Wetting effects on the spreading of a liquid droplet colliding with a flat surface: experiment and modeling [J]. *Physics of fluids*,

1995, 7(2): 236-247.

[12] GEORGANTZIA E, GKANTOU M, KAMARIS G S. Aluminium alloys as structural material: A review of research [J]. Engineering Structures, 2020, 227: 111372.

[13] 柴尚森, 辛吉, 韩思雨, 等. 热处理对 SLM 成形 GH4099 高温合金组织及性能的影响[J]. 新技术新工艺, 2025, (02):73-80.

[14] 周家轩, 司宏丽, 杨文超, 等. 激光选区熔化 GH4169 合金富氧燃烧行为研究[J]. 铸造技术, 2025, 46(02):136-143.

[15] 张兰, 陈敏, 高洁, 等. 激光抛光 3D 打印景观设计 316L 构件的表面质量及性能研究[J]. 表面技术, 2025, 54(03):162-170+181.

[16] 于天硕, 韩永全. 激光重熔对选区激光熔化成形 AlSi10Mg 合金的缺陷控制及组织性能研究[J]. 精密成形工程, 2025, 17(02):44-51.

[17] 汤成龙, 史建军, 戚志鹏, 等. 热处理对 SLM 成形 AlSi10Mg 合金组织及力学性能的影响[J]. 山西冶金, 2025, 48(01):12-15.

[18] DAI S L, ZHANG K, J Y S. Advanced aeronautical aluminum alloy materials technology and application [M]. Beijing: National Defend Industry Pres, 2012.

[19] 王宇, 于桂斌, 曹振华, 等. 航空用 7075 铝合金挤压棒材粗晶环测试分析[J]. 热处理技术与装备, 2019, 40(6): 20-23.

[20] 张福全, 陈振华, 严红革等. 喷射共沉积 7075/SiCp 复合材料薄板的轧制成形[J]. 中国有色金属学报, 2005, (07):1131-1138.

[21] 王健, 张亮亮, 于跃等. 冷轧制备碳纤维-铝合金层板及其弯曲力学性能[J]. 中国机械工程, 2019, 30(08):994-1001.

[22] S C Xu, L D Wang, P T Zhao, et al. Evolution of texture during hot rolling of aluminum borate whisker reinforced 6061 aluminum alloy composite[J]. Materials Science and Engineering A, 528 (2011): 3243– 3248.

[23] 邢阳, 满士国, 张永平, 等. 高铁动车组车用 6005A 铝合金型材生产工艺[J]. 福建冶金, 2018, 047(006):48-50.

[24] 王岩, 王祝堂. 中国的新型铝合金[J]. 轻合金加工技术, 2020, 48(05): 1-4.

[25] 臧金鑫, 陈军洲, 韩凯, 等. 航空铝合金研究进展与发展趋势[J]. 中国材料

进展, 2022, 41(10): 10-14.

[26] 冯艳飞, 孙巍, 杨路, 等. 稀土在车用铝合金中的作用最新研究进展[J]. 热处理技术与装备, 2020, 41(02): 68-71.

[27] K Bartkowiak, S Ullrich, T Frick, et al. New developments of laser processing aluminium alloys via additive manufacturing technique [J]. Physics Procedia, 12 (2011): 393-401.

[28] H L Li, De C Jia, Zhi H Yang, et al. Effect of heat treatment on microstructure evolution and mechanical properties of selective laser melted Ti-6Al-4V and TiB/Ti-6Al-4V composite: A comparative study[J]. Materials Science and Engineering: A, 801 (2021): 140415.

[29] 姜海燕, 林卫凯, 吴世彪, 陈杰. 激光选区熔化技术的应用现状及发展趋势[J]. 机械工程与自动化, 2019, (5): 223-226.

[30] 董鹏, 梁晓康, 赵衍华, 敖洪峰. 激光增材制造技术在航天构件整体化轻量化制造中的应用现状与展望 [J]. 航天制造技术, 2018, (1): 7-11.

[31] 陈金汉. Al-Mg-Sc-Zr 铝合金的 SLM 成形及性能研究 [D]. 江苏: 江苏科技大学, 2020.

[32] 韩基泰. 面向表面成形质量的内置流道钛合金结构件 SLM 工艺优化研究 [D]. 江南大学, 2020.

[33] Yusheng S, Zhongliang L, Wenxian Z J C S E. The technology and equipment of selective laser melting [J]. China surface engineering, 2006, 19(5): 150-153.

[34] 乔旭. 钛合金增材制造技术的分析和未来趋势 [J]. 中国新技术新产品, 2015, (23): 76-76.

[35] 咸舒凡, 王嘉鑫, 郭家宝, 等. 热循环条件下 SLM-TC4 钛合金 α' 马氏体的快速分解[J]. 铸造技术, 2025, 46(01):45-54.

[36] 张新宇, 郭纯, 杨涛, 等. 选区激光熔化成形 TC4 合金研究和发展现状[J]. 宜春学院学报, 2024, 46(12):39-46.

[37] 于淼, 王俊哲, 王世宏, 等. 激光焊接对 SLM 成形 TA15 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2024, 34(06):120-127.

- [38] HU Z, ZHU H, ZHANG H, et al. Experimental investigation on selective laser melting of 17-4PH stainless steel [J]. *Optics and Laser Technology*, 2017, 87: 17-25.
- [39] 杨钦文, 仪传明, 肖罡, 等. 18Ni300 模具钢 SLM 成形质量评价及工艺优化 [J]. *塑性工程学报*, 2024, 31(12):90-97.
- [40] 张鑫炎, 蔡汉杰, 朱国兴, 等. 热处理对选区激光熔融 18Ni300 模具钢力学性能的影响[J]. *厦门理工学院学报*, 2024, 32(05):70-75.
- [41] 赵晓洁, 赵凯, 张轩, 等. SLM 制备马氏体时效不锈钢组织及服役行为[J]. *钢铁*, 2024, 59(06):145-154.
- [42] YU J M, DAO V H, YOON K B. Effects of scanning speed on creep behaviour of 316L stainless steel produced using selective laser melting [J]. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 2020, 43(10): 2312-2325.
- [43] 朱峰立, 许明三, 韦铁平, 等. 基于 SLM 的 316L 不锈钢椭圆截面体心四方点阵结构压缩性能[J]. *航空材料学报*, 2024, 44(06):97-106.
- [44] WANG Z, KAI G, MING G, et al. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 518-523.
- [45] 张尚洲, 李子福, 王瑞, 等. 热处理对选区激光熔化 GH4061 合金组织和性能的影响[J]. *航空制造技术*, 2024, 67(17):14-19.
- [46] 周陈巍, 余小鲁. SLM 成形 GH3536 合金组织与硬度的研究[J]. *安徽工程大学学报*, 2024, 39(03):8-13.
- [47] 魏娟娟, 米国发, 许磊, 等. 激光增材制造铝合金及其复合材料研究进展 [J]. *热加工工艺*, 2019, 48(08): 27-31.
- [48] 韩英, 吴雨航, 赵春禄, 等. 选区激光熔化成形 Al-Si-Fe-Mn-Ni 合金的高温蠕变行为[J]. *金属学报*, 2025, 61(01):154-164.
- [49] 吴国强, 吴懋亮, 张坤, 等. 磁场对选区激光熔化 AlSi10Mg 合金组织和力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 2024, 49(11):241-245.
- [50] 尹靖, 王春艳, 赵桂红. 选区激光熔化成形 AlMgScZr 合金组织及性能研究 [J]. *宇航材料工艺*, 2024, 54(03):63-70.

- [51] 肖罡, 张喜龙, 项菲菲, 等. 选区激光熔化 Al-Mg-Sc-Zr 铝合金成形过程数值模拟[J]. 塑性工程学报, 2024,31(11):112-122.
- [52] 董鹏, 李忠华, 严振宇, 等. 铝合金激光选区熔化成形技术研究现状 [J]. 应用激光, 2015, 35(05): 607-611.
- [53] 奥妮, 何子昂, 吴圣川等. 激光增材制造 AlSi10Mg 合金的力学性能研究进展[J].焊接学报,2022, 43 (09): 1-19.
- [54] L Thijs, K Kempen, J P Kruth, et al. Fine-structured aluminum products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder[J]. Acta Materialia, 61 (2013): 1809-1819.
- [55] L Zhao, J G S Macias, L P Ding, et al. Damage mechanisms in selective laser melted AlSi10Mg under as built and different post-treatment conditions[J]. Materials Science & Engineering A, 764: (2019) 138210
- [56] X H Liu, C C Zhao, X Zhou, et al. Microstructure of selective laser melted AlSi10Mg alloy[J]. Materials and Design, 168 (2019): 107677.
- [57] 朱茜, 邓佳明, 陈浩铭, 等. 激光增材制造与砂型铸造 AlSi10Mg 合金组织及力学性能对比研究[J]. 轻合金加工技术, 2024, 52(09):8-15.
- [58] Schmidtke K, Palm F, Hawkins A, Emmelmann C. Process and mechanical properties: applicability of a scandium modified Al-alloy for laser additive manufacturing [J]. Physics Procedia, 2011, 12: 369-374.
- [59] Palm F, Schmidtke K. Exceptional grain refinement in directly built up Sc modified Al-Mg alloys is promising a quantum leap in ultimate light weight design [C]. Proceedings of the Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference, 2013: 108.
- [60] Spierings A B, Dawson K, Heeling T, Uggowitzer P J, Schäublin R, Palm F, Wegener K. Microstructural features of Sc and Zr modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting [J]. Materials and Design, 2017, 115: 52-63.
- [61] Fuller C B, Krause A R, Dunand D C, Seidman D N. Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminum alloy modified by Sc and Zr additions [J].

Materials Science and Engineering: A, 2002, 338(1-2): 8-16.

[62] Norman A, Prangnell P, Mcewen R. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys [J]. Acta Materialia, 1998, 46(16): 5715-5732.

[63] Davydov V, Rostova T, Zakharov V, Filatov Y A, Yelagin V. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 280(1): 30-36.

[64] Jia Q, Rometsch P, Kürnsteiner P, Chao Q, Huang A, Weyland M, Bourgeois L, Wu X. Selective laser melting of a high strength Al-Mn-Sc alloy: alloy design and strengthening mechanisms [J]. Acta Materialia, 2019, 171: 108-118.

[65] Wang D, Feng Y, Liu L, Wei X, Yang Y, Yuan P, Liu Y, Han C, Bai Y. Influence mechanism of process parameters on relative density, microstructure, and mechanical properties of low Sc content Al-Mg-Sc-Zr alloy fabricated by selective laser melting [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 1(4): 100034.

[66] 杨倩, 张建勋, 孙苗, 等. 选区激光熔化 TiC/AlMgSc 复合材料组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53(08):2343-2350.

[67] 杨兵, 刘春忠, 高恩志等. 铸态退火 2024 合金在不同温度下的变形行为[J]. 材料研究学报, 2022, 36 (10): 730-738.

[68] 陈跃良, 吴省均, 张勇等. 2024-T3 铝合金 DFR 退化规律及疲劳断口分析[J]. 海军航空工程学院学报, 2018, 33 (04): 376-382.

[69] P Wang, L Deng, K G Prashanth, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloys fabricated by selective laser melting of powder mixtures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 735 (2018): 2263-2266.

[70] CHEN B A, LIU G, WANG R H, et al. Effect of interfacial solute segregation on ductile fracture of Al-Cu-Sc alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1676-1690.

[71] POPLAWSKY J D, MILLIGAN B K, ALLARD L F, et al. The synergistic role of Mn and Zr/Ti in producing θ' /L12 co-precipitates in Al-Cu alloys [J]. Acta Materialia, 2020, 194: 577-586.

[72] 吴祖胜, 刘燕, 高建宝, 等. 直接时效对激光增材制造 Al-Cu-Mg-Li-Sc-Zr 合

- 金组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2024, 45(12):48-57.
- [73] CHEN K J, HUNG F Y, LUI T S, et al. Improving the applicability of wear resistant Al-10Si-0.5Mg alloy obtained through selective laser melting with T6 treatment in high-temperature, and high-wear environments [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 9242-9252.
- [74] HE P, KONG H, LIU Q, et al. Elevated temperature mechanical properties of TiCN reinforced AlSi10Mg fabricated by laser powder bed fusion additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 811: 141025.
- [75] QI X, TAKATA N, SUZUKI A, et al. Laser powder bed fusion of a near-eutectic Al-Fe binary alloy: Processing and microstructure [J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101308.
- [76] QI X, TAKATA N, SUZUKI A, et al. Change in microstructural characteristics of laser powder bed fused Al-Fe binary alloy at elevated temperature [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 38-53.
- [77] WANG W, TAKATA N, SUZUKI A, et al. High-temperature strength sustained by nano-sized eutectic structure of Al-Fe alloy manufactured by laser powder bed fusion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 838: 142782.
- [78] DENG J, CHEN C, LIU X, et al. A high-strength heat-resistant Al-5.7Ni eutectic alloy with spherical Al₃Ni nano-particles by selective laser melting [J]. Scripta Materialia, 2021, 203: 114034.
- [79] PLOTKOWSKI A, RIOS O, SRIDHARAN N, et al. Evaluation of an Al-Ce alloy for laser additive manufacturing [J]. Acta Materialia, 2017, 126: 507-519.
- [80] A Biffi C, J Fiocchi, A Tuissi. Selective laser melting of AlSi10Mg: Influence of process parameters on Mg₂Si precipitation and Si spheroidization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 755: 100-107.
- [81] S S Y Hussein. 铝含量对 Ti-Al 二元合金力学性能的影响[D]; 中国科学技术大学, 2021.
- [82] Li R D, Wang M, Yuan T C, et al. Selective laser melting of a novel Sc and Zr

- modified Al-6.2 Mg alloy: Processing, microstructure, and properties[J]. Powder Technology, 2017, 319:117-128.
- [83] FABRÈGUE, DAMIEN. “Microstructure et fissuration à chaud lors du soudage laser d'alliages d'aluminium 6000.” (2004).
- [84] Li S, Apelian D. Hot Tearing of Aluminum Alloys[J]. International Journal of Metalcasting, 2021, 5:23-40.
- [85] Narasimharaju S R, Zeng W, See T L, Zhu Z, Scott P, Jiang X, Lou S. A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 75: 375-414.
- [86] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [87] UZAN N E, SHNECK R, YEHESEKEL O, et al. High-temperature mechanical properties of AlSi10Mg specimens fabricated by additive manufacturing using selective laser melting technologies (AM-SLM) [J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 257-263.
- [88] BELELLI F, CASATI R, RICCIO M, et al. Development of a novel high temperature Al alloy for laser powder bed fusion [J]. Metals, 2020, 11(1): 35.
- [89] 宁爱林, 曾苏民. 强化均匀化对 7B04 铝合金铸态组织与性能的影响[J]. 热加工工艺, 2003(06): 5-7.
- [90] 刘韬. 含钕轻质高强铝合金的热处理和变形工艺及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [91] 陈大辉, 陈铮, 朱秀荣, 等. 高强 Al-Ni 系铸造铝合金的挤压铸造及强化机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(11): 3525-3531.
- [92] Ryen Ø, Holmedal B, Nijs O, et al. Strengthening Mechanisms in Solid Solution Aluminum Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(6): 1999-2006.
- [93] Jia Q, Rometsch P, Kürnsteiner P, et al. Selective laser melting of a high strength Al Mn Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms[J]. Acta Materialia, 2019, 171: 108-118.

- [94] VOORHEES P W. The theory of ostwald ripening[J]. Journal of Statistical Physics, 1985, 38:231-252.
- [95] Hardy S C, Voorhees P W. Ostwald ripening in a system with a high volume fraction of coarsening phase[J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19A: 2713-2721.
- [96] 闫泰起, 唐鹏钧, 陈冰清等. 退火温度对激光选区熔化 AlSi10Mg 合金微观组织及拉伸性能的影响[J]. 机械工程学报, 2020, 56(08): 37-45
- [97] Zhu Z, Ng F L, Hang L S, et al. Superior mechanical properties of a selective-laser-melted AlZnMgCuScZr alloy enabled by a tunable hierarchical microstructure and dual-nanoprecipitation[J]. Materials Today, 2022, 52:90-101.
- [98] Javaid M, Haleem A, Singh R P, et al. Role of additive manufacturing applications towards environmental sustainability[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2021, 4(4): 312-322.
- [99] Krug M E, Mao Z, Seidman D N, et al. Comparison between dislocation dynamics model predictions and experiments in precipitation-strengthened Al- Li-Sc alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 79: 382-395.
- [100] Zhang J, Song B, Wei Q, et al. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(02): 270-284.

致谢

首先特别感谢我的导师孙宇峰教授，孙老师渊博的学识、独到的创新思维、严谨的科研态度，对我的学习和生活都产生了深远的影响。这三年，你一次又一次的帮助了我、一次又一次的教育了我、更是一次又一次的宽容了我。在此向您表示最诚挚的祝福。

感谢给予我指导与帮助的王朦朦老师、刘桐老师和龙建周老师，三位老师广博的科研知识与对科研严谨的态度深深地影响着我。在研究生学习期间，与三位老师的交流与讨论不仅丰富了我的知识体系，更是强化了我自身探索的能力。在此向三位老师表示最真挚的祝福！

感谢高性能特种金属 3D 打印实验室的周玄云、陶文慧、孙永康、杨爽、陶靖、吕四振等的帮助，是你们的帮助，非常多不懂的知识都是你们教会了我。感谢师姐汪牵牵、陶思琪、张影等，师兄刘克张、来龙杰、翁怀朋、李开元、张广源、张帅等的帮助，虽然我们研究的方向有些不同，但是你们对我的帮助也是不可缺少的；感谢同窗好友胡俊峰、李增产、韩澳、刘齐、石红利等的支持和帮助。感谢师弟师妹陈贵龙、李源、唐家丽、张高举、梁航、曹杰、陈鹏、何波、简华东、李智能、秦海波、张家瑞、周青青、纵甜甜、张雨晴等。感谢室友王立鹏、王允杰、丁满，谢谢你们多次的理解与照料。

最后，谢谢曾经的同事张文杰先生，如今我们远隔大海重洋，这些日子你给我的帮助是巨大的。感谢我的表哥表嫂及可爱的表侄女，谢谢你们在我读研期间给我经济上的重要帮助，你们这么多年对我无条件的支持让我终生难忘！

张万文

2025 年 4 月，安徽工程大学