

分类号: TG146.21

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220220114



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 基于多尺度构筑的铝铈共晶耐热铝合金
的组织与力学性能研究

论文作者 吴俊杰

校内导师 王朦朦

校外导师 季杨萍

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 铝合金成型工艺

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号: TG146.21

学校代码:10363

密 级: 公开

学 号: 2220220114

基于多尺度构筑的铝铈共晶耐热铝合金的组织与力学性能
研究

Research on the microstructure and mechanical properties of al-
ce eutectic heat-resistant aluminum alloy based on multi-scale
construction

学生姓名:	吴俊杰
校内导师:	王朦朦
校外导师:	季杨萍
专业:	材料与化工
研究方向:	铝合金成型工艺
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： 吴峻杰

日期： 2025 年 5 月 15 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： 吴峻杰

指导教师签名： 王鹏鹏

日期： 2025 年 5 月 15 日

日期： 2025 年 5 月 15 日

基于多尺度构筑的铝钪共晶耐热铝合金的组织与力学性能研究

摘 要

铝合金导体材料在高压输电网络、航空航天及汽车工业领域获得重要工程应用。在电力输配领域,随着万伏级高压电网的电压等级提升及扩容改造,铝基导体的高温服役性能面临严苛要求。当前主流 Al-Mg-Si 系中高强合金导线与 Al-Zr 系耐热合金导线存在强度-耐热性倒置关系,开发兼具高强韧性、高导电率及优异抗高温软化特性的结构-功能一体化铝合金材料成为关键研究方向。基于 Al-Ce 合金体系突出的凝固特性与高温稳定性,本研究通过 Sc、Zr 微合金化策略调控 Al-5Ce 亚共晶合金的显微组织演化,建立微米尺度 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相与纳米级 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 析出相的跨尺度协同强化机制。此外,通过机器学习与同步辐射原位实验,揭示出 Al-Ce 合金的强韧化机制,并构建时效析出动力学模型。

基于 PANDAT®热力学高通量计算结果得出 Sc、Zr 的添加能够维持 Al-Ce 合金低热开裂的倾向。热力学相图模块计算表明,常温下,Sc、Zr、Ce 在铝基体中具有极低的固溶度,且 Sc、Zr 含量对合金相析出顺序有较大影响。铸态组织观察表明,当 Sc 的添加量达到 0.5 wt.%时,对于 Al-5Ce 合金细化效果最为明显,使得合金平均晶粒尺寸从 $201 \pm 155 \mu\text{m}$ 细化至 $18 \pm 6 \mu\text{m}$ 。Sc、Zr 协同添加下由于合金元素偏析,导致合金晶粒平均增长至 $30 \pm 13 \mu\text{m}$ 。

室温力学性能表明,Zr 对于合金力学性能强化效果较低。当 Sc 添加量达到 0.5 wt.%时,对于 Al-5Ce 合金力学性能提升最为明显。室温状态下 Al-5Ce-0.5Sc 合金抗拉强度达到 173 MPa,延伸率为 15%,硬度为 61.46 HV。时效下,Sc 元素最佳析出温度在 300 °C,较高的温度使得 Al_3Sc 相快速析出的同时也加剧了强化相的粗化。Zr 的添加能够增强合金在高温中的稳定性,400 °C热处理下,Al-5Ce-0.5Sc 合金最大硬度为 73.22 HV,400 h 后仅有 42.9 HV,而 Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金最大硬度为 86.22 HV,400 h 后为 64.54 HV。

机器学习结果表明 XGBoost 模型对于合金预测效果最好,Sc 元素含量对于合金时效硬度与电导率影响效果最大,其次受时效温度与时间的影响。逆向预测验证实验展现出 XGBoost 模型优异的预测能力,经过时效后实验结果与预测结果误差均控制在 10%以内(300 °C, 0.5h, 1.36%; 300 °C, 5 h, 7.57%; 300 °C, 0.5 h, 2.42%)。

利用同步辐射原位实验,揭示合金强化机制。凝固过程之中,Zr 的添加起到作为形核位点的作用,达到细化晶粒的效果,减小在凝固过程中 Al-5Ce 合金特

定凝固的取向。添加 Zr 元素后 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 最大应力承载从 170 MPa 提升至 210 MPa, 并且促进了合金在拉伸过程之中位错的增殖, 从而产生加工硬化, 强化合金。

本文通过热力学计算、机器学习、同步辐射原位实验, 系统的研究了 Sc、Zr 元素含量以及时效处理对于 Al-Ce 合金凝固组织与综合性能的影响。建立了强化相应力承载与微观应变的关系, 揭示了纳米析出相与共晶相协同强化下的合金强韧化模型。本工作对于 Al-Ce 耐热合金的开发及应用具有一定的理论与实际应用价值。

关键词: Al-Ce 合金, 热力学计算, 时效析出动力学, 机器学习, 同步辐射

RESEARCH ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AL-CE EUTECTIC HEAT- RESISTANT ALUMINUM ALLOY BASED ON MULTI- SCALE CONSTRUCTION

ABSTRACT

Aluminum alloy conductor materials have attained significant engineering applications in high-voltage transmission networks, aerospace, and automotive industries. In power transmission systems, the elevated voltage levels and capacity expansion of kilovolt-class grids impose stringent requirements on the high-temperature service performance of aluminum-based conductors. The prevailing Al-Mg-Si medium-high strength alloy conductors and Al-Zr heat-resistant alloy conductors exhibit an inverse strength-thermal stability relationship, making the development of structural-functional integrated aluminum alloys with high strength-toughness, superior conductivity, and excellent anti-softening resistance a critical research focus. Leveraging the exceptional solidification characteristics and thermal stability of Al-Ce alloy systems, this study employs Sc/Zr microalloying strategies to regulate the microstructural evolution of Al-5Ce hypoeutectic alloys, establishing a cross-scale

synergistic strengthening mechanism between micron-scale $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ eutectic phases and nano-sized $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc,Zr})$ precipitates. Furthermore, machine learning and synchrotron radiation in situ experiments elucidate the strengthening-toughening mechanisms of Al-Ce alloys, while constructing precipitation kinetics models.

PANDAT® thermodynamic high-throughput calculations reveal that Sc/Zr additions maintain low hot-cracking susceptibility in Al-Ce alloys. Phase diagram simulations demonstrate extremely low solid solubility of Sc, Zr, and Ce in the aluminum matrix at ambient temperatures, with Sc/Zr content significantly influencing phase precipitation sequences. As-cast microstructure analysis indicates optimal grain refinement at 0.5 wt.% Sc addition, reducing average grain size from $201 \pm 155 \mu\text{m}$ to $18 \pm 6 \mu\text{m}$. Co-addition of Sc/Zr induces elemental segregation, increasing average grain size to $30 \pm 13 \mu\text{m}$.

Room-temperature mechanical tests show limited strengthening effects from Zr. Maximum performance enhancement occurs at 0.5 wt.% Sc addition, with Al-5Ce-0.5Sc alloy achieving tensile strength of 173 MPa, elongation of 15%, and hardness of 61.46 HV. Ageing studies identify optimal Al_3Sc precipitation at 300 °C, where accelerated precipitation coexists with coarsening effects. Zr incorporation enhances thermal stability: Al-5Ce-0.5Sc exhibits peak hardness of 73.22 HV (declining to 42.9 HV after 400 h) at 400 °C, while Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr maintains 86.22

HV (declining to 64.54 HV after 400 h).

Machine learning identifies XGBoost as the optimal predictive model, with Sc content exerting dominant influence on aged hardness/conductivity, followed by ageing temperature/time. Reverse prediction validation demonstrates experimental errors below 10 % (300 °C, 0.5 h, 1.36 %; 300 °C, 5 h, 7.57 %; 300 °C, 0.5 h, 2.42%).

Synchrotron in situ experiments reveal Zr's dual role as nucleation sites during solidification, refining grains and reducing crystallographic orientation preference in Al-5Ce alloys. Zr addition elevates Al₁₁Ce₃ stress-bearing capacity from 170 MPa to 210 MPa, promoting dislocation multiplication and work-hardening during deformation.

This systematic investigation combines thermodynamic modeling, machine learning, and synchrotron characterization to establish correlations between strengthening phase stress-bearing capacity and microstrain, proposing a synergistic strengthening-toughening model through nano-precipitate/eutectic phase interactions. The work provides theoretical and practical guidance for developing advanced Al-Ce heat-resistant alloys.

Junjie Wu (Materials and Chemical Industry)

Supervised by Mengmeng Wang

KEY WORDS: Al-Ce alloy, thermodynamic calculation, aging precipitation kinetics, machine learning, synchrotron radiation

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 高强高导耐热铝合金.....	2
1.2.1 铝合金强化方式.....	2
1.2.2 影响铝合金导电性能的因素.....	4
1.2.3 耐热铝合金.....	5
1.3 Al-Ce 合金.....	10
1.4 本文研究内容.....	12
第 2 章 材料制备与表征.....	13
2.1 研究方案及技术路线.....	13
2.2 合金成分设计.....	13
2.3 铸造合金制备.....	13
2.4 微观组织表征.....	14
2.5 导电率与力学性能测试.....	15
2.6 合金时效动力学.....	16
2.7 原位同步辐射分析.....	16
第 3 章 合金设计与制备.....	18
3.1 合金设计.....	18
3.2 Sc/Zr 含量对于合金热力学性质的影响.....	19
3.3 Sc、Zr 协同对于合金热力学性质的影响.....	26
3.4 微观组织.....	28
3.4.1 Zr 元素对于 Al-Ce 合金的微观组织影响.....	29
3.4.2 Sc 元素对 Al-5Ce 合金微观组织的影响.....	34
3.4.3 Sc、Zr 协同对于 Al-Ce 合金的微观组织影响.....	39
3.4 本章小结.....	41
第 4 章 Al-Ce-Sc-Zr 合金时效析出动力学.....	43
4.1 力学性能.....	43
4.2 等时效析出特性.....	44
4.3 等温时效析出特性.....	46

4.4 时效析出动力学.....	49
4.4.1 时效热处理工艺优化与时效析出相演变机理.....	49
4.4.2 强度、导电率的机器学习预测模型及反求设计.....	50
4.4.3 基于 XGBoost 模型的机器学习逆向预测	55
4.5 本章小结.....	60
第 5 章 合金强韧化分析.....	62
结论.....	69
参考文献.....	71
攻读学位期间发表的学术论文目录.....	78
致谢.....	79

第1章 绪论

1.1 研究背景及意义

随着社会经济的快速发展,电力需求急剧增加。然而,随着运输电流的密度增大,导线温度会显著上升,进而引发高温软化现象,降低导线服役的稳定性。铝合金凭借其低密度、高延展性,高比强度以及优异的耐腐蚀性能的特点,被视为材料轻量化的理想选择。作为一种低成本、高性价比的材料,铝合金在航空航天、交通运输、制造业以及家用生活等领域都展现出巨大的应用潜力^[1-3]。此外,铝基体通常具有面心立方(FCC)结构,这种结构有助于电子在晶格之间的移动,使得铝合金也有良好的导电性,在电力电缆的应用中广泛替代铜^[4]。在室温环境之下,铝合金具有良好的综合力学性能,但是,随着工作环境温度的升高至 150 °C 以上时,铝合金内的强化相会出现粗化以及溶解到基体中的现象,出现合金结构变化,导致合金力学性能明显下降,无法达到使用需求。目前,国内外广泛使用的铝合金导体材料主要包括 Al-Zr 和 Al-Mg-Si 合金,但这些材料普遍面临“高强不耐热、耐热不高强”的技术瓶颈。耐热铝合金都有着耐热性好,高强度的特点,但其导电率往往较低无法满足需求,因此,在高强度耐热铝合金导体材料的设计中,需要综合考虑强度、电导率以及耐热性之间的关系,深入研究铝合金的强化机制、导电机制以及耐热机制。

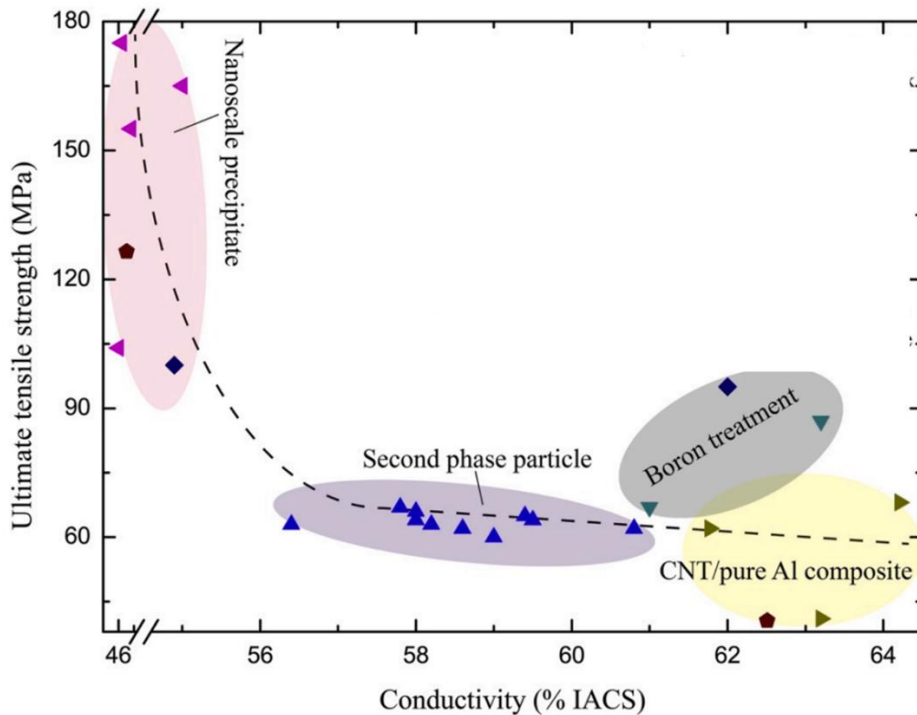


图 1-1 合金强度与电导率的倒置^[5]

1.2 高强高导耐热铝合金

纯铝具有高导电率，高延展性等特点。然而纯铝固有强度较低，虽然通过形变强化在铝基体内部引入大量的位错或者通过晶粒细化的方式可以提高纯铝的强度，但这些强化机制存在热稳定性问题，在高温环境之中，由于位错的回复湮灭与晶粒的再结晶行为，当温度达到 150 °C 后，纯铝的晶粒开始粗化^[6]，在 250 °C 以上完全形成粗大晶粒，力学性能完全丧失，在高温下无法使用。因此，亟需一种在维持铝的高导电特性的同时，使其在室温下兼备良好的综合力学性能与出色的热稳定性能。

1.2.1 铝合金强化方式

铝合金强化方式主要有以下几种：细晶强化、固溶强化、位错强化、Orowan 强化、应力承载效应等。

细晶强化：晶界通过阻碍位错的运动，从而提高材料的屈服强度。研究表明，随着晶粒尺寸的减小，晶界的体积分数呈指数型增长。根据 Hall-Petch 效应^[7-10]，材料屈服强度与晶粒大小关系如下式所示：

$$\sigma_s = \sigma_0 + K/\sqrt{d} \quad (1-1)$$

σ_s 是材料的屈服强度， σ_0 表示晶格阻力， K 为 Hall-Petch 系数， d 是平均晶粒尺寸。Huang 等^[11]利用变相驱动冶金技术制备出了一种平均晶粒在 200 ± 4.6 nm，抗拉强度 470 ± 30 MPa，屈服强度 230 MPa，延伸率为 13.0 ± 1.2 % 的 Al-Fe 合金。

固溶强化：通过在纯铝中加入合金元素形成铝基固溶体，造成晶格畸变，从而阻碍位错运动，提高合金的强度。张等^[12]通过 530 °C，3 h 的固溶处理在 A356 铝合金中原位生成大量具有核壳结构的 $(\text{Al}, \text{Si})_3\text{Ti}$ 颗粒，进一步提高了其极限抗拉强度、屈服强度和延伸率，分别从 230 MPa、138 MPa 和 12 % 提高到 243 MPa、168 MPa 和 17 %。固溶强化效果受到溶质原子浓度与溶质原子与溶剂原子的价电子差和原子半径差的影响。一般情况下，溶质原子浓度越高，溶质溶剂原子尺寸相差越大、价电子数差越大，强化效果越明显。常见的合金元素包括铜 (Cu)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、硅 (Si) 等，它们在铝合金中形成有限固溶体并具有较大的极限溶解度，因此具有显著的固溶强化效果。固溶强化对合金屈服强度的贡献可以用如下公式计算^[13-15]：

$$\sigma_{ss} = HC^n \quad (1-2)$$

其中 H 和 n 是取决于溶质原子与基体的常数， C 是溶质原子的浓度。

位错强化：晶体的强度和位错的密度有着密切的关系。当材料内部位错密度较低时，随着材料位错密度的降低，晶体强度增大。而当材料中位错密度较高时，则出现晶体强度随着位错密度的上升而变强的情况。在工程中，通常采用轧制、

挤压等加工方法增加材料的塑性变形程度，从而提高位错密度，增强材料的强度和硬度。形变强化是提高金属强度的有效方法，特别是对于不能用热处理强化的材料。位错对强度的贡献可以用 Taylor 公式表述^[13,16-21]：

$$\sigma_d = M\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (1-3)$$

其中 M 是平均 Taylor 因子， α 是一个与材料有关的常数， G 是剪切模量， b 是伯氏矢量， ρ 是位错密度，可用 X 射线衍射计算得出。

Orowan 强化：Orowan 强化是一种通过在金属材料中引入难以剪切的第二相粒子来提高材料屈服强度的方法。当第二相粒子弥散在集体之中时，通过钉扎效应，阻碍位错的运动来达到强化的目的。第二相粒子分为可变形粒子与不可变形粒子，通过外加法或粉末冶金等方法加入基体中的第二相粒子大多属于不可变形粒子，其第二相粒子通常刚性较大，位错难以切过，通过位错绕过机制实现强化。当位错遇到不可变形粒子时，会弯曲变长，能量升高，运动阻力增加，从而提高材料的强度。位错绕过粒子后，会形成位错环包围粒子，进一步阻碍其他位错在该滑移面上的运动。而通过固态相变得到的析出相一般属于可变形粒子。这种第二相粒子一般与基体保持共格关系，尺寸较小。位错切过粒子时，会在粒子周围产生应力场，使体系能量上升，从而阻碍位错运动，提高晶体强度，实现材料的强化效果。由于较大尺寸的第二相颗粒（尺寸大于 100 nm），在相同的体积分数下，第二相颗粒间隔较大，且分布大多集中在晶界处，此时第二相粒子对于位错的阻碍效果降低，当第二相粒子尺寸在 100 nm 以下时，Orowan 强化有着明显的效果。Orowan 强化描述了纳米粒子与位错之间的相互作用，可用如下公式表示^[22-24]：

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0.13bG}{d_p \left(\sqrt[3]{\frac{v_p}{2}} - 1 \right)} \ln \left(\frac{d_p}{2b} \right) d \quad (1-4)$$

式中 b 是伯氏矢量， G 为基体的剪切模量， v_p 和 d_p 分别是第二相的体积分数与第二相之间的间距。

应力承载效应：Kim 等^[25]通过中子衍射原位拉伸实验，发现在铝合金在施加载荷的过程之中，各相存在着微观应力分配的情况。Nardor 和 Prewo 提出在材料承受载荷时，应力会通过强度较低的基体传递至高强度的第二相中达到强化基体的效果，应力承载的效果可用下式表明^[26]：

$$\Delta\sigma_{LT} = v_p \sigma_m \left[\frac{(l+t)A}{4l} \right] \quad (1-5)$$

其中 v_p 是第二相颗粒的体积分数， σ_m 是未经第二相强化的基体的屈服强度， l 和 t 是平行以及垂直加载方向的颗粒的尺寸， A 是 l 与 t 的比值。对于近球形的颗粒

而言，上式可以表示为：

$$\Delta\sigma_{LT} = \frac{1}{2}v_p\sigma_m \quad (1-6)$$

1.2.2 影响铝合金导电性能的因素

当传导电子在晶体缺陷处（空位，溶质原子、空位等）会发生不同程度的散射，从而产生附加电阻，导致合金电导率的降低^[27-31]。影响合金电导率因素较多，晶界、位错、第二相等都会导致合金电导率的降低，并且合金电导率的影响还与第二相的体积分数、形貌以及空间分布有^[30-33]。根据 Matthiessen 法则文献，铝合金总的电阻率可以用如下公式表示^[34]：

$$\rho_D = \rho_{Al} + \rho_{vac} + \rho_p + \rho_{dis} + \rho_{gb} + \rho_{ss} \quad (1-7)$$

其中 ρ_D 表示铝合金微观结构变化导致的总电阻率； ρ_{Al} 为纯铝的电阻率（25℃下， $2.655 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）^[31]； ρ_{ss} 为溶质原子引起的电阻率； ρ_{vac} 是各种点缺陷空位引起的电阻率； ρ_p 、 ρ_d 以及 ρ_{gb} 分别是由第二相、位错密度以及晶界引起的电阻率。

溶质原子引起的电阻率 ρ_{ss} 可用下式表达：

$$\rho_{ss} = \sum_i C_{sol}^i \Delta\rho_{sol}^i \quad (1-8)$$

其中， C_{sol}^i 是溶质原子的浓度， $\Delta\rho_{sol}^i$ 是单位浓度下溶质原子所产生的电阻率的总量。溶质原子对电导率的影响与原子种类，溶质原子与基体的原子半径差异以及价电子结构有关^[35]。

各种点缺陷所导致的电阻率 ρ_{vac} 可用下式表达：

$$\rho_{vac} = C_v \Delta\rho_{vac} \quad (1-9)$$

式中 C_v 表示空位浓度， $\Delta\rho_{vac}$ 为单位浓度下空位所引起的电阻率的总量。

位错对于电阻率的影响，可用下式表示：

$$\rho_{dis} = L_{dis} \Delta\rho_{dis} \quad (1-10)$$

$L_{dis}(\text{m}^{-2})$ 是位错密度， $\Delta\rho_{dis}$ 是单个位错所导致的电阻率增量。

晶界对于电阻率的影响，如下式：

$$\rho_{gb} = S_{gb} \Delta\rho_{bg} \quad (1-11)$$

$S_{gb}(\text{m}^{-1})$ 为单位体积内晶界的长度， $\Delta\rho_{bg}$ 表示单位长度的晶界引起的电阻率。

第二相对电导率的影响可以用并联电阻模型表示^[33]：

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{f_{Al}}{\rho_{Al}} + \frac{f_p}{\rho_p} \quad (1-12)$$

其中 ρ_c ， ρ_{Al} 以及 ρ_p 分别是复合材料，铝基体以及第二相的电阻率。第二相对电阻率的影响除了与第二相的体积分数有关，还与其形貌以及空间分布有关。

Matthiessen 法则能够体现出合金微观成分对于合金电导率的影响，但是往往

理论得出的结论与实际相差较大，这是因为在实际应用中，影响合金电导率的溶质原子、空位缺陷、第二相、位错等因素所造成的电导率的增量不是简单相加。各个影响因素之间会互相影响，因此造成实际电导率与理论预测相差较大。但是，Matthiessen 法则体现出了对于合金电导率的影响因素，以及各影响因素程度如下表所示。各种晶体缺陷对于电阻率的影响从强到弱依次为溶质原子、第二相、晶界以及位错等。

表 1-1 各种晶格缺陷对于铝合金电导率的影响^[36]。

缺陷类型	电阻 ρ
空位	$2.2 \mu\Omega \cdot \text{cm} \times \text{浓度 (at.\%)}$
杂质原子	$4.0 \mu\Omega \cdot \text{cm} \times \text{浓度 (at.\%)}$
位错	$1.0 \times 10^{-12} \mu\Omega \cdot \text{cm}^3 \times \text{密度 (cm}^{-2}\text{)}$
晶界	$1.4 \times 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 \times \text{密度 (cm}^2 \text{cm}^{-3}\text{)}$
层错	$4.0 \times 10^{-7} \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 \times \text{密度 (cm}^2 \text{cm}^{-3}\text{)}$

金属材料的导电性能与其内部微观结构与组织密切相关、晶体内部的缺陷与溶质原子都能够影响内部电子的迁移，从而改变最终合金电导率的大小。然而，结合金属强化机制可以看出，合金强度与电导率存在着倒置的关系。在金属强化的同时不可避免地会损失电导率。

1.2.3 耐热铝合金

虽然铝合金在室温环境下展现出良好的综合力学性能，但其高温软化问题明显，限制了铝合金在中高温（>150℃）环境中的应用。以 7075 铝合金而言，在 200℃ 和 300℃ 条件下，合金的抗拉强度只有室温条件下的 30% 和 10%^[37]。随着航空航天、汽车工业、高压输电等领域的不断发展，人们对耐热铝合金（150℃-350℃）提出了更高的要求^[38]。这类合金在室温下不仅需要具备良好的抗氧化性与较高的综合力学性能，在高温工作环境之下，也要维持稳定的机械性能以达到服役要求。然而，大部分高强铝合金内部析出相（Al₂Cu、Mg₂Si、Mg₂Zn 等）在 200℃ 以上会迅速粗化，造成铝合金强度急剧下降。铝合金的耐热性能通常采用合金室温性能和高温强度的衰减率来决定，因此在维持铝合金高温微观组织稳定的同时，其室温下的强度也需要得到保证。铝合金之中一般会添加锆（Zr）、铜（Cu）、镍（Ni）、钛（Ti）等热稳定性较高的元素。通过调节这些特定元素的添加量，从而优化铝合金的微观结构，提升合金的耐热性能与力学性能。目前，耐热铝合金的研发是在研究高强铝合金的基础之上，通过合金成分优化，在铝合金内形成高体积分数的热稳定强化相，通过强化相对于合金位错的钉扎效应来有效提升合金的耐热性能。根据引入合金中耐热强化相不同，耐热铝合金可以分为以下三类：

(1) 陶瓷相：由于铝基体强度较低，因而需要引入第二相颗粒增强合金强度。随着温度的升高，第二相高温失稳，使得合金强度大大降低。因此，提升铝合金耐热性能的一个思路便是放弃高温易粗化的第二相颗粒，通过在基体之中添加高强度、超高熔点的微米级或亚微米级别的陶瓷颗粒（例如 $\text{SiC}^{[39]}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3^{[40-41]}$ 、 $\text{TiC}^{[42-44]}$ 和 $\text{TiB}_2^{[45-46]}$ 等）作为强化相，构筑成铝基复合材料。

铝合金中添加具有高熔点（ $>1000^\circ\text{C}$ ）与高杨氏模量的陶瓷颗粒，使得铝基复合材料通常具有优异的综合力学性能。通过引入陶瓷相，铝基复合材料能够在 450°C 工作环境中保持性能的稳定^[47]。铝基复合材料能够避免常规高强铝合金在高温出现软化的问题，并且由于添加的陶瓷颗粒密度相对于铝合金基体材料密度更低，因此能够降低合金重量，这有助于整体结构重量的减轻。但是铝基复合材料也存着诸多问题。首先是加工工艺的问题，制备铝基复合材料通常采用粉末冶金、热压等先进工艺，其制备成本较高。陶瓷颗粒的引入通常是通过非原位的方法添加，因此材料在制备过程中容易发生团聚。并且高脆性的大尺寸增强颗粒，使得材料在形变过程之中很容易发生脆性断裂或者作为断裂源，使得铝基复合材料的塑性远远低于传统铝合金。最后是由于基体与引入的陶瓷相热膨胀系数相差较大，可能会导致合金在温度变化过程之中产生应力，影响材料的综合性能。

(2) 析出相：相比于通过加入微米级或亚微米级的陶瓷颗粒形成铝基复合材料，时效析出相是利用高-低温之间合金元素固溶度之间的差异，通过固溶-时效的方法诱导固态相变。将合金保温在特定温度下，使得固溶在基体内的纳米级第二相能够充分析出。通过时效析出得到的第二相可以牺牲较小的韧性来换取更高强度的强化效果。对于具有立方结构的铝合金而言，第二相的体积分数与析出相的特征尺寸以及析出相间距存在着一定关系，如下式所示^[48]：

$$f_v = 2\pi A \left(\frac{R}{\lambda_{ave}} \right)^3 \quad (1-13)$$

其中， f_v 是第二相的体积分数； R 是析出相的特征尺寸； λ_{ave} 是析出相之间的平均间距。

对于通过时效析出的强化相，其尺寸达到纳米级，颗粒间距介于几个纳米至数十纳米之间，并且弥散分布在基体之中。这些纳米级的第二相通过 Orowan 机制，来对位错起到钉扎效应，从而达到强化合金的作用。在相同体积分数下，析出相的尺寸越小对于合金强化的效果越明显。同理，析出相的尺寸结构相近，更高体积分数的析出相，所对铝合金的强化效果也就越好。Zhu 等人^[49]通过在传统非时效 AA3104 铝合金之中添加少量的 Cu 促进界面处 β' 相的形核以及堆垛层错诱导析出相内的畴界以提高合金的强度与耐热性。利用析出相强化方式能够显著提升铝合金室温综合力学性能以及耐热性，但其任然存在着一定问题。通过固溶-析出形式得出的析出相，其数量和尺寸依赖于强化相元素的固溶度。较低元素固溶度会限制析出相的数量和尺寸，从而影响强化效果，并进一步制约合金耐热

性能与力学性能的进一步提升。并且通过时效析出的第二相在较低的析出温度下会使强化相析出困难，极大延长了合金时效析出的时间。较高的析出温度虽然能加速析出过程，但会导致析出相尺寸增大，降低其对位错运动的阻碍作用，从而削弱合金的综合力学性能。因此，探究合金析出相强化的时效析出行为周期较长，大大提高了合金设计周期。

钪 (Sc) 元素能够显著改善铝合金组织和性能，通过在铝合金之中添加少量的 Sc 元素，能够对组织起到明显的细化效果，对铝合金的强度、韧性有着明显的提升，并能够有效的抑制铝合金的再结晶过程。Li 等^[50]通过在合金之中添加 Sc 元素，制备出一种高屈服强度 (381.5 MPa)，延伸率达到 11.8 % 的 Al-Mg 合金，其与 Al 形成的 Al_3Sc 相作为非均质形核核心，有效抑制合金再结晶行为，从而细化合金晶粒。如图 1-2 所示为通过 PANDAT® 热力学计算软件得到的富 Al 端 Al-Sc 二元合金相图。在 Al-Sc 合金凝固过程之中，在 658 °C 下发生共晶反应： $\text{L} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3\text{Sc}$ 。当 Sc 含量高于共晶点成分时，会有部分初生 Al_3Sc 相优先析出。由于 Al_3Sc 与 $\alpha\text{-Al}$ 晶格常数接近，配错度不到 1%，因此 Al_3Sc 能够作为 $\alpha\text{-Al}$ 的形核核心，提高形核率，从而细化合金晶粒。并且弥散在铝合金基体中的 Sc 元素通过时效析出能够形成有良好的热稳定性的 Al_3Sc 纳米析出相，使其不仅仅能够对位错起到钉扎作用，还能够提升合金的耐热性能。

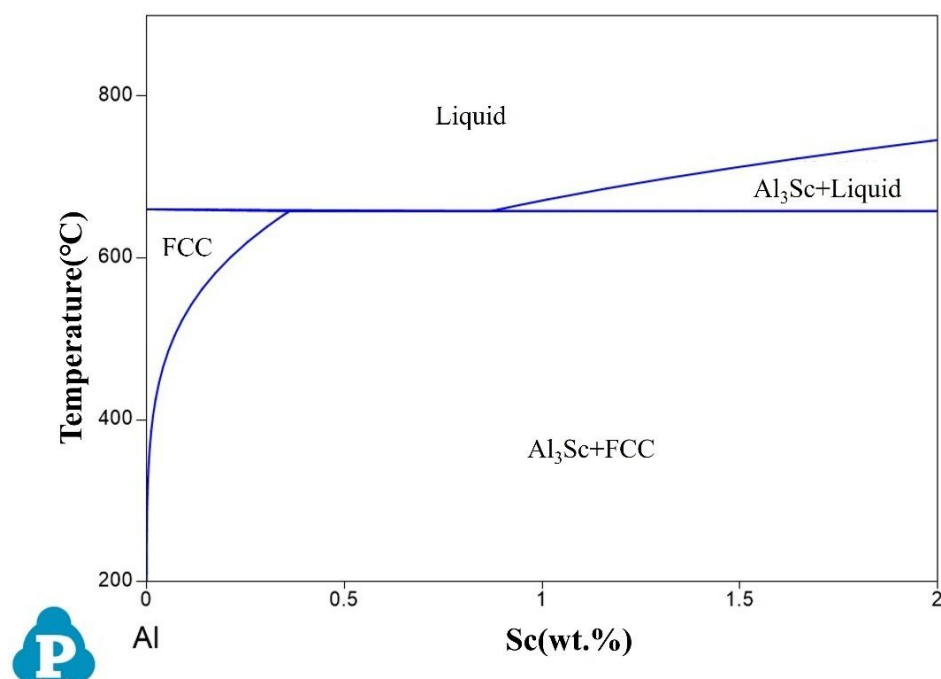


图 1-2 Al-Sc 二元相图

Zr 元素是一种常见改善铝合金耐热性能的合金元素。图 1-3 为利用 PANDAT® 软件得出的 Al-Zr 合金相图。当 Zr 含量在 0.28 wt.% 以上时，在合金凝固过程中，首先生成初生 Al_3Zr 相，当温度达到包晶反应温度时，剩余的液相会与 Al_3Zr 产生包晶反应 $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{L} \rightarrow \alpha\text{-Al}$ 。 $\alpha\text{-Al}$ 会以 Al_3Zr 作为形核核心达到细

化晶粒的目的。然而在合金凝固过程当中，由于包晶反应会使 α -Al 中 Zr 含量偏高，从而导致后期凝固中 α -Al 内 Zr 含量降低，使得 Zr 元素存在着微观偏析，造成 Zr 元素的分布不均匀的现象。

Sc/Zr 元素在铝合金之中都表现出高温下抗蠕变、热稳定合金的很大潜力。通过时效处理，过饱和的 Al-Sc 或 Al-Zr 固溶体析出纳米级的 Al_3Sc 或 Al_3Zr (L_{12} 结构) 析出相，与 α -Al 固溶体共格，在室温和高温下充当有效的强化剂。Tang 等^[51]通过激光粉末床制备一种平均晶粒尺寸 $3.51\ \mu\text{m}$ ，屈服强度 $547 \pm 3\ \text{MPa}$ 的 Al-Mn-Mg-Sc-Zr 合金，并通过 $300\ ^\circ\text{C}$ 时效处理，生成 L_{12} - $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 纳米析出相，使得合金屈服强度进一步提升到 $616 \pm 4\ \text{MPa}$ 。研究发现，当 Sc/Zr 元素共同添加时，由于 Zr 元素在 Al 基体中扩散速率远低于 Sc 元素原因，Sc 元素会包裹住 Zr 元素形成一种核-壳结构，使得其形成的 L_{12} - $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 相对于位错的钉扎效应更为显著^[52-53]。Sc、Zr 作为析出型改善合金室温强度以及耐热性能的元素体现出了巨大潜力，但是无论是 Sc 元素还是 Zr 元素，其在铝合金之中的固溶度分别只有 $1.26 \times 10^{-6}\ \text{wt.}\%$ ， $1.01 \times 10^{-5}\ \text{wt.}\%$ ，凭借其较低的元素固溶度，一方面保证了析出相在高温中的稳定性，另一方面又制约了 Sc/Zr 对于铝合金进一步的优化效果，使得 Sc、Zr 提升铝合金强度与耐热性能有限。

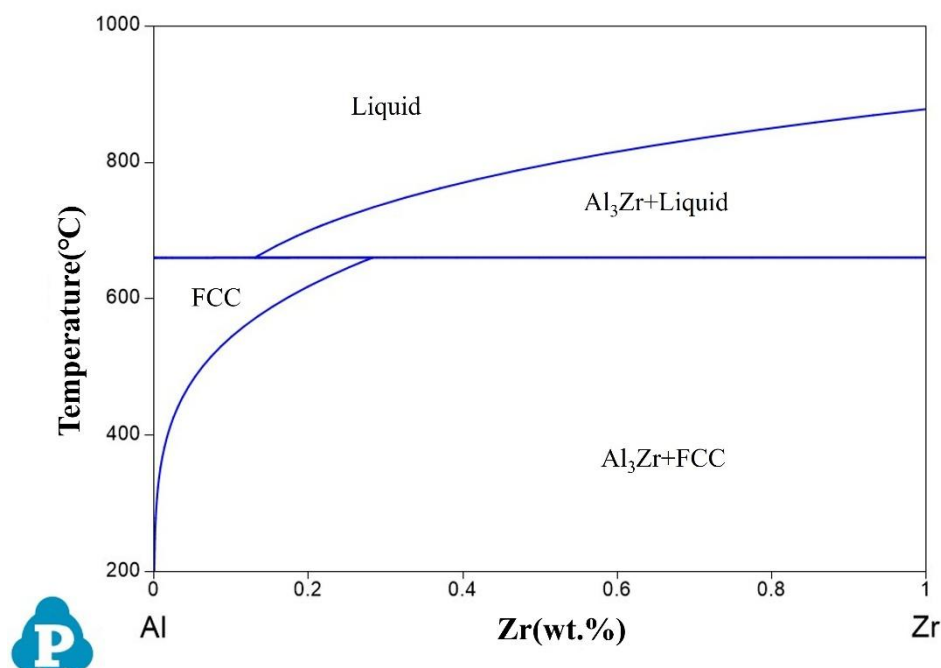


图 1-3 Al-Zr 二元相图

(3) 共晶相：基于加入高熔点的第二相来保证合金在高温下的稳定性的思路，通过固液反应直接生成的共晶相是设计耐热合金的思路之一，这类合金在高温条件下表现出色，适用于要求高强度和高温稳定性的工程应用。通过在铝合金之中添加过渡金属元素 (Transition Metals, TM)，并借助增材制造、粉末冶金等快速凝固加工技术，使其被视为最有潜力的高温轻质合金之一^[54]。通过在铝合金

之中添加低扩散速率、低固溶度的过渡金属元素（Fe、V、Cr 等）凭借快速凝固技术，在获得细小晶粒的同时，也得到了热稳定性极佳的 $AlxTMy$ 共晶相，形成“第二相强化”与“细晶强化”双重强化效果，使其具有优异的室温性能的同时，兼具了出色的高温稳定性。如 Al-Fe-V-Si 体系合金，通过快速凝固，其微观组织与第二相颗粒达到纳米级别，使其室温力学性能与耐热性能都有着出色的表现，在 300 °C 下抗拉强度能保持在 500 MPa 以上^[55]。常见的共晶型高强耐热铝合金有以下几种。Al-Si 系列：Al-Si 合金是一类常见的共晶型高强耐热铝合金。硅是常用的强化元素，会与铝形成共晶结构，提高合金的耐热性能。这类合金通常应用于高温环境，如汽车引擎部件。Al-Cu 系列：Al-Cu 合金也属于一类共晶型合金。铜的添加可以提高合金的强度，并在共晶结构中发挥作用。这类合金在航空航天领域和其他高强度要求的应用中得到使用。Al-Mg-Si 系列：Al-Mg-Si 合金是一种常见的铝合金，其中硅和镁的存在形成了共晶相。这种合金通常具有较高的强度和优良的耐热性能，适用于各种工程领域。Al-Ni 系列：Al-Ni 合金也是一类常见的共晶型合金。镍的添加可以提高合金的耐热性和强度。这种类型的合金常用于高温应用，如航空发动机零部件。Al-Fe 系列：Al-Fe 合金中铁的加入通常用于提高合金的强度和耐热性。这类合金可能在高温环境下表现出色，应用于一些要求高强度的工程领域。Al-RE 系列：RE（Rare Earth）元素与 Al 形成的共晶合金具有与 Al-Si 合金相媲美的铸造性能。常见的 Al-La、Al-Ce、Al-Y 等 Al-RE 共晶合金的共晶反应温度都在 640 °C，凭借共晶相直接从液相中反应得出，使得其具有优异的耐热性能。然而，此类利用共晶相强化的合金存在强度塑性不匹配问题，以 Al-Si 合金为例，由于 Si 相本身较脆，同时该相在 α -Al 基体中会导致应力集中，产生微裂纹，从而导致合金的延伸率较低^[56-57]。

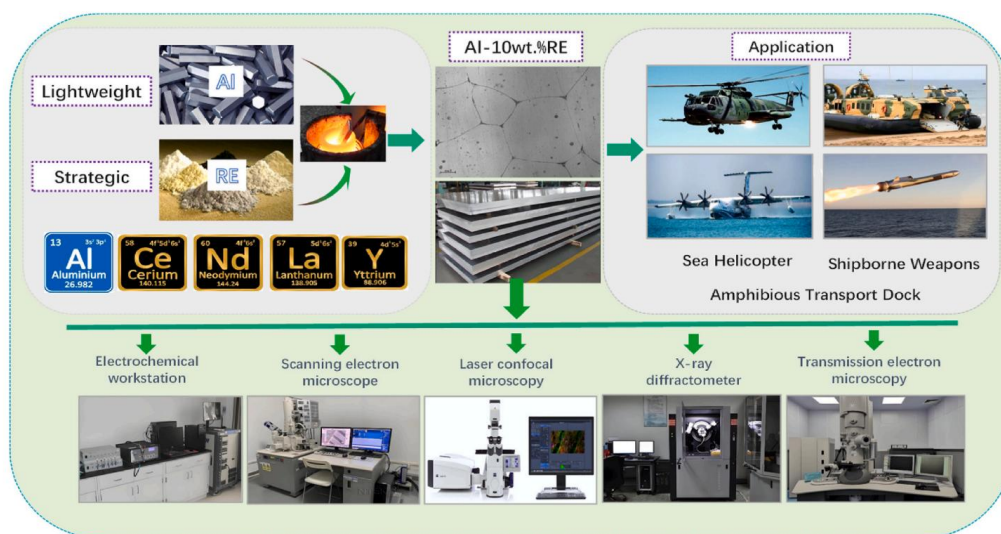


图 1-4 Al-RE 合金的应用^[58]

1.3 Al-Ce 合金

Al-RE 共晶合金的优异耐热性源于直接从液相中通过共晶反应直接析出的共晶相，而不是以时效等固态相变形式析出得到的第二相。共晶相具有高熔点、高硬度以及良好的组织热稳定性，同时共晶第二相大多分布在晶界处，从而提高了高温下晶界的稳定性^[59]。目前，常见 Al-RE 共晶合金主要集中在 Al-La、Al-Y、Al-Ce 等合金体系。其中，Ce 元素是常见的稀土元素，常常作为其它稀土元素的副产品，成本相对较低，有利于降低合金成本。Ce 元素是地壳中含量最高的稀土元素，约占稀土总量的 37.5%，并且价格低廉，因此受到人们的广泛关注。在 Al 中添加稀土元素 Ce 可以起到改善铝合金的微观组织、细化晶粒等作用。其主要表现在：一是通过与 Al 形成的 $Al_{11}Ce_3$ 共晶相或与铝合金内其它元素反应生成的如 AlCeSi 相等可以降低合金的干滑动摩擦系数，提高铝合金的耐磨性。二是通过和 Fe、Si 等元素形成各类金属间化合物降低合金在铝基体中的固溶度，提高合金电导率。

表 1-2 Ce 元素的基本性质

元素	原子序数	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (kg/cm ³)	原子质量	原子半径 (pm)
Ce	58	795	3443	6.77	140.12	181.8

凭借 Al-Ce 合金优异的高温稳定性、出色的铸造性能以及较低的成本，以美国橡树岭国家重点实验室为代表的诸多实验室自 2016 年以来对 Al-Ce 共晶合金展开了一系列研究^[60-63]。Sim^[63]等通过将 Al-12Ce 合金和 Al-12Ce-0.4Mg 合金完全熔化后浇注在热裂模具中，冷却完成之后脱模发现合金表面并未出现明显的裂痕，显示出了 Al-Ce 合金优异的铸造性能与流动性。

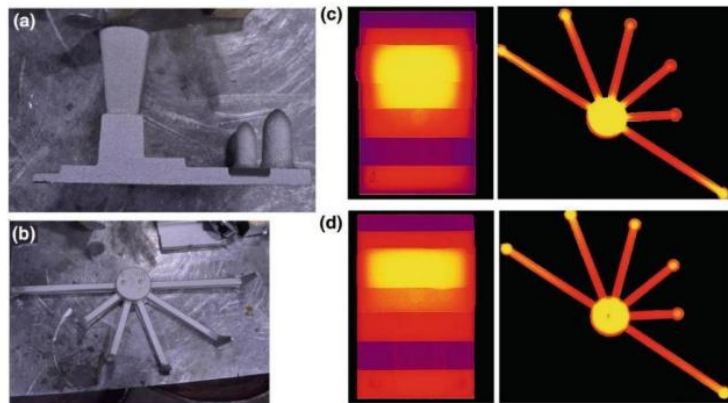


图 1-5 Al-Ce 合金铸造性能：(a),(b)用于评估铸造性能的阶梯状模具和热裂模具；(c),(d)Al-12Ce、Al-12Ce-0.4Mg 合金阶梯状模具和热裂模具的低能 X 射线彩色图^[63]

David Weiss^[64]等研究了 Ce 含量对二元 Al-Ce 铸造合金的力学性能影响。表

1-3 给出了常规铸造 Al-Ce 二元合金的室温力学性能, 合金的屈服强度与抗拉强度随着 Ce 含量的添加不断上升, 当 Ce 含量达到共晶点 (12 wt.%) 上下时, 材料强度达到最大值, 此时抗拉强度和屈服强度分别达到 163 MPa 和 58 MPa。延伸率伴随着 Ce 的添加, 逐渐降低, 但 Ce 含量从 8 wt.% 增加至 12 wt.% 时, 有所上升达到 13.5 %。当 Ce 含量超过 12 wt.% 时, 材料的强度与延伸率都呈现出下降的趋势, 这是因为, 此时 Ce 含量过高, 有着大量的初生 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相生成, 导致材料拉伸性能降低。

Czerwinski 等^[60]通过热压缩评估了 Al-Ce 二元亚共晶、共晶及过共晶合金的热稳定性, 研究结果表明 Al-Ce 合金 500 °C 热暴露 168 h 后能保留 80 % 至 90 % 的室温硬度, 而 Al-Si 合金在同样的条件下热暴露仅能保留 20 % 的硬度。早在一百多年前, 就已经有了将 Ce 元素作为主要组元合金元素添加于铝合金中, 但至今仍未得到广泛应用。通过对表 1-3 相关数据分析可知, 铝合金随着 Ce 元素含量的提升, 铝合金出现了强度塑性不匹配的现象。Ce 含量在 8-12 wt.% 时, 抗拉强度随着 Ce 元素含量的增加呈现正增长, 而延伸率在 Ce 元素含量为 10 wt.% 时, 仅有 8.0 %。当 Ce 元素含量高达 16 wt.% 时, 延伸率更是仅有 2.5 %。Sims 等^[65]对 Al-12Ce 和 Al-16Ce 的合金断口组织形貌进行扫描后发现 Al-12Ce 合金的断口形貌表现出典型的韧性断裂形貌, 而 Al-16Ce 合金的断口形貌表现出典型的韧性断裂和脆性断裂相结合的断裂形貌。在 Al-16Ce 合金中, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 初生相较为粗大且被共晶 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 板条包围, 尺寸较大的长条块状 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 初生相是导致 Al-16Ce 合金沿晶脆性断裂的主要原因。同时由于初生相周围的共晶基体的断裂为韧性断裂, 使得该合金保留了少量韧性。近年来, 以 Ce 元素作为主要合金元素的 Al-Ce 系合金已经有了大量的研究, 如 Al-Ce-Cu、Al-Ce-Si、Al-Ce-Fe、Al-Ce-Mn、Al-Ce-Ni 等系列 Al 基合金。但这些系列合金在普通凝固条件下始终无法实现合金性能的突破。主要原因在与含 Ce 化合物的组织形貌以及分布不均匀, 同时强化相的体积分数始终达不到预期, 从而导致其对于 $\alpha\text{-Al}$ 基体的强化效果很难达到预期效果。

表 1-3 Al-Ce 二元合金的室温力学性能^[64]

合金	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)
Al-16Ce	144	68	2.5
Al-12Ce	163	58	13.5
Al-10Ce	152	50	8.0
Al-8Ce	148	40	19.0
Al-6Ce	103	30	25.0

Al-Ce 合金是一种依赖共晶强化的耐热铝合金, 其优异的耐热性能主要归于

Ce 在铝中的低扩散系数($5.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, 500°C)并且其与铝共晶生成的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相具有良好的高温稳定性。此外, Ce 在铝中的元素固溶度极低, 600°C 下, Ce 在铝中的固溶度仅有 0.02 wt.%, 根据上文合金电导率与强度之间的矛盾可知, 影响铝合金电导率最主要的因素为溶质原子。因此, Al-Ce 合金在保证铝合金耐高温性能的同时, 能够尽可能得减小对于合金导电性能的牺牲, 在高导耐热铝合金的开发上具有巨大的潜力, 有望发展成为新一代高强高导耐热铝导体材料。

然而无论是铸造合金还是增材制造合金, Al-Ce 合金都存在着强度与塑性不匹配的窘境。Plotkowski 等^[66]利用激光粉末床制备了 Al-10Ce-8Mn 合金, 室温状态下其极限强度达到了 $268 \pm 15 \text{ MPa}$, 而延伸率仅有 $1.14\% \pm 0.83$ 。Nam^[67]运用定向能量沉积技术制备的 Al-Ce-Mg 三元合金极限强度达到 400 MPa 以上, 而延伸率只有 4%。这种性能限制本质上源于合金元素(如 Mg、Cu、Mn)倾向于与 Ce 和 Al 形成三元金属间化合物。这类金属间相通常具有低对称性的复杂晶体结构, 且在凝固过程中易发生粗化, 最终形成对延展性尤为不利的微观结构特征。

1.4 本文研究内容

Al-Ce 合金的凝固温度区间狭窄、熔体流动性好, 使其具有优异的铸造性能。并且, 作为一种依靠共晶强化的铝合金, 合金中高体积分数的耐热共晶相使其在耐热材料中也有着出色的表现。综上, 为解决铝合金在高温工作环境中合金软化导致力学性能下降的问题, 实现耐热铝合金在高压输电等领域的应用。本文基于热力学计算, 以 Al-Ce 共晶合金作为研究对象, 通过添加 Sc、Zr 元素, 以多元多尺度调节方式, 实现在 Al-Ce 合金强度与塑性的协同提升的同时, 保证合金的导电性能。在此基础之上, 揭示 Sc、Zr 含量对于 Al-Ce 共晶合金微观组织与综合力学性能的影响, 揭示其时效析出动力学以及强韧化机制, 具体研究内容如下:

(1)合金成分的热力学理论设计。通过热力学计算得到合金的相组成、相分数、固溶度以及凝固行为, 筛选出凝固温度区间小(热裂倾向小)、相体积分数的目标合金成分。

(2)Sc、Zr 含量对于微观组织及综合性能的影响。通过热力学计算设计并制备出不同 Sc、Zr 添加量的 Al-Ce 合金, 通过微观组织观察、合金力学性能测试等, 揭示 Sc、Zr 添加量对于 Al-Ce 共晶合金的影响。

(3)Sc、Zr 元素的时效析出动力学。利用等时加等温双时效实验, 结合机器学习, 揭示出时效过程中 Sc、Zr 元素强化 Al-Ce 合金的机制并建立出温度-时间-强化的时效动力学模型。

(4)多组元合金的强韧化机制。通过原位同步 X 射线衍射结合微观组织分析, 揭示“共晶相+析出相”的多元强韧化机制。

第2章 材料制备与表征

2.1 研究方案及技术路线

本文研究思路及技术路线如下。首先通过热力学计算软件对合金成分进行理论分析，确定合金成分范围。通过铸造实验获得所需成分铸锭，利用硬度检测、拉伸实验、电导率测试探究 Sc/Zr 元素对于 Al-Ce 合金综合性能的影响。采用金相显微镜、扫描电子显微镜、透射电镜来表征合金微观组织，研究 Al-Ce 合金在添加不同含量 Sc/Zr 元素下的微观组织演变规律，并且通过同步辐射原位实验揭示合金强韧化机理。

2.2 合金成分设计

良好的铸造性能是制备高品质铸锭的基础，同时也保证了后续的塑性加工性。共晶合金由于凝固温度区间窄，流动性好，填充铸型的能力强因此具有良好的铸造性能。Al-Ce-Sc/Zr 中 $Al_{11}Ce_3$ 共晶相及 $L_{12}-Al_3(Sc,Zr)$ 相含量反映出合金综合性能的变化，对于合金设计具有重要的理论指导意义。

合金理论计算采用热力学计算软件 PANDAT®，PANDAT®软件能够计算多组元状态下合金的相图，包括固液相线温度，共晶点，相变转换等。通过 PANDAT®软件调节合金中各组元的含量，可以实现对合金性能的理论优化和调控。本文利用 PANDAT®软件高通量模块（High throughput Calculation, HTC）结合软件 PanAl 数据库，选取 Al、Ce、Sc、Zr 合金元素，计算出 Ce、Sc、Zr 添加量下，Ce/Zr、Ce/Sc、Sc/Zr 元素在不同含量下，合金凝固热裂敏感性能，相含量变化以及元素固溶度变化趋势等，拟定成分范围。通过 PANDAT®凝固模块，得出 Al-Ce-xSc-yZr 的伪二元相图，建立元素固溶度与温度变化的关系，模拟合金凝固行为及相变转换条件。

2.3 铸造合金制备

本文合金样品是由高纯铝锭（纯度 99.99 %）、Al-20wt.%Ce、Al-5wt.%Zr、Al-2wt.%Sc 中间合金通过熔炼浇注得到。制备基本流程包括：熔炼、扒渣、搅拌、除气、浇注。具体工艺如下：

(1) 熔炼：通过理论成分设计得到所需目标成分合金，并按比例称量中间合金，并且通过砂纸将中间合金表面氧化皮去除，并用酒精冲洗后充分烘干。首先将石墨坩埚放入井式电阻炉并升温至 780 °C 后，将高纯铝放入坩埚中保温并至熔化。依次将 Al-20Ce、Al-5Zr、Al-2Sc 中间合金放入坩埚之中保温熔化。

(2) 扒渣搅拌：待合金完全熔化之后，使用 60 °C 充分烘干的石磨棒扒取熔体表面浮渣，并且充分搅拌熔池使合金成分均匀化。

(3) 除气：在实际生产铸造过程之中，金属中的气体和夹杂物会影响材料的均匀性，并且在气孔处容易产生应力集中造成合金力学性能下降^[68]。铝合金内气体以氢气为主，易形成气孔及浮渣，本文通过将温度降低至 730 °C，使熔体具有一定流动性的同时，又可以将气渣分离，保温 10 min 并通入高纯氩气，减少铸造件气孔的产生。

(4) 浇注：熔体在 730 °C 下充分除气之后，使用石磨棒将熔池内浮渣去除，将熔体浇注进 60 °C 恒温干燥 2 h 后的石墨模具中(35 mm×65 mm×20 mm)，待凝固成形之后放入水中快速冷却。

2.4 微观组织表征

本文利用光学显微镜 (Optical microscope, OM, Olympus), 扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM, JEOL 7600F), 偏光显微镜 (Polarizing microscope, Zeiss AX10), 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM, FEI Talos F200X, USA) 以及同步 X 射线衍射 (Synchrotron X-ray diffraction, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai, China) 分析合金的微观组织。

(1) 金相观察

采用机械磨抛加电解抛光的方法制备用作金相观察的样品。具体操作如下：通过电火花线切割机切取铸锭样品，依次使用：400 目、800 目、1000 目、1200 目、1500 目、2000 目、2500 目砂纸对样品进行初步研磨后使用粒度为 1.5、0.5 μm 的金刚石悬浮液机械抛光。电解抛光使用的抛光液为 5 % 高氯酸酒精溶液 (5 vol.% 高氯酸，95 vol.% 酒精)，采用恒压电解，电压设定为 24 V，抛光时间为 7 s。

电解抛光样品能够清晰的观察到铝合金微观形貌，但是难以显示出其合金晶粒组织形貌。为了统计合金晶粒尺寸大小以及形貌，采用对电解抛光样品进行阳极覆膜处理。阳极覆膜利用铝合金组织取向不同，形成不同层厚的氧化铝薄膜，通过偏光显微镜观察可得到不同颜色的晶粒。阳极覆膜利用合金作为阳极，不锈钢为阴极，阳极覆膜溶液为 5 % HBF 酒精溶液，恒压控制，24 V，时间 50 s。

(2) 电子背散射衍射分析

电子背散射衍射 (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) 技术在金属材料晶粒尺寸统计^[69]、亚结构分析^[70]、应变分析^[71]、织构分析^[72]以及物相鉴定^[73]方面有着重要的应用。EBSD 制备过程中带入的残余应力会直接关系分析结果的质量以及可靠性。本工作 EBSD 样品制备采用自动磨抛加振动抛光方法，首先通过电火花线切割设备切割出用于观察的样品，经过镶嵌后使用自动磨抛机

(BUEHLER, AutoMet 250) 将样品表面磨抛至镜面效果且无划痕后, 振动抛光 240 min 消除样品表面残余应力。

2.5 导电率与力学性能测试

(1) 拉伸实验

通过拉伸实验得出合金抗拉强度, 延伸率以及屈服强度来对合金强韧性进行定量分析, 拉伸实验采用电子万能试验机 (Instron 8890)。拉伸样品的尺寸如图 2-1 所示, 拉伸速度采用 0.5 mm/min, 为了提高数据的准确性, 每个成分都采用三个试样求取平均值。

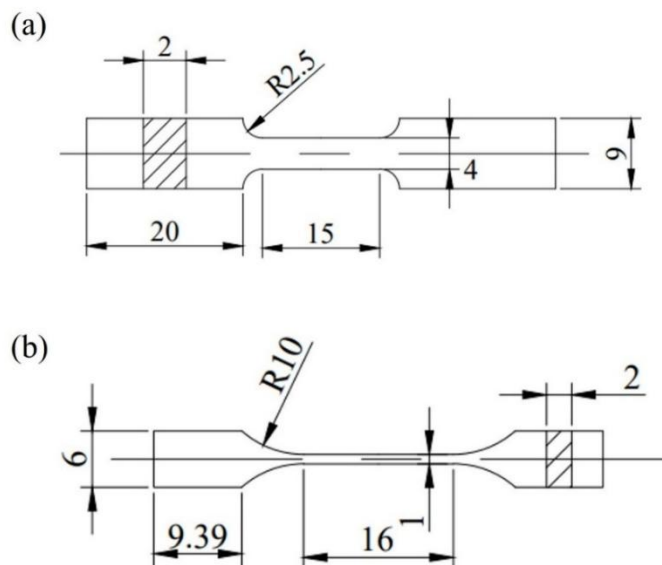


图 2-1 室温拉伸与同步辐射原为拉伸尺寸示意图: (a)室温拉伸; (b)原位拉伸

(2) 显微硬度

用于硬度测试的样品, 尺寸为 20 mm×15 mm×10 mm。通过手动磨抛加机械抛光的方式使表面达到镜面效果且无划痕。硬度测试通过维氏硬度计 (SmartVicker 1000Z), 采用金刚石压头压入, 载荷使用 300 g, 保载时间为 15 s。每个样品选取不同区域测量十个点, 求取平均值, 以减少实验误差。

(3) 电导率测试

溶质原子、空位、位错、晶界等都会对合金内传导电子发生不同程度的散射导致合金电阻的增加, 其中合金溶质原子对于合金电导率影响最为明显。因此, 合金电导率能够一定的反映出合金中溶质原子的固溶度。本文用于合金电导率测试的样品尺寸为 20 mm×15 mm×10 mm, 经过表面磨抛后, 使用 FD-102 涡流电导率测试仪, 将测试仪探头置于样品表面, 待示数稳定后记录数值, 每个样品测量五次取平均值。

2.6 合金时效动力学

Sc、Zr 元素能够和铝生成有序的纳米级 L_{12} - Al_3Sc 、 Al_3Zr 相，其能够很好的对合金起到位错的钉扎效应，以提高合金的耐热性以及力学性能。热处理是 Al-Ce 合金中 Sc/Zr 元素析出形成纳米强化相的关键因素，不同温度以及时间下，合金析出相的数量以及尺寸都有着不同，从而导致合金力学性能的差异。为了确定 Sc、Zr 元素在 Al-Ce 合金中的时效析出行为，确定合金热处理正确的温度及时间。采用“等时”加“等温”双时效实验与机器学习相结合的方法，构建出合金时效析出动力学模型。具体操作如下，将样品表面抛光之后，在 150 °C-500 °C 温度范围内，每隔 25 °C，1 h 等温处理，水冷，通过记录合金硬度以及电导率的变化探究温度对于 Sc/Zr 元素时效析出能力的影响。并通过等时处理确定等温时效处理温度，每隔一定时间，对样品进行硬度与电导率测试。

2.7 原位同步辐射分析

原位同步辐射 X 射线衍射是一种研究合金的变形行为和材料微观结构变化的一种有效手段。利用该技术，可以建立应力、温度与微观结构演变的关系，揭示凝固组织演变、合金相变以及塑性变形等物理本质^[74-75]。同步辐射原位拉伸实验在上海同步辐射光源（Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF）的 BL14B1 光束线上进行。仪器校准采用 LaB_6 粉末标定，通过校准后，可以得到本实验中 X 射线的能量、波长以及样品到面探测器的位置。同步辐射光束参数如下：光束能量为 18 KeV，波长 $\lambda = 0.6887 \text{ \AA}$ ，光斑大小为 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ，其工作原理如图 2-1。

(1) 原位力学拉伸

同步辐射原位拉伸实验通过高能 X 射线光束穿透样品，并且通过探测器反映出样品衍射信息的 Debye-Scherrer 环。在衍射环中轴向与样品拉伸方向一致，通过衍射关系可以得知，在轴向方向（Axial direction）的衍射信号是由那些晶面平行于加载方向的晶粒族产生的，反之，垂直方向的衍射信号是由那些垂直于加载方向（Vertical direction）的晶粒族产生的。原位拉伸采用 0.2 mm/min 的拉伸速率。在原位拉伸过程之中，通过记录不同应变下的衍射图谱从而获得应变与微结构变化的对应关系。

通过晶格应变分析来研究合金强化和变形机理。具体做法如下：通过 Fit2D 软件对衍射图 Debye-Scherrer 环 -5° 到 $+5^\circ$ ， 85° 到 95° 的方位角范围进行积分得到 XRD 图。图谱中每一个峰环都对应着不同的晶面，根据布拉格方程，当入射波长一定时，衍射峰的偏移反映了晶面间距的变化，衍射峰左移表示晶面间距变大，右移则表示晶面间距变小。晶面间距的变化可以用晶格应变（Lattice strain）来表示^[76-77]。衍射峰向左偏移，晶格应变为正，晶面受拉应力；衍射峰右移，晶格应

变为负，晶面受压应力，并且通过晶格应变可以计算出在拉伸过程之中各个晶面应力承载情况。晶格应变和晶面应力承载如公式 2-1、2-2 所示：

$$\varepsilon_{hkl}^i = (d_{hkl}^i - d_{hkl}^0) / d_{hkl}^0 \quad (2-1)$$

$$\sigma_{hkl}^i = E_{hkl} \times \varepsilon_{hkl}^i \quad (2-2)$$

其中 d_{hkl}^0 , d_{hkl}^i 是变形之前和在受到应力之后(hkl)晶面的晶面间距， ε_{hkl}^i 是晶格应变。 σ_{hkl}^i 是(hkl)晶面所承载的应力大小， E_{hkl} 为(hkl)晶面的弹性模量。

在拉伸过程之中，除了衍射峰的偏移还伴随着变形导致的衍射峰宽化，其程度可以用半高宽（full width at half-maximum, FWHM）来表示。衍射峰的宽化是由仪器结构与微结构共同造成的，其中通过标准 LaB₆ 粉末样品对仪器展宽进行校准后，将其从总展宽中扣除。剩余的微结构展宽来源于微应变展宽（如位错缺陷引起的应变）和晶畴尺寸展宽（由相干散射体积减小导致）。对于铸态 Al-Ce 样品，利用 Voigt 函数法对 Al (111) 衍射峰进行分析，计算了微应变和晶畴尺寸，并通过以下公式进一步确定位错密度^[78]：

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}}{b} \frac{\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{D} \quad (2-3)$$

其中 ρ 和 b 分别为位错密度和伯氏矢量。

(2) 原位二维凝固

原位二维凝固实验是在上海光源的 BL16U2 线站进行的，示意图如图 2-2 所示。利用电火花线切割机切下 10 mm×15 mm×1 mm 的片状样品，再使用 800 目砂纸将薄片磨至 200 μm。通过将样品夹在两片 Al₂O₃ 陶瓷片之间，并且使用硅溶胶和氧化铝的混合溶液密封。运用加热装置将样品加热至 780 °C 保温 6 min 后将样品完全熔化，随后以 0.5 °C/s 的速度降温，每秒采集五张图片。通过 Image-Pro Plus 软件，以采集的第一张图片作为背底照片得到样品在凝固过程的图片。

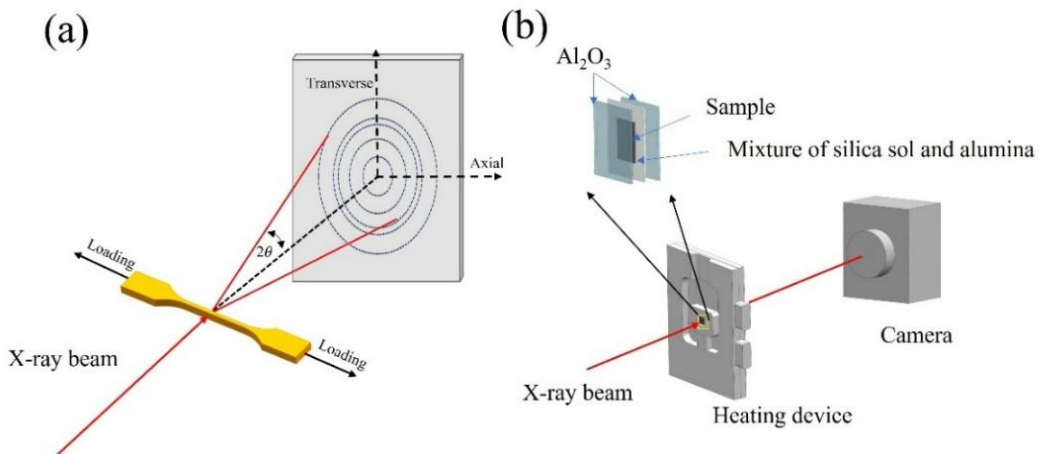


图 2-2 同步辐射原位实验示意图：(a)原位拉伸原理示意图；(b)原位凝固示意图

第3章 合金设计与制备

热力学计算软件采用商用热力学计算软件 PANDAT®, PANDAT®采用 CALPHAD 方法来同时描述一个体系中独立测量的相图和热力学性质,更重要的是,基于已知低组元体系热力学描述,采用外推法可以得到高组元体系的热力学描述,从而可以计算未知的多元体系相图和热力学性质。在一个多元体系中,通过找出该体系中所有二元系中每个相的吉布斯自由能,每一个二元体系的吉布斯自由能必须自洽,且相互兼容。一个三元体系是由三个二元体系组成,其热力学描述可以利用三个二元体系,通过几何模型, Muggianu 模型,来初步获得。在有些情况下,这样得到的三元体系热力学数据库可以很好地描述该体系的热力学行为;但大多数情况下,必须考虑三元交互作用参数;如果三元体系中出现新相,那么必须建立合适的热力学模型来描述新的三元相,并依据三元体系的实验信息优化模型参数。一个 n 元合金体系包含 C_n^2 个二元体系,一个多元体系包含子系统体系数量可由下式计算:

$$C_n^i = \frac{n!}{i!(n-i)!} \quad (3-1)$$

对于一个有序金属间化合物用多种亚点阵模型描述,如化合物能量模型和键能模型。在这些模型中,吉布斯自由能表达为对应亚点阵原子(团)的成分和温度的函数。一个用双亚点阵化合物能量模型描述的二元金属间化合物, $(A, B)_p:(A, B)_q$, 其吉布斯自由能方程表达为:

$$\begin{aligned} G_m^\emptyset = & \sum_{i=A, B} \sum_{j=A, B} y_i^I y_j^{II} G_{i,j}^\emptyset + RT \left(\frac{p}{p+q} \sum_{i=A, B} y_i^I \ln y_i^I + \right. \\ & \left. \frac{p}{p+q} \sum_{i=A, B} y_i^{II} \ln y_i^{II} \right) + \sum_{j=A, B} y_A^I y_B^I y_j^{II} \sum_v (y_A^I - y_B^I)^v L_{A, B:j}^v + \\ & \sum_{i=A, B} y_A^I y_B^I y_j^{II} \sum_v (y_A^{II} - y_B^{II})^v L_{i, A, B}^v + y_A^I y_B^I y_A^{II} y_B^{II} L_{A, B:A, B} \end{aligned} \quad (3-2)$$

其中, y_i^I 和 y_i^{II} 分别代表组元 i 在第一、第二个亚点阵的浓度。等式右边的第一项表示由稳定化合物及亚稳化合物: $A, A_p B_q, B_p A_q$ 和 B 机械混合构成的参考态。 $G_{i,j}^\emptyset$ 是具有结构的定化学计量比化合物 $i_p j_q$ 的自由能。

3.1 合金设计

本文利用 PANDAT®热力学计算软件 PanAl 数据库,凝固过程采用 Scheil 模型模拟计算,固相下合金热力学信息采用 Lever 模型。以 Al-Ce 合金作为研究的

基体材料，得出 Al-Ce-Sc/Zr 的伪二元相图。并通过相图模块，分析了材料在不同条件下元素固溶度变化、相含量以及凝固过程，从而评估材料的强化能力。为了深入了解成分变化对于合金材料的加工性能与强化能力的影响，本文进一步通过高通量计算功能，得出了材料在规定成分范围下的合金体积分数、热裂敏感性、固液相线温度随成分添加量的变化规律。

合金在凝固过程之中由于不同区间温度梯度或收缩速率不同等因素而产生应力，使得材料在凝固后生成热裂纹，降低合金力学性能，因而合金的热裂敏感性是判断一种合金铸造性能的一个重要指标。通过观察合金的凝固行为，Kou[79]通过计算温度与 $f_s^{0.5}$ 凝固曲线的斜率绝对值即 $|dT/d(f_s^{0.5})|$ （其中 T 为温度， f_s 为固体分数），来作为预测裂纹敏感性的标准。 f_s 可以通过等式 3-3 来计算：

$$f_s = 1 - \left(\frac{T_M - T}{T_M - T_L} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (3-3)$$

其中 T 为熔体温度， k 为溶质分配系数， T_M 为合金的熔点， T_L 为液相线温度。 $|dT/d(f_s^{0.5})|$ 指标的计算公式可由 Scheil 方程推导得到：

$$\left| \frac{dT}{d(f_s^{0.5})} \right| = \frac{2(1-k)(T_M - T)\sqrt{1-f_s}}{f_s} \quad (3-4)$$

本文基于式 3-3、3-4 直接计算出结果，得出在凝固过程之中合金热裂敏感因子（Crack Suspect Index, CSI）随元素添加量的关系。

3.2 Sc/Zr 含量对于合金热力学性质的影响

本文通过热力学计算软件 PANDAT®高通量计算模块，采用非平衡凝固模型，设定 Ce 含量变化在 0-10 wt.%，步长 20；Sc、Zr 含量变化在 0-1 wt.%，步长设定为 100。如图 3-1 所示，可以看出 Al-Ce 合金之中，较低含量的 Ce (<0.5 wt.%) 使得合金热裂倾向剧增，Sc、Zr 的添加对于 CSI 并无明显的影响，其数值保持在一个较低的水平。

合金凝固过程中的固液相线温差大小也是判定合金在凝固过程中热裂倾向的因素之一，较宽的凝固区间使得合金内不同区域的冷却速率可能不同，这会在材料内部产生不均匀的收缩，从而引起应力集中和热裂。并且较大的凝固区间，使得合金内固-液相共存，阻碍了金属的流动，降低合金的加工性能。从图例中可以看出 Zr/Ce、Sc/Ce 含量对于温差影响的范围分别在 50 °C-300 °C、20 °C-100 °C 之间。Sc、Ce、Zr 元素的添加都使得合金凝固温差的范围增大。对于固定成分下的 Sc、Zr 元素，Ce 的添加使得合金凝固温差加大，其变化范围均小于 100 °C，当 Sc 含量低于 0.5 wt.% 时，Ce 的添加对于合金凝固温差影响较低。当 Ce 含量一定时，Zr 元素的添加使得合金凝固范围变化在 50 °C-300 °C，然而 Sc 的添加对于合金温差影响小于 50 °C（见图(c),(d)）。由此可见，在 Al-Ce 合金固液温差受 Zr 的添加量影响最大，较高含量的 Zr 元素会导致合金的固液相线温差增大。

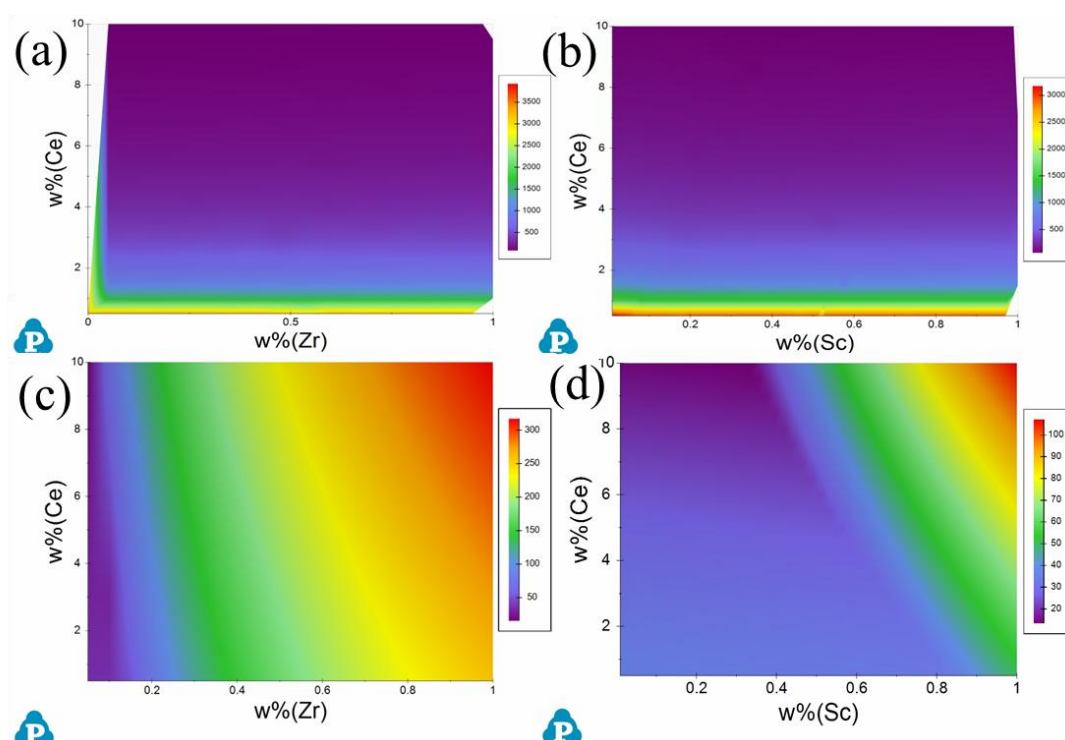


图 3-1 Al-Ce-Zr/Sc 合金热裂敏感因子及固液温差随成分的变化：(a),(b)Ce-Zr/Sc 含量变化对于合金热裂敏感因子的影响；(c),(d)Ce-Zr/Sc 含量变化对于合金固液相线温差的影响；

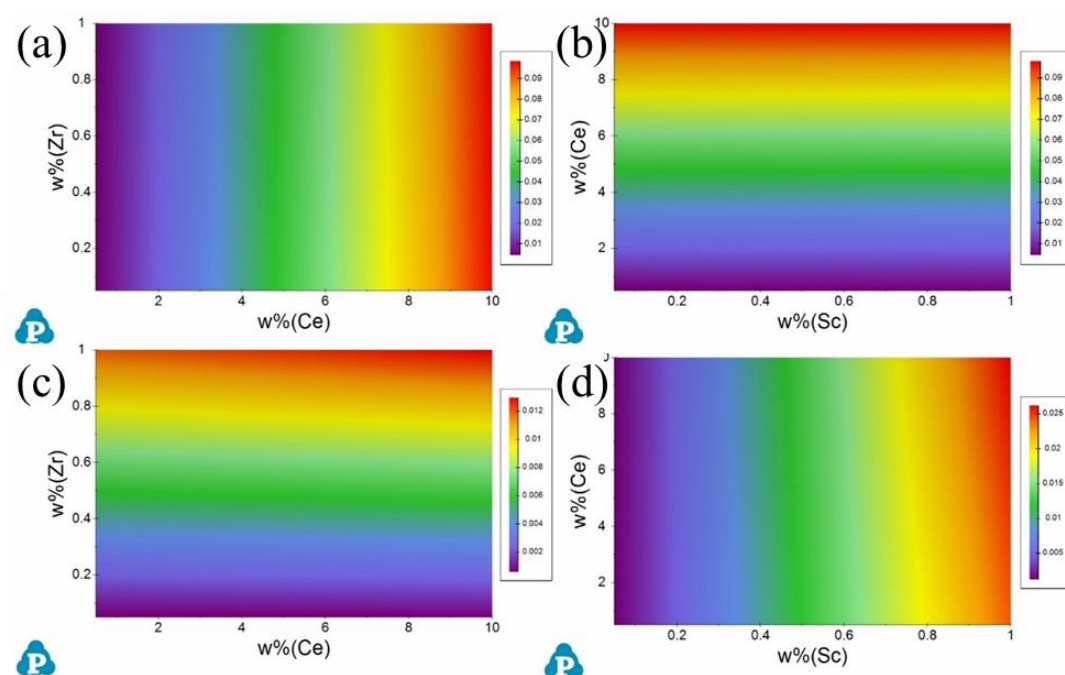


图 3-2 Ce/Zr、Ce/Sc 含量对于相体积分数的影响：(a),(b)Ce-Zr/Sc 含量变化对于 Al₁₁Ce₃ 相体积分数的影响；(c)Ce-Zr 含量对于 Al₃Zr 相体积分数的影响；(d)Ce-Sc 含量对于 Al₃Sc 相体积分数的影响（T=100 °C）

图 3-2 为通过 Lever 模型计算 100 °C 下 Ce/Zr、Ce/Sc 含量变化对于合金中各相体积分数的影响。作为 Al-Ce 合金之中的共晶强化相， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 含量的增加有利于提升合金的力学性能以及耐高温特性。共晶相的含量随 Ce 的添加不断增多，然而 Sc、Zr 的添加并未能增加 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相的含量。 Al_3Zr 、 Al_3Sc 相体积分随含量的变化相似，伴随着 Sc、Zr 含量的增加，其相体积分也在逐渐增大。

铝合金之中元素固溶度的大小体现出材料在时效热处理后的时效硬化能力以及合金的耐高温性能。图 3-3 是利用 PANDAT® 软件高通量计算模块得出的不同 Ce/Zr、Ce/Sc 含量下 Al-Ce 合金中 Ce、Zr、Sc 元素固溶度变化规律，计算固溶度的温度设定为 100 °C。从图例中可以看出，Sc、Zr、Ce 元素的变化对于合金元素固溶度的影响结果较低，这三种元素在 100 °C 下，都保持着一个极低的固溶度。

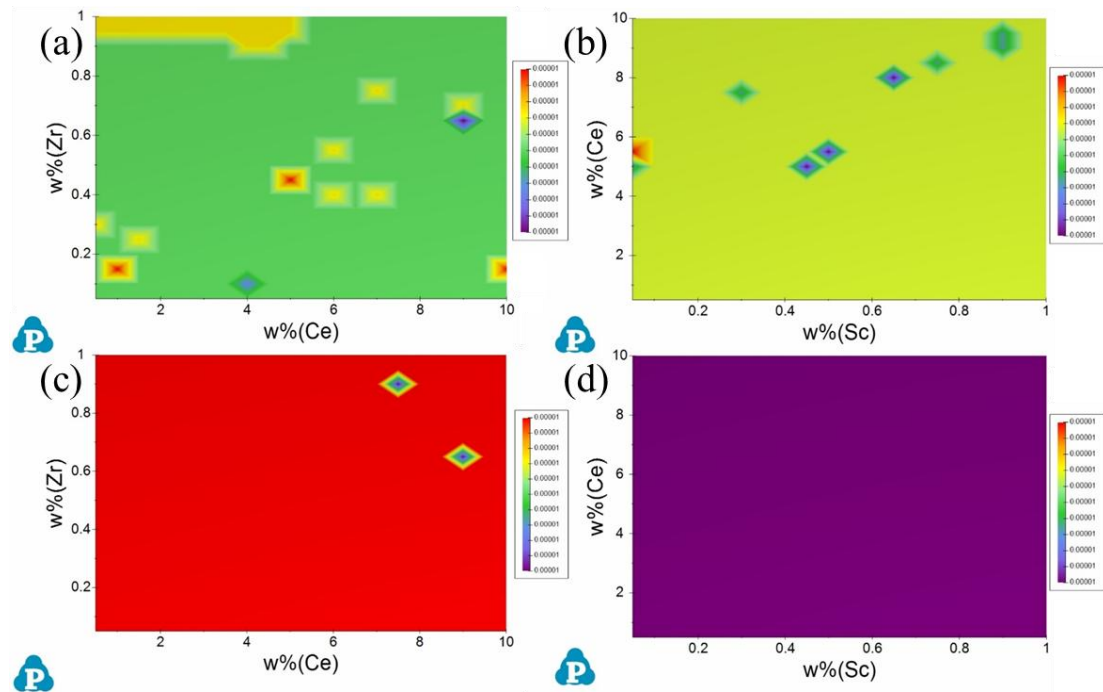


图 3-3 Ce/Zr、Ce/Sc 含量对于元素固溶度的影响：(a),(b)Ce-Zr/Sc 含量变化对于 Ce 在铝中固溶度的影响；(c)Ce-Zr 含量对于 Zr 在铝中固溶度的影响；(d)Ce-Sc 含量对于 Sc 在铝中固溶度的影响（T=100 °C）

本文利用上述热力学高通量计算结果，在保持合金低 CSI 以及较窄的凝固区间下，Ce 的含量应不高于 5 wt.%。通过相体积分以及元素固溶度的计算，低含量的 Ce 元素难以形成足够的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相，无法保证合金的强度以及耐热性能。综上，本文后续实验 Ce 含量确定为 5 wt.%，以 Sc、Zr 含量在 0-1 wt.% 变化范围下，设定成分梯度，探究 Sc、Zr 含量对于 Al-Ce 合金的微观组织以及力学性能的影响。

如图所示为 Al-5Ce-Zr 三元合金的伪二元相图，Al-5Ce-Zr 三元体系中，主要包含 FCC (α -Al)、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 、 Al_3Zr 相。伴随着 Zr 含量增加，合金材料的理论

熔点不断增加。从图中可以看出，初生 Al_3Zr 相在 $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的实验温度范围内（分别为铸造过程中的浇注温度和熔化温度）具有较高的偏析倾向，尤其是当 Zr 含量达到 $0.2\text{ wt.}\%$ 时，首先从熔体中分离出初生的 Al_3Zr 晶体，然后当 Zr 含量达到 $0.2\text{ wt.}\%$ 时，再发生 $\text{Liquid}+\text{Al}_3\text{Zr}\rightarrow\text{FCC-}\alpha\text{-Al}+\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的反应。Ohashi^[80]和 Hori^[81]表明，当 Zr 的添加量小于 $0.099\text{--}0.198\text{ wt.}\%$ 时，Al-Zr 合金即使以 $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 的相对较慢的凝固速率凝固，也很难形成初生 Al_3Zr 相。因此，Zr 含量应设置为最低 $0.2\text{ wt.}\%$ ，以保证异质成核的初生 Al_3Zr 密度高。较高含量的 Zr 元素可能会导致合金材料的宏观偏析，为了探究 Zr 元素对于 Al-Ce 合金的影响机制，在这项工作中设计了四种合金，其理论成分如表 2-1 所示。

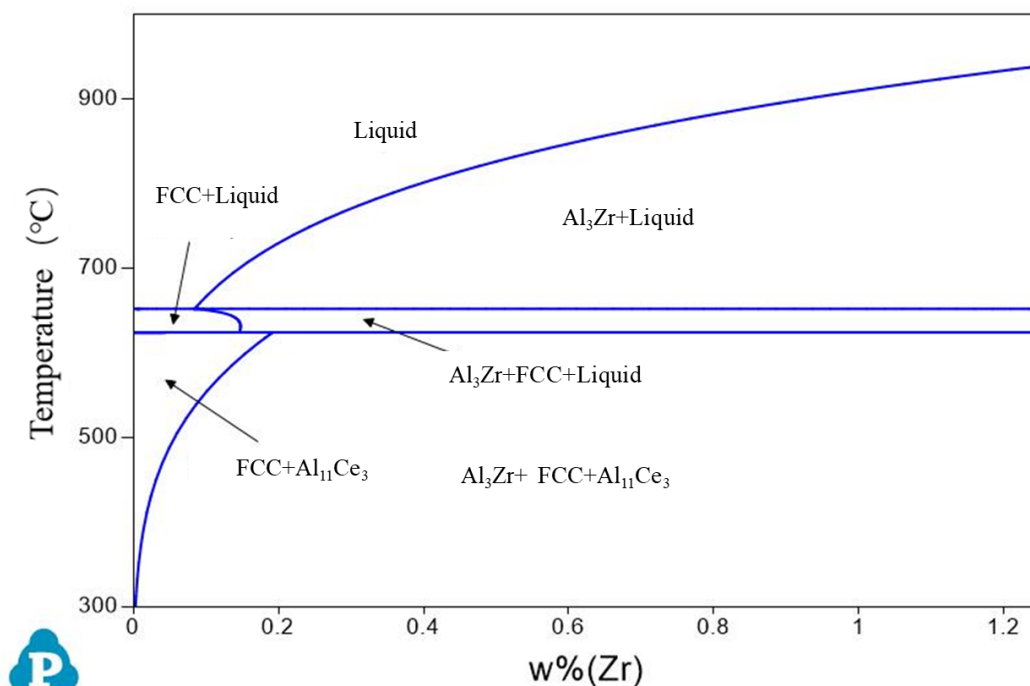


图 3-4 Al-5Ce-xZr 伪二元相图

在 Al-5Ce-Sc 三元体系中，主要包含 FCC ($\alpha\text{-Al}$)、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 、 Al_3Sc 相。随着 Sc 含量的增加，各相析出的顺序也随之改变。当 Sc 含量低于 $0.2\text{ wt.}\%$ 时， Al_3Sc 相并未直接从液相中生成，待完全凝固后通过 $\text{FCC}+\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\rightarrow\text{Al}_3\text{Sc}$ 反应生成。当合金中 Sc 的添加量大于 $0.6\text{ wt.}\%$ 时，合金理论熔点与凝固温差随着 Sc 添加量的增大而增大。较低含量的 Sc 元素难以提供足够的 Al_3Sc 强化相，而较高含量的 Sc 元素也会导致合金的铸造性能降低与热裂倾向提升。因此，为了探究 Sc 含量对于 Al-5Ce 合金的影响，设计出四种不同 Sc 的添加量，其理论成分如表 2-1 所示。

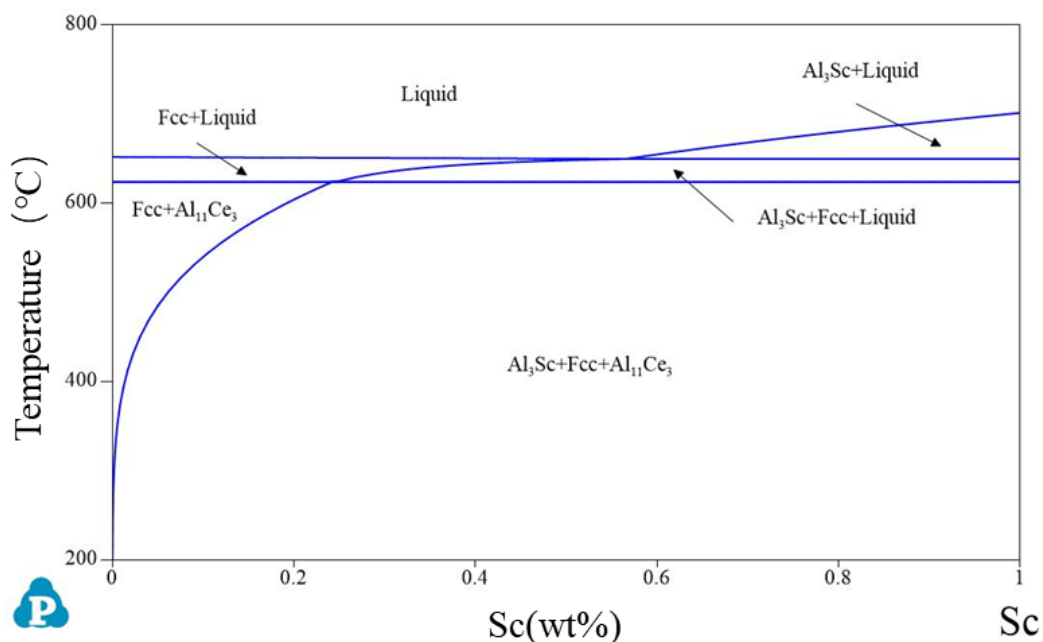


图 3-5 Al-5Ce-xSc 伪二元相图

表 3-1 Al-Ce 合金设计成分

序号	Al	Ce	Zr	Sc
Alloy1	Bal.	5	0	-
Alloy2	Bal.	5	0.25	-
Alloy3	Bal.	5	0.5	-
Alloy4	Bal.	5	1	-
Alloy5	Bal.	5	-	0.1
Alloy6	Bal.	5	-	0.3
Alloy7	Bal.	5	-	0.5
Alloy8	Bal.	5	-	1
Alloy9	Bal.	5	0.3	0.6

为了更加清晰的了解不同 Sc、Zr 含量下合金的凝固行为以及元素固溶度的变化。通过 PANDAT®软件点计算得出的不同 Zr 添加量下，Zr、Ce 元素在铝基体中固溶度与温度变化关系曲线以及温度变化对相摩尔分数的影响。可以看出，Ce 在铝中的元素固溶度对于温度变化影响较低，并且伴随着 Ce 含量的增加，其始终保持在一个极低的含量，在 100 °C 下 Ce 元素固溶度仅仅只有 4.97698×10^{-22} wt.%。Zr 元素在铝基体中的固溶度对于温度变化较为明显，在 300 °C 之上，其元素固溶度明显上升，而在 100 °C 以下仅仅只有 1.01231×10^{-5} wt.%。较低的元素固溶度保证了合金之中的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相与提供非均质形核位点的 Al_3Zr 相的形成以及保证了合金在中高温环境之中的稳定性。

图 3-6 是利用非平衡凝固模型（Scheil 模型）得出合金在不同 Zr 添加量下的

冷却行为。不同 Zr 添加量下，合金在凝固过程之中都是从液相之中直接生成少量的 Al_3Zr ，之后生成 $\alpha\text{-Al}$ ，最后当液相中合金成分达到共晶点时，共晶 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相从枝晶间生成。在凝固过程之中，Zr 的添加逐渐增大下， $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的反应温度都分别维持在 650°C 和 625°C ，而对于初生的 Al_3Zr 温度影响较大，伴随着温度上升，初生的 Al_3Zr 先析温度从 750°C 上升至 910°C ，这是由于在凝固过程之中，随着温度的降低，Zr 元素的固溶度降低，过量的 Zr 元素会不断的析出。

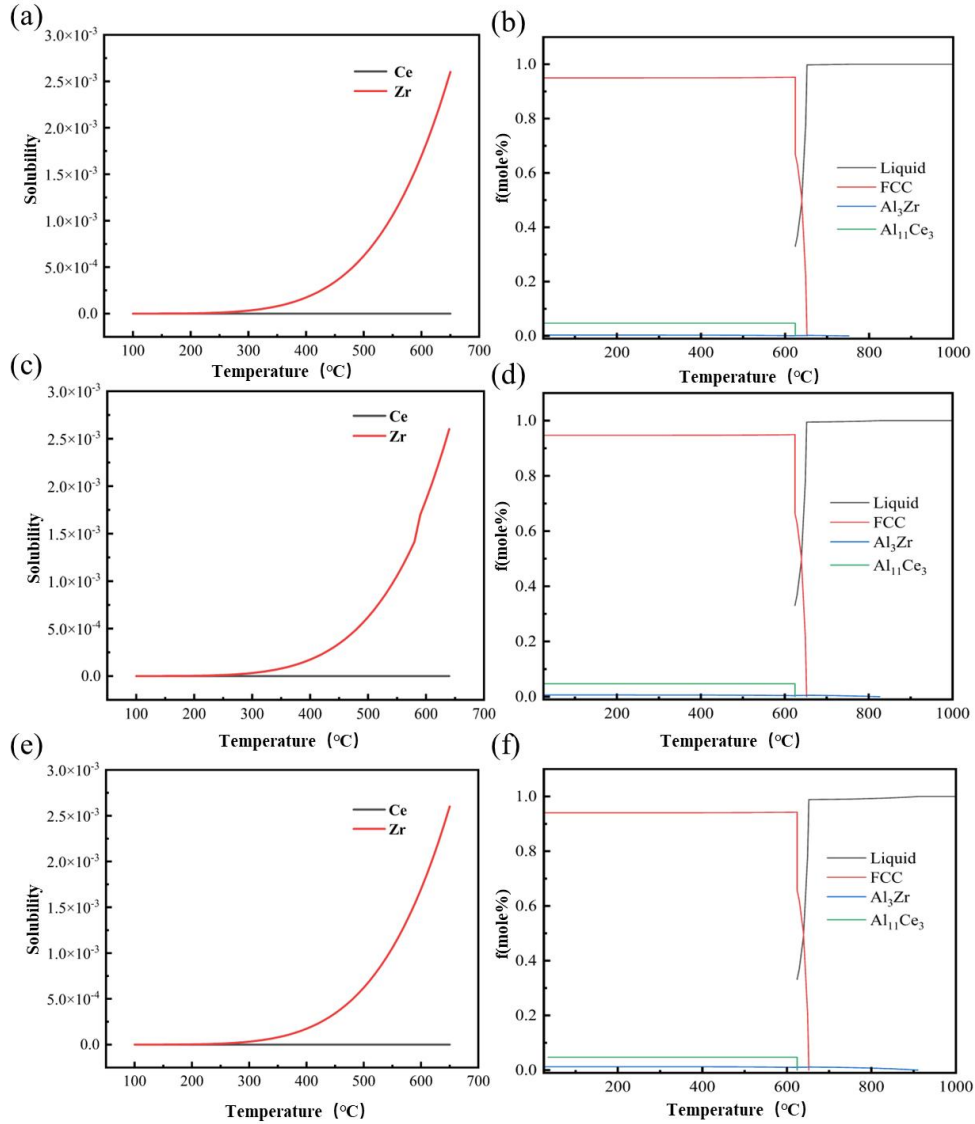


图 3-6 Al-5Ce-xZr 合金元素固溶度曲线与冷却行为: (a),(b)Al-5Ce-0.25Zr; (c),(d)Al-5Ce-0.5Zr; (e),(f)Al-5Ce-1Zr

与添加 Zr 的情况相似，Sc 的添加并未增加 Ce 元素在 $\alpha\text{-Al}$ 中的固溶度，在 100°C 下，Ce 在 Al 中的固溶度任只有 $4.97698 \times 10^{-22}\text{wt.}\%$ ，这保证了在添加 Sc 元素的情况下，Ce 在高温中的稳定性。 100°C 下，Sc 在 Al 中的固溶度为 $1.26 \times 10^{-6}\text{wt.}\%$ 。随着温度的升高，在 300°C 之后，铝中容纳 Sc 元素的能力开始快速

上升，500 °C以上时，Sc 在铝中的固溶度为 0.06 wt.%。

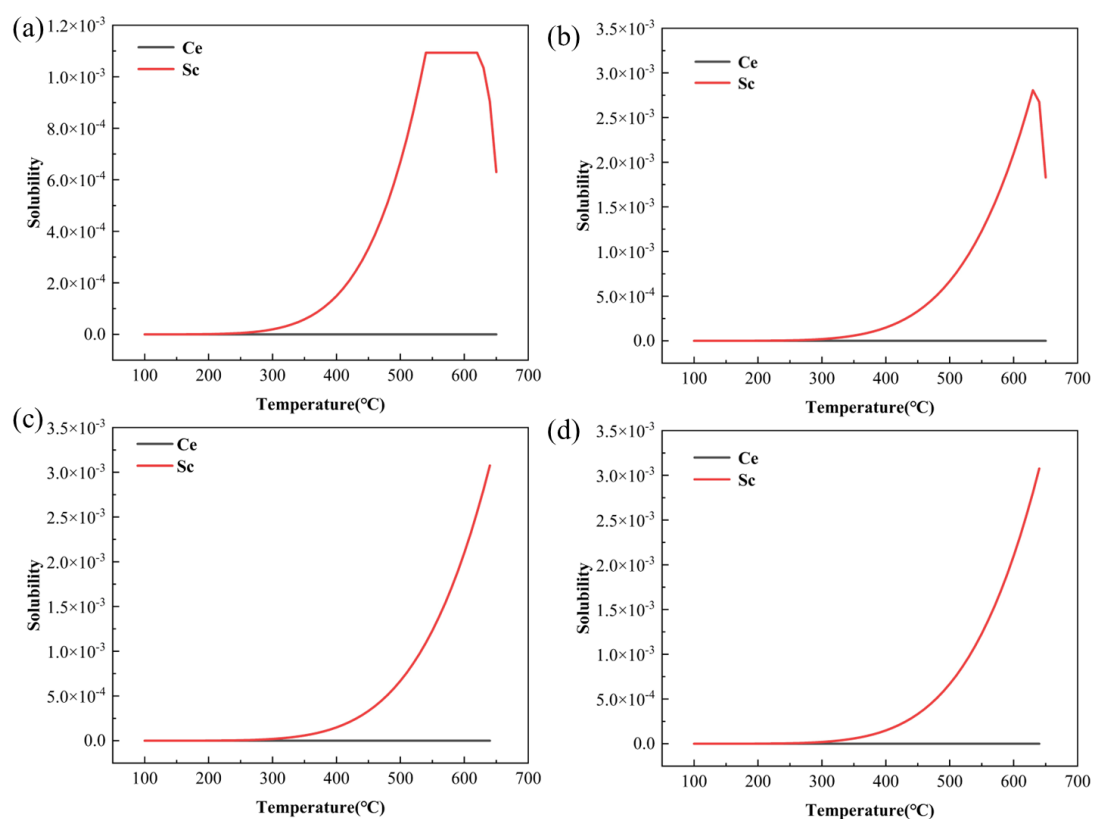


图 3-7 Al-5Ce-xSc 合金元素固溶度曲线：(a)Al-5Ce-0.1Sc；(b)Al-5Ce-0.3Sc；(c)Al-5Ce-0.5Sc；(d)Al-5Ce-1Sc

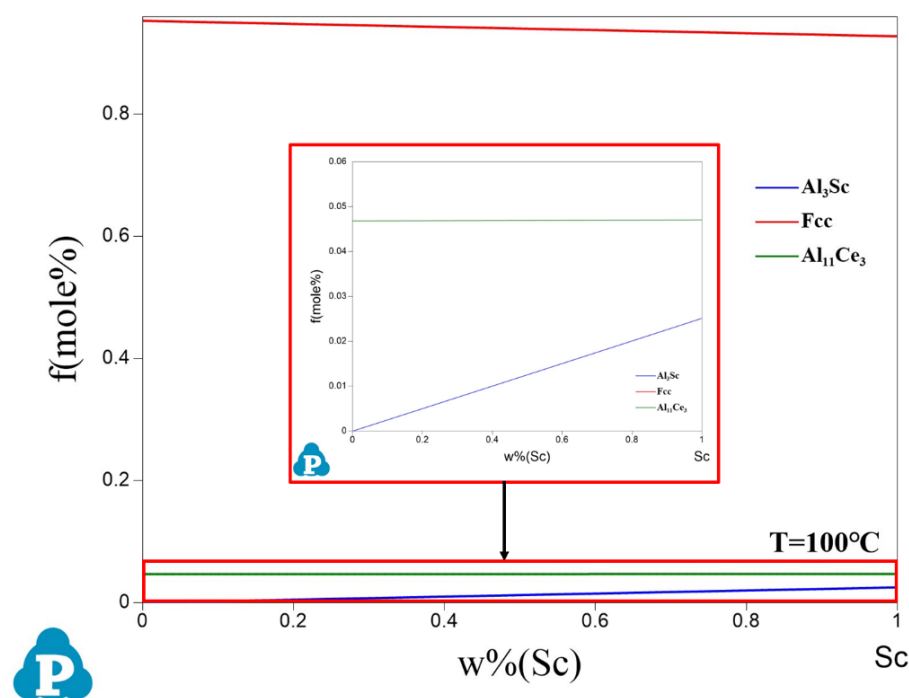


图 3-8 Sc 含量对于合金相体积分数的影响（T=100 °C）

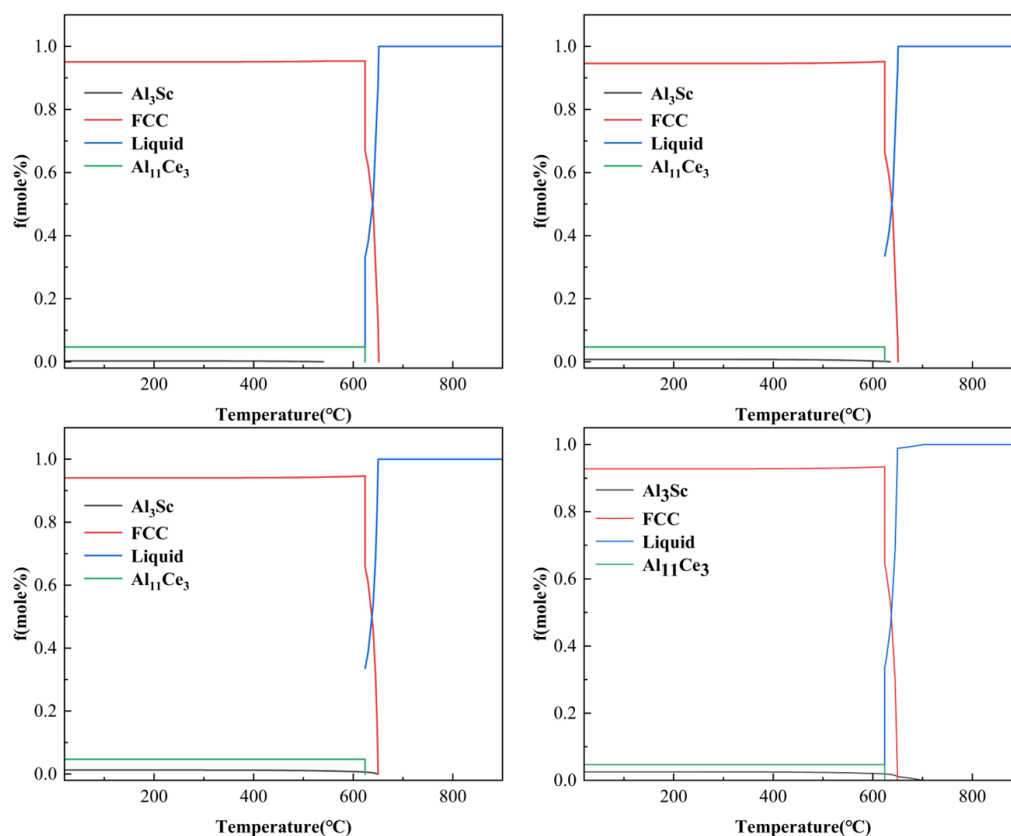


图 3-9 Al-5Ce-xSc 合金冷却曲线: (a)Al-5Ce-0.1Sc; (b)Al-5Ce-0.3Sc; (c)Al-5Ce-0.5Sc; (d)Al-5Ce-1Sc

为了探究 Sc 元素对于合金强化相的影响, 如图 3-8 所示, Sc 的添加使得 Al_3Sc 强化相含量不断增加, 当 Sc 达到 1 wt.% 时, Al_3Sc 含量达到 2.5122%。Al-Ce 合金的凝固行为受 Sc 的添加量影响较大 (见图 3-9), 这种改变对合金微观结构和性能有着明显的影响。当 Sc 含量在 0.1 wt.% 的情况下, 当温度降低至 650 °C 开始凝固生成 FCC 相, 直至 623 °C, 凝固结束后 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相从 $\alpha\text{-Al}$ 中开始生成。伴随着温度的降低, 铝基体中 Sc 含量达到固溶度极限, 开始析出 Al_3Sc 相。当 Sc 含量增加到 0.3 wt.%、0.5 wt.% 时, 凝固后期, 会有少量的初生 Al_3Sc 相在液相中生成, 直至凝固结束。伴随 Sc 的添加量达到 1 wt.% 时, 由于大量 Sc 元素的添加, 导致合金在凝固过程中, 作为形核核心的先析 Al_3Sc 最先析出且伴随着含量增多的同时偏析的倾向也在加大。

3.3 Sc、Zr 协同对于合金热力学性质的影响

当 Sc、Zr 元素协同作用时, 不仅仅对铝合金有着晶粒细化效果, 并且由于 Sc、Zr 元素在铝基体中扩散速率的不同, 会形成一种核壳结构, 使得铝合金的耐热性与强度进一步提升。图 3-10 (a) 为通过高通量模块计算得到 Sc、Zr 含量在 0~1 wt.% 范围内对 Al-5Ce-xSc-yZr 合金热裂倾向影响。当 Sc 含量低于 0.2 wt.%

时,合金体现出较高的热裂倾向。因此,从热力学计算角度,Al-Ce-Sc-Zr 合金设计中,Sc 含量不低于 0.2 wt.%。图 3-10 (b) 为 Sc/Zr 含量对合金固液相线温差的影响,可以看出温差受 Zr 元素含量影响较大,随着 Zr 的添加,合金温差也在不断的上升。并且当 Sc/Zr 比大于 1 时,合金固液相线温差保持在较低水平。

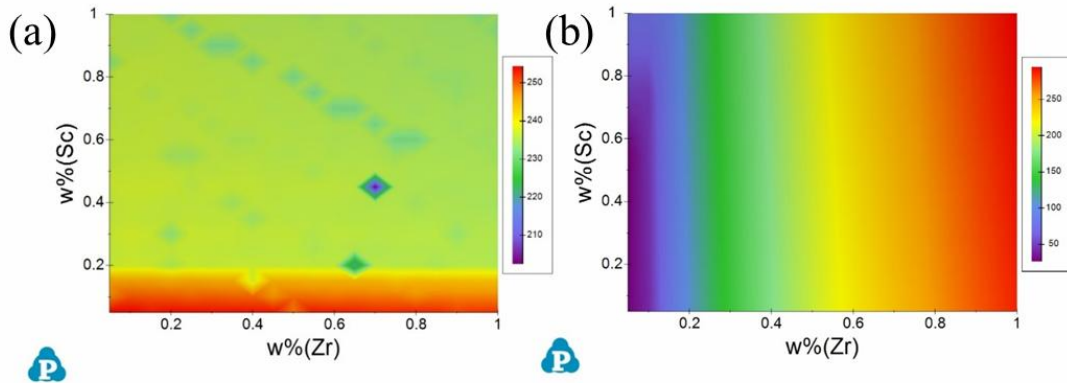


图 3-10 Sc/Zr 含量变化对合金热裂敏感因子及固液相线温差的影响: (a)Sc/Zr 含量对于合金热裂敏感因子的影响; (c)Sc/Zr 含量对于合金固液相线温差的影响

图 3-11 为通过高通量平衡计算得出在 100 °C 下, Sc、Zr 的添加对于 Al-Ce 合金中各相体积分数与各元素在铝基体中固溶度的影响。图 (a) 是 Sc/Zr 含量对于 $Al_{11}Ce_3$ 共晶相体积分数的影响, 结果显示, 随着 Sc 和 Zr 的添加, $Al_{11}Ce_3$ 共晶相的体积分数维持在 0.0469 %-0.0473 %之间, 表明 Sc、Zr 对于共晶强化相的含量影响较小。图 3-11 (b), (c) 分别为 Sc、Zr 含量对 Al_3Zr 、 Al_3Sc 相体积分数的影响, 可以看出 Sc、Zr 元素的添加促进了对应 Al_3Sc 、 Al_3Zr 相体的生成。从图例中可以看出 Al_3Zr 、 Al_3Sc 相体积分数变化范围分别在 0.002 %~0.012 %、0.005 %~0.025 %。综上, 可以看出 Sc、Zr 元素对于 Al_3Sc 、 Al_3Zr 相体积分数有一定的促进作用, 但对共晶相的影响较小。图 3-11 (d), (e), (f) 分别为 Sc、Zr 含量对于 Al-Ce-Sc-Zr 合金中 Ce、Sc、Zr 元素在 Al 中固溶度的影响, 可以看出 Sc、Zr 含量对于各元素固溶度影响效果一致, 当 Sc 含量高于 0.1 wt.%, Zr 含量高于 0.2 wt.%时, Al 中各元素的固溶度变化不明显。

当 Sc、Zr 共同作用时, 其在铝中的固溶度依然保持在一个极低的水平。且 Al-5Ce 合金中较低含量的 Sc 元素增大了合金的热裂倾向, Zr 含量增大使得固液相线的温差增大。综上, 为了探究 Sc、Zr 协同作用时对于 Al-Ce 合金的影响, 合金成分采用如表 3-1 所示。

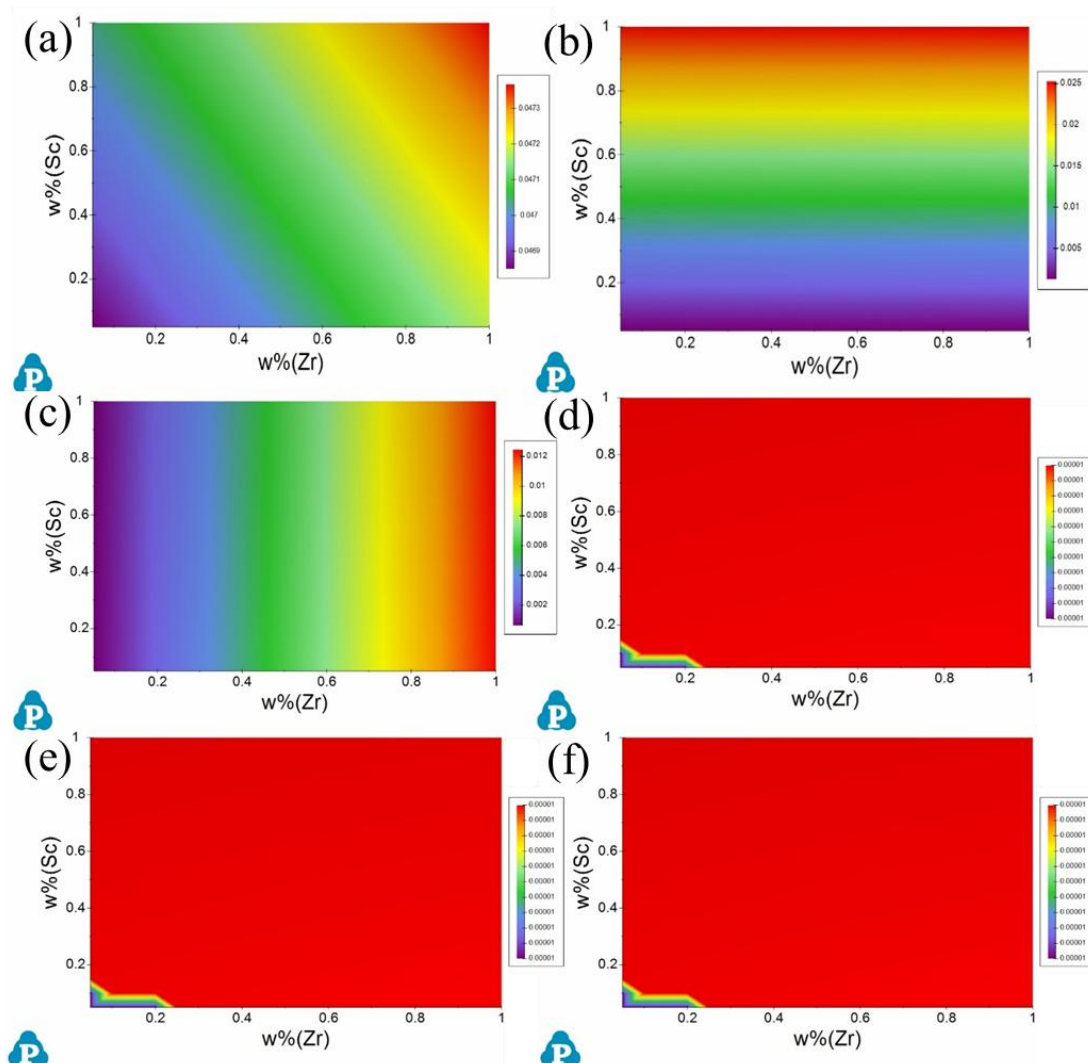


图 3-11 Sc/Zr 含量对于相体积分数以及元素固溶度的影响 ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) Sc/Zr 含量变化对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相体积分数的影响; (b) Sc/Zr 含量变化对 Al_3Sc 相体积分数的影响; (c) Sc/Zr 含量变化对 Al_3Zr 相体积分数的影响; (d) Sc/Zr 含量变化对 Ce 在铝中固溶度的影响; (e) Sc/Zr 含量变化对 Sc 在铝中固溶度的影响; (f) Sc/Zr 含量变化对 Zr 在铝中固溶度的影响;

3.4 微观组织

热力学计算表明不同 Sc、Zr 含量对合金铸造性能与第二相含量等都有着直接影响。Zr、Sc 的添加量增加的同时也加大合金中元素的偏析倾向, 并且伴随着 Sc 的进一步添加, 对于 Al-5Ce 亚共晶合金内相析出顺序也有着较大的影响。因此, 为了了解 Sc、Zr 含量对于合金微观组织、综合性能的影响机制, 本文采用上文热力学结果设计出的 9 种不同 Sc、Zr 含量下的 Al-5Ce-xSc-yZr 合金, 利用铸造实验获得所需铸锭样品。并借助蔡司光学金相显微镜、阳极覆膜技术、扫描电子显微镜、电子背散射衍射、电子探针系统综合分析 Al-5Ce-xSc-yZr 合金的微观组织结构。

3.4.1 Zr 元素对于 Al-Ce 合金的微观组织影响

图 3-12 所示是放大倍数为 100 倍情况下, Al-5Ce-xZr 铸态合金在光学显微镜下的照片。从图中可以看出铸态 Al-5Ce-xZr 合金呈现出典型的枝晶形貌, 共晶 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 分布在 α -Al 枝晶间。这种微观结构特征表明, 在凝固过程中先析生成的初生 α -Al 使得剩余熔体内 Ce 含量增大, 直至共晶成分, 并伴随着共晶反应的进行最终在枝晶间凝固形成了 α -Al- $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织。当 Zr 含量在 0.25 wt.% 时, Al-5Ce 合金中部分二次枝晶臂得到细化, 这是由于 Zr 元素的添加作为形核核心对枝晶生长起到了抑制作用。伴随着 Zr 含量的增加其二次枝晶臂间距明显降低, 当 Zr 含量从 0.5 wt.% 上升至 1 wt.% 时最为明显。这种现象表明, Zr 的加入能够有效调控合金的凝固行为, 从而改善其微观组织的均匀性与细密程度。

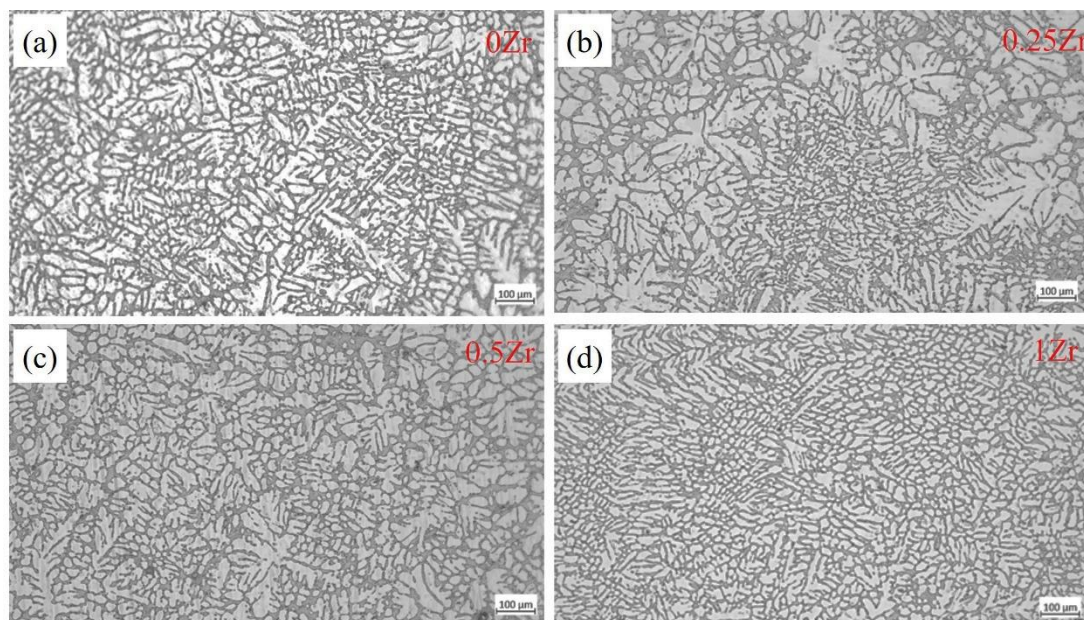


图 3-12 不同 Zr 含量下合金的光学显微图像: (a) Al-5Ce-0Zr; (b) Al-5Ce-0.25Zr; (c) Al-5Ce-0.5Zr; (d) Al-5Ce-1Zr

由于 Al-5Ce 铸造合金微观组织为枝晶形貌, 且伴随着枝晶间的共晶相, 在光学金相显微镜下难以区分晶界。因此, 为了探究 Zr 添加量对于 Al-5Ce 合金晶粒形貌的演变规律, 采用偏光显微镜观察阳极覆膜处理后的合金试样, 结果如图 3-13 所示。经过阳极覆膜处理后, 不同取向的晶粒由于其氧化膜外沿生长厚度不一致, 进而导致在偏光下呈现出不同颜色的晶粒。可以看出相比于 Al-5Ce 合金, 在添加 Zr 元素的情况下, 铸造 Al-Ce 合金的晶粒得到细化, 随着 Zr 的含量增加, 晶粒细化效果越明显, 当 Zr 添加量达到 0.5 wt.% 时, 合金细化效果最为明显。然而, 随着 Zr 含量的进一步增加至 1 wt.% 时, 晶粒细化效果反而减弱。1 wt.%Zr 添加量下合金晶粒细化效果的减弱与 Zr 元素的偏析有关, 将在后续的分析中详细讨论。

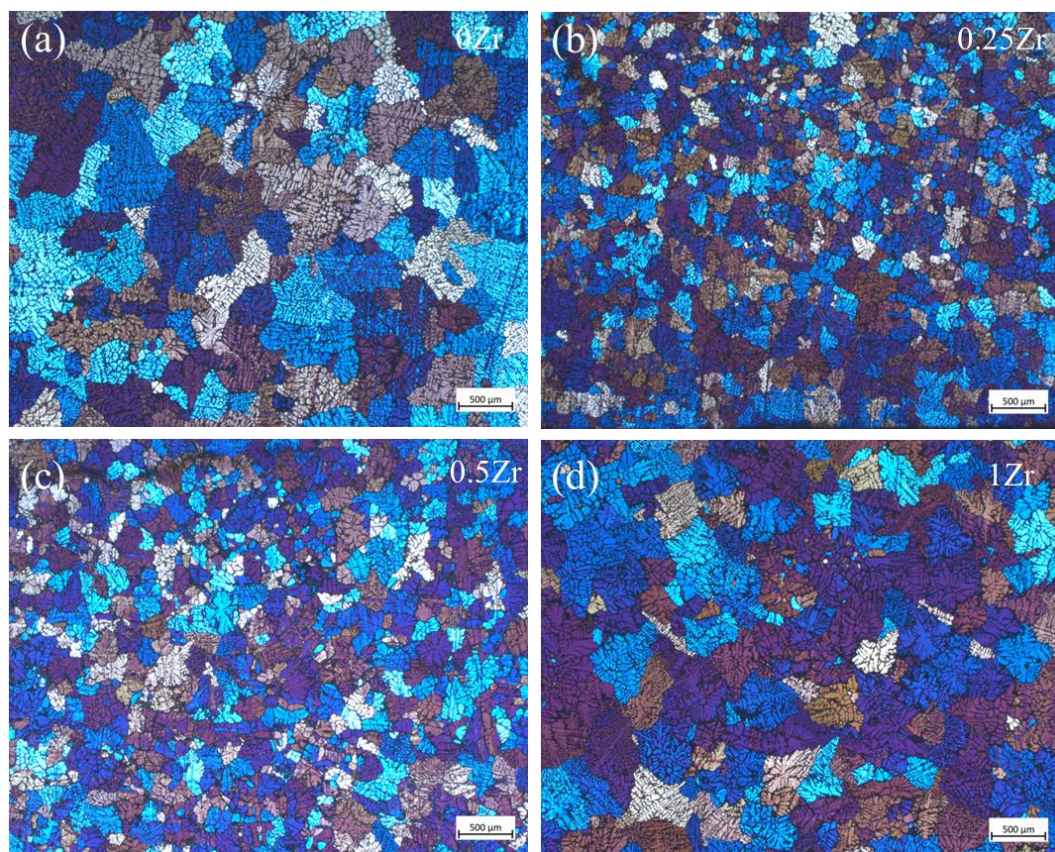


图 3-13 不同 Zr 含量下合金的阳极覆膜图: (a) Al-5Ce; (b) Al-5Ce-0.25Zr; (c) Al-5Ce-0.5Zr; (d) Al-5Ce-1Zr

图 3-14 为背散射模式下观察到的 Al-Ce-Zr 合金的共晶组织图像,可以看出,伴随着 Zr 含量的增加, α -Al/ $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶片层间距也随之降低。图 3-15 显示了铸态微观结构的 SEM 图像,揭示了由 α -Al 枝晶(在图中显示为暗相)和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的树枝间共晶相(图中亮色区域)组成的微观结构。当 Zr 含量小于 0.25 wt.% 时,未观察到初生富 Zr 相。随着 Zr 含量增加到 0.5 wt.%, 观察到初生相。EPMA 分析了铸态微观组织中的元素分布,结果如图 3-16, 3-17, 3-18, 3-19 所示。可以观察到,当 Zr 添加量超过 0.5 wt.% 时,会发生显著的 Zr 偏析,而当 Zr 添加量低于 0.25 wt.% 时, Zr 主要溶解到基体中。表 2-3 列出了从 EPMA 获得的定量结果。对于含有 0.25 wt.%、0.5 wt.% 和 1 wt.% Zr 的合金, α -Al 基体中的平均 Zr 含量分别为 0.17 wt.%、0.25 wt.% 和 0.21 wt.%。相应地,共晶相中的平均 Zr 含量分别约为 0.07 wt.%、0.06 wt.% 和 0.1 wt.%。这些结果表明, Zr 的添加量与 α -Al 基体中 Zr 的固溶度不存在线性关系,初生 α -Al 相中的 Zr 含量大约是共晶相中的 Zr 含量的 3 倍。

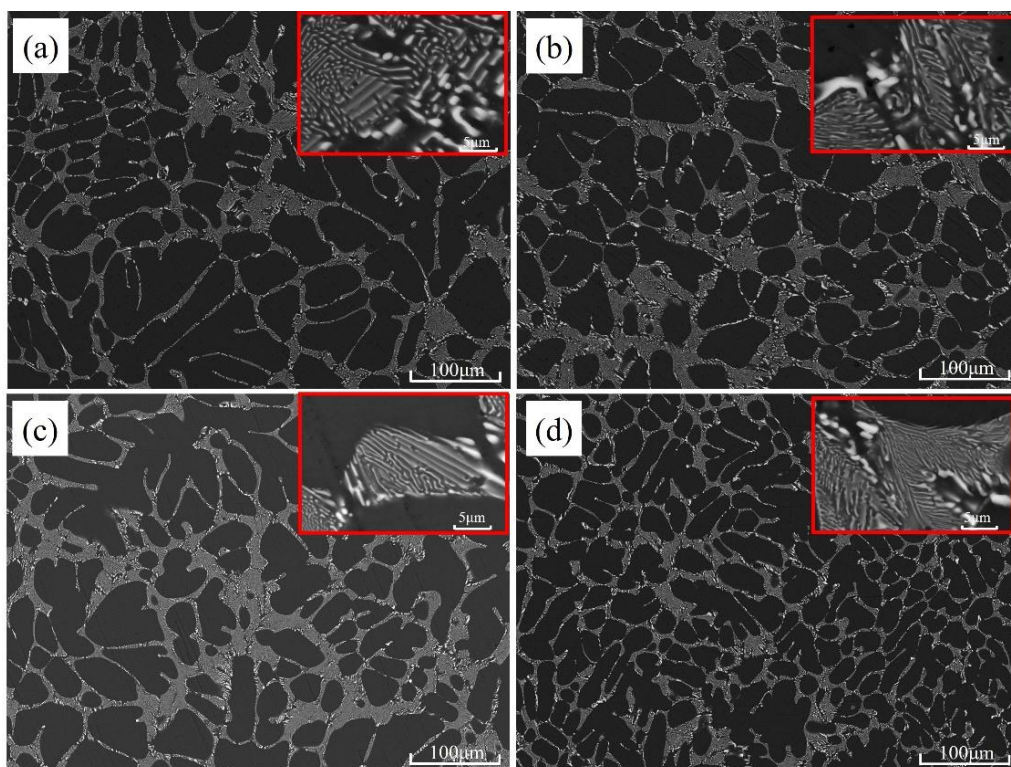


图 3-14 不同 Zr 含量下共晶区域的 SEM-BSE 图像: (a) Al-5Ce; (b) Al-5Ce-0.25Zr; (c) Al-5Ce-0.5Zr; (d) Al-5Ce-1Zr

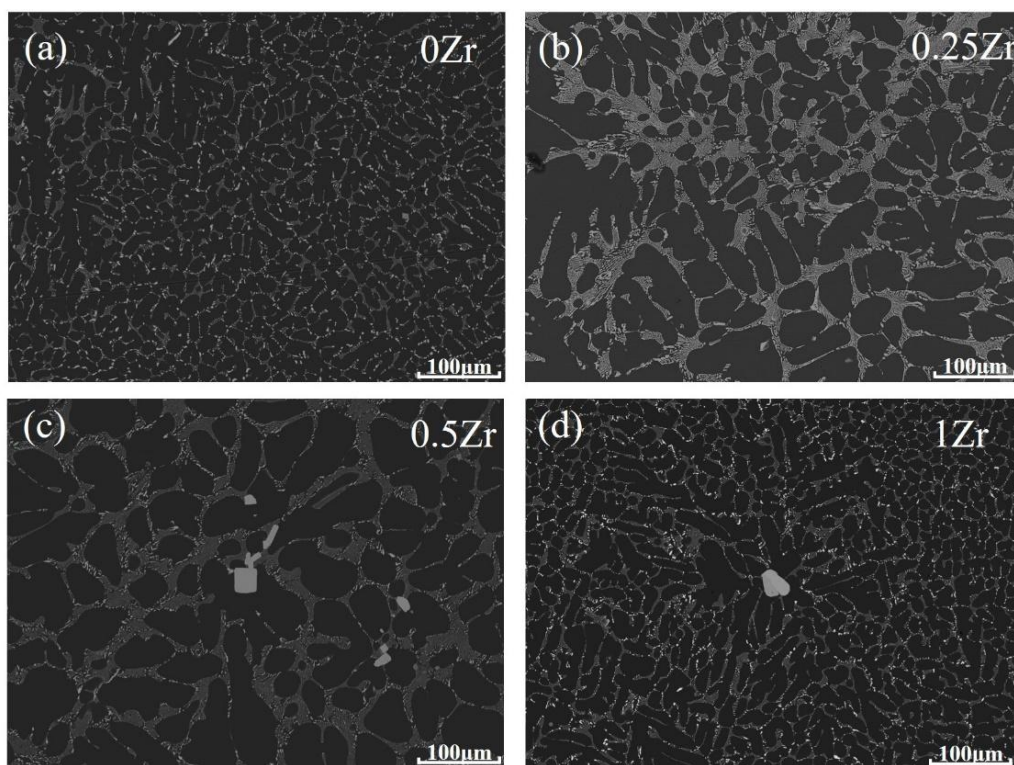


图 3-15 不同 Zr 含量下合金的 SEM 图像: (a) Al-5Ce; (b) Al-5Ce-0.25Zr; (c) Al-5Ce-0.5Zr; (d) Al-5Ce-1Zr

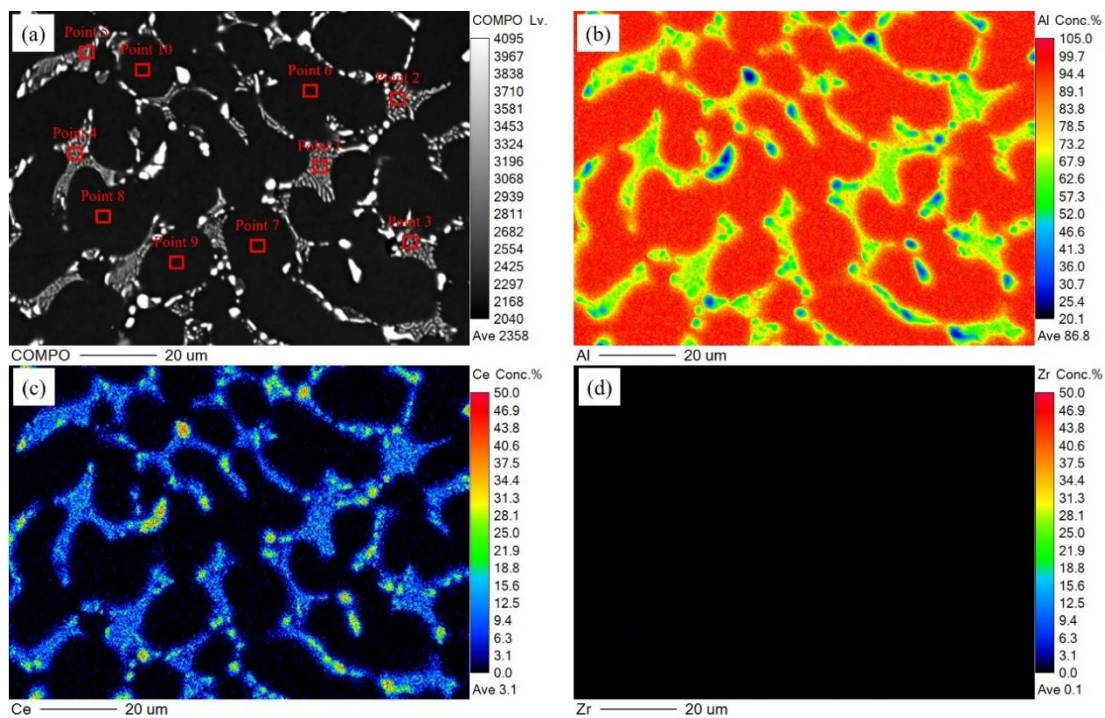


图 3-16 铸态 Al-5Ce 合金 EPMA 分析结果

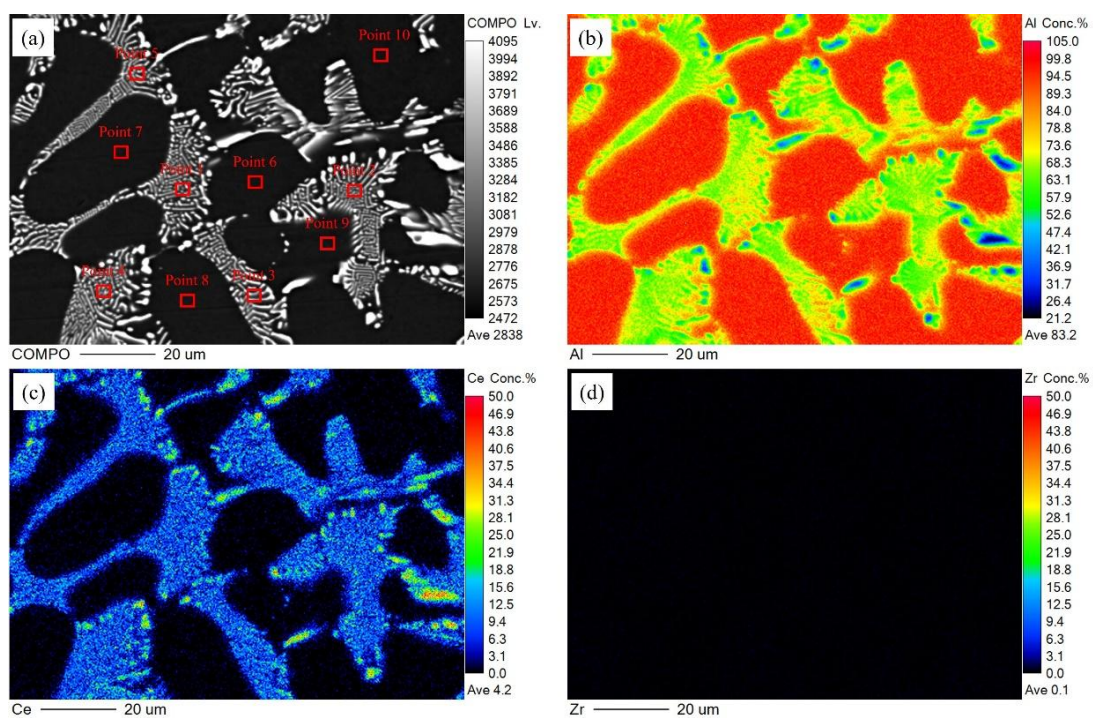


图 3-17 铸态 Al-5Ce-0.25Zr 合金 EPMA 分析结果

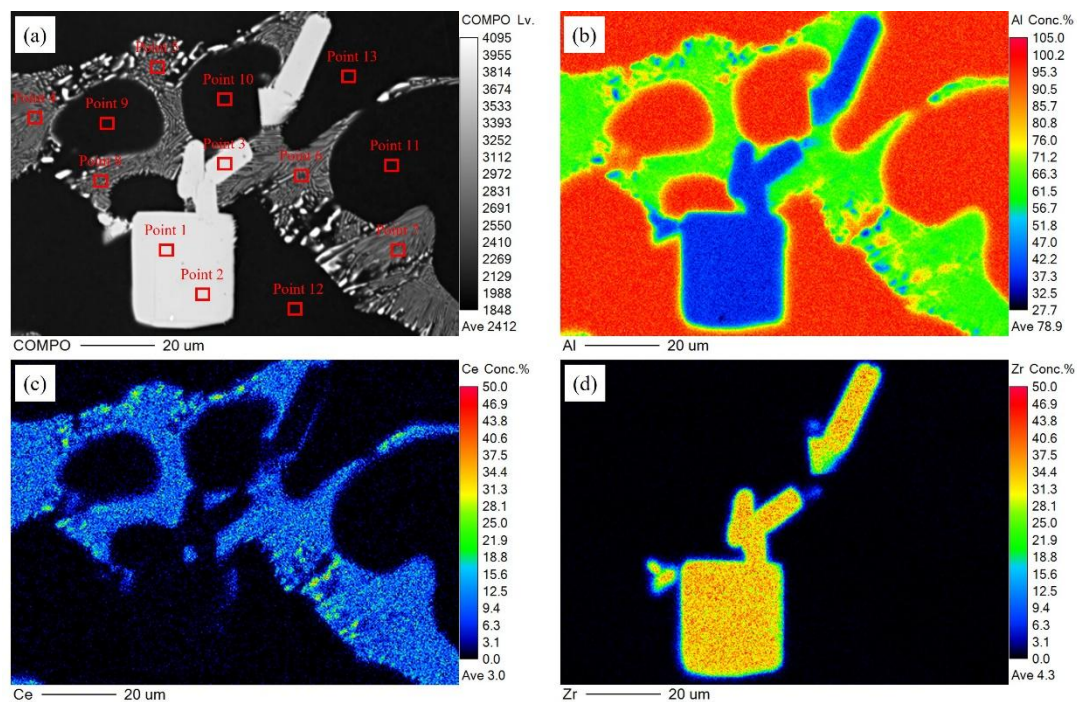


图 3-18 铸态 Al-5Ce-0.5Zr 合金 EPMA 分析结果

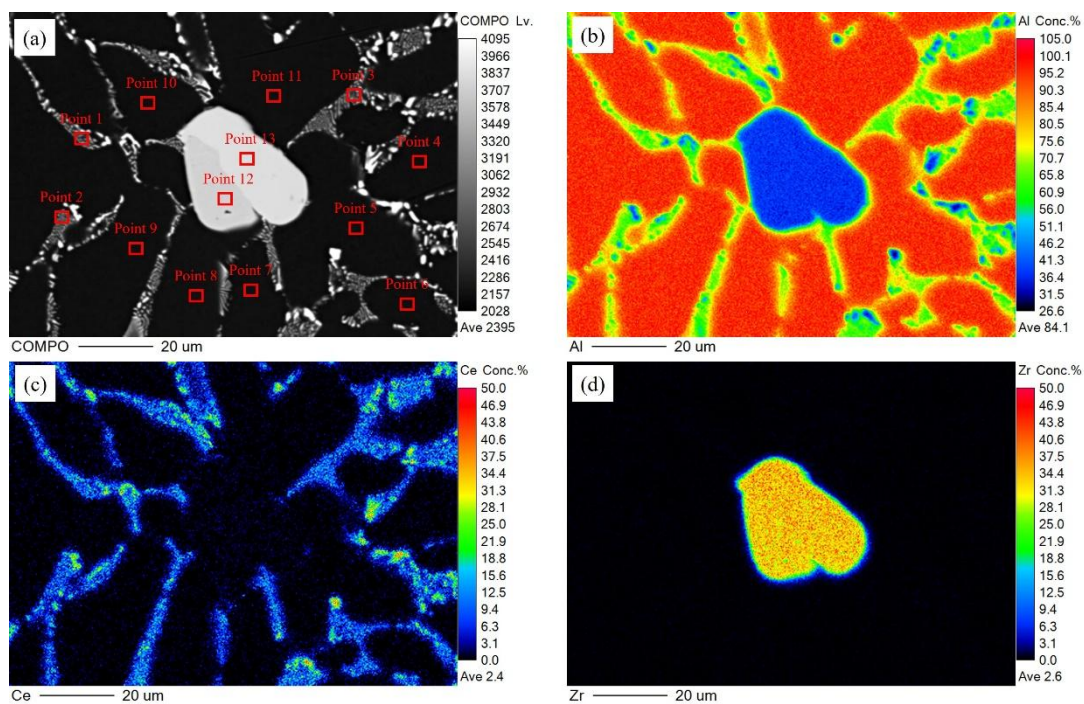


图 3-19 铸态 Al-5Ce-1Zr 合金 EPMA 分析结果

表 3-2 EPMA 对 Al-5Ce-xZr 合金定量分析结果

Area	α -Al			Eutectic			Primary phase		
Elements	Al (wt.%)	Ce (wt.%)	Zr (wt.%)	Al (wt.%)	Ce (wt.%)	Zr (wt.%)	Al (at%)	Ce (at%)	Zr (at%)
Al-5Ce	101.05	0.08	0.00	89.50	10.57	0.01	-	-	-
	101.36	0.004	0.00	83.33	16.34	0.00	-	-	-
	101.44	0.13	0.00	88.38	10.73	0.01	-	-	-
	101.19	0.00	0.00	78.14	21.54	0.00	-	-	-
	101.14	0.00	0.00	80.54	18.11	0.01	-	-	-
Average	101.24	0.04	0.00	83.98	15.46	0.01	-	-	-
	± 0.16	± 0.04		± 4.90	± 4.77	± 0.01			
	100.91	0.07	0.16	90.29	9.35	0.07	-	-	-
Al-5Ce- 0.25Zr	101.06	0.15	0.21	85.98	14.54	0.06	-	-	-
	101.03	0.07	0.22	88.44	12.73	0.08	-	-	-
	101.04	0.02	0.10	87.95	10.54	0.07	-	-	-
	100.97	0.15	0.16	87.33	13.10	0.08	-	-	-
	101.00	0.09	0.17	88.00	12.05	0.07	-	-	-
Average	± 0.06	± 0.05	± 0.05	± 1.58	± 2.08	± 0.01			
Al-5Ce- 0.5Zr	101.60	0.08	0.16	87.14	12.77	0.02	74.77	0.07	25.15
	101.15	0.01	0.22	88.51	12.08	0.05	75.11	0.01	24.88
	101.07	0.12	0.31	84.64	14.44	0.13	74.84	0.05	25.11
	100.95	0.00	0.31	88.54	12.06	0.02			
	101.14	0.05	0.26	87.12	14.09	0.10			
Average	101.18	0.05	0.25	87.19	13.09	0.06	74.91	0.04	25.05
	± 0.25	± 0.05	± 0.06	± 1.59	± 1.12	± 0.05	± 0.18	± 0.03	± 0.15
	101.42	0.12	0.17	96.39	2.24	0.15	74.99	0.05	24.96
Al-5Ce- 1Zr	101.21	0.05	0.24	88.36	12.69	0.06	75.18	0.01	24.81
	101.56	0.18	0.23	83.46	18.29	0.08	-	-	-
	101.06	0.10	0.20	-	-	-	-	-	-
	100.81	0.11	0.16	-	-	-	-	-	-
	100.32	0.09	0.24	-	-	-	-	-	-
Average	100.55	0.03	0.21	-	-	-	-	-	-
	100.48	0.04	0.25	-	-	-	-	-	-
	100.93	0.09	0.21	89.40	11.07	0.10	75.09	0.03	24.88
	± 0.46	± 0.05	± 0.03	± 6.53	± 8.15	± 0.05	± 0.13	± 0.03	± 0.11

3.4.2 Sc 元素对 Al-5Ce 合金微观组织的影响

图 3-20 为蔡司光学金相显微镜放大 100 倍下 Al-5Ce-Sc 合金的图像。可以看出 Al-Ce-Sc 合金晶粒尺寸随着 Sc 的添加量的增大而减小。当 Sc 含量在 0.1

wt.%、0.3 wt.%时，Al-5Ce-Sc 合金微观组织展现出了典型的树枝晶形貌并随着 Sc 含量的增加，其枝晶尺寸减小。当 Sc 的添加量达到 0.3 wt.%时，合金微观组织呈现出较强的方向性。伴随 Sc 含量的进一步增加，当 Sc 含量达到 0.5 wt.%时，晶粒逐渐细化，呈现出等轴晶形貌。当 Sc 含量达到 1 wt.%时，随着晶粒进一步细化的同时，也生成了大量的块状初生相。

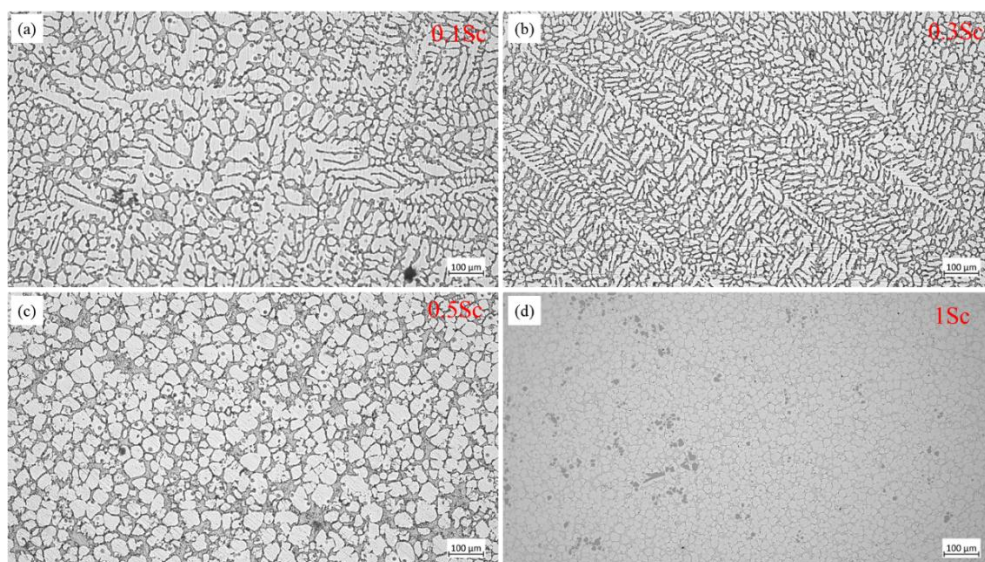


图 3-20 不同 Sc 含量下合金的光学显微图像：(a)Al-5Ce-0.1Sc; (b)Al-5Ce-0.3Sc; (c)Al-5Ce-0.5 Sc; (d)Al-5Ce-1Sc

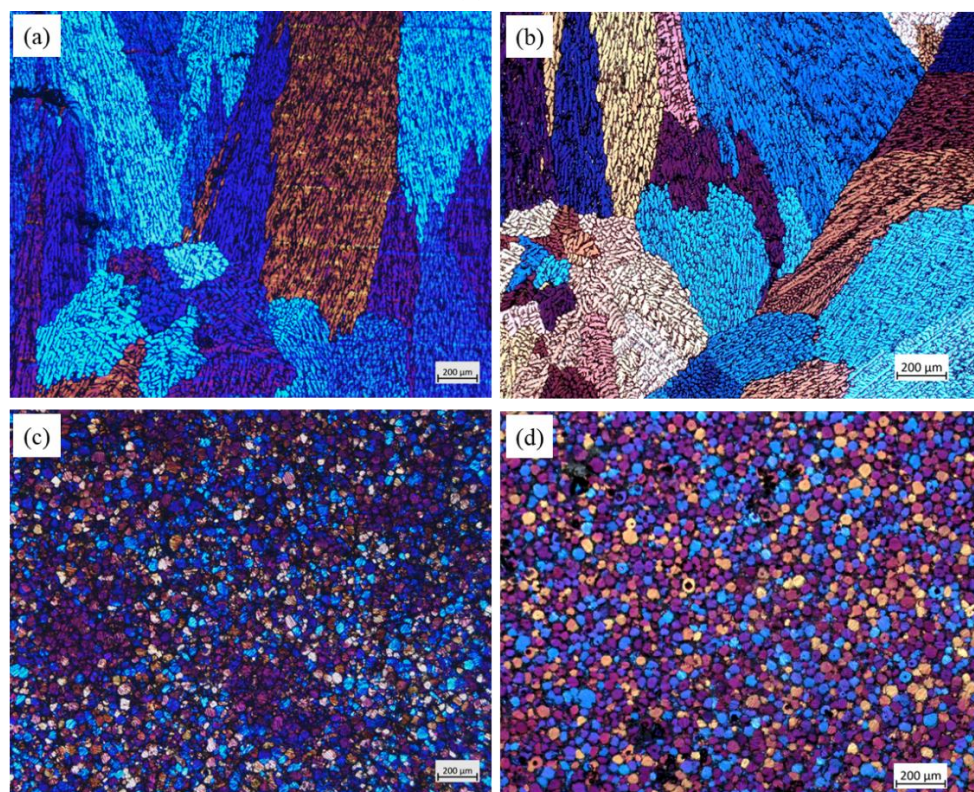


图 3-21 不同 Sc 含量下合金的阳极覆膜图像：(a)Al-5Ce-0.1Sc; (b)Al-5Ce-0.3Sc; (c)Al-5Ce-0.5Sc; (d)Al-5Ce-1Sc

图 3-22 显示了背散射模式下得到的铸态 Al-5Ce 合金的 SEM-BSE 图像，其中暗场区域为 α -Al 基体以及亮白色 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶区共同组成，伴随着 Sc 含量的增加，合金的偏析也在逐渐增大，当 Sc 含量达到 1 wt.% 时，铝基体中有着大量块状相生成（见图 3-22（d））。

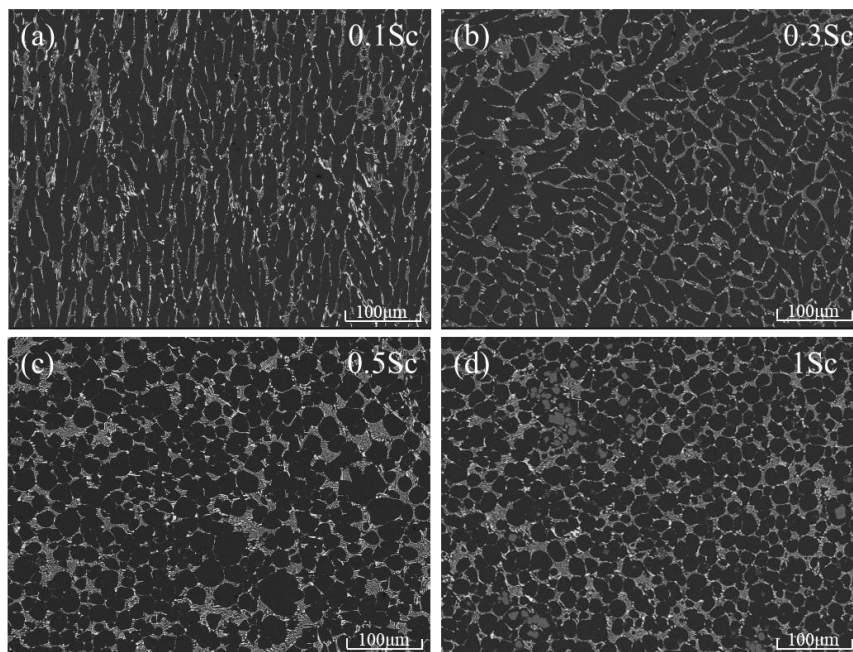


图 3-22 不同 Sc 含量下合金的 SEM 图像：(a)Al-5Ce-0.1Sc; (b)Al-5Ce-0.3Sc; (c)Al-5Ce-0.5Sc; (d)Al-5Ce-1Sc

为了确定 Al-5Ce-xSc 合金中各元素的分布情况，以及块状相的成分。图 3-23, 3-24, 3-25, 3-26 为利用 EPMA 分析 Al-Ce-xSc 铸态合金中的元素分布结果。可以看出，Ce 元素主要存在于共晶相中，由于 Ce 在铝中的元素固溶度极低，因此，在铝基体中并未检测出明显的 Ce 元素的分布。Sc 在铝基体以及共晶相中都有着分布，表 2-4 列出了从 EPMA 获得的定量结果，对于含有 0.1 wt.%、0.3 wt.%、0.5 wt.% 和 1 wt.% Sc 的合金，初生 α -Al 相中的平均 Sc 浓度分别为 0.08 wt.%、0.26 wt.%、0.44 wt.% 和 0.52 wt.%。相应地，共晶相中的平均 Sc 含量分别约为 0.06 wt.%、0.27 wt.%、0.34 wt.% 和 0.41 wt.%。这些结果表明，无论 Sc 添加量如何，Sc 在铝基体与共晶相中容纳的含量接近。当 Sc 含量达到 1 wt.% 时，在铝基体中并未发现明显的 Sc 元素的分布，大量的 Sc 富集在块状相中，经过定量检测发现，块状初生相主要成分为 Al 和 Sc，其平均含量分别为 74.85 ± 0.35 at.%， 25.13 ± 0.34 at.%。综上，由于添加 Sc 的含量过高，铝中的 Sc 元素在凝固过程之中，会由于偏析导致 Sc 元素的富集，生成大量的块状 Al_3Sc 相，使得基体内 Sc 的分布减少。

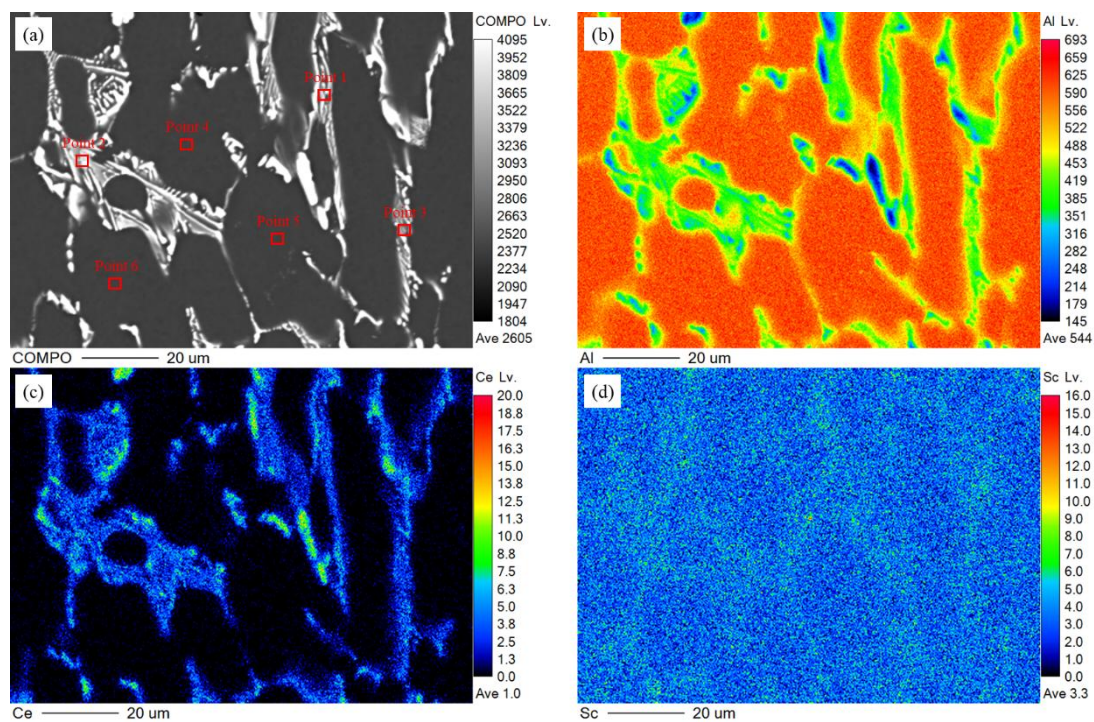


图 3-23 铸态 Al-5Ce-0.1Sc 合金 EPMA 分析结果

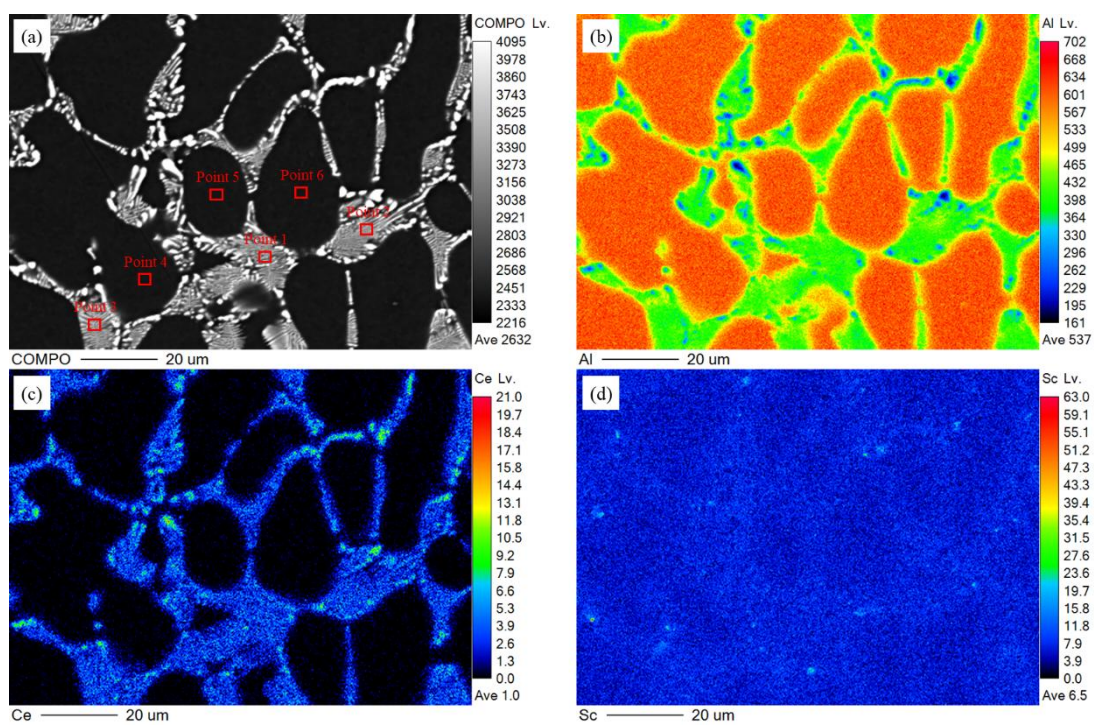


图 3-24 铸态 Al-5Ce-0.3Sc 合金 EPMA 分析结果

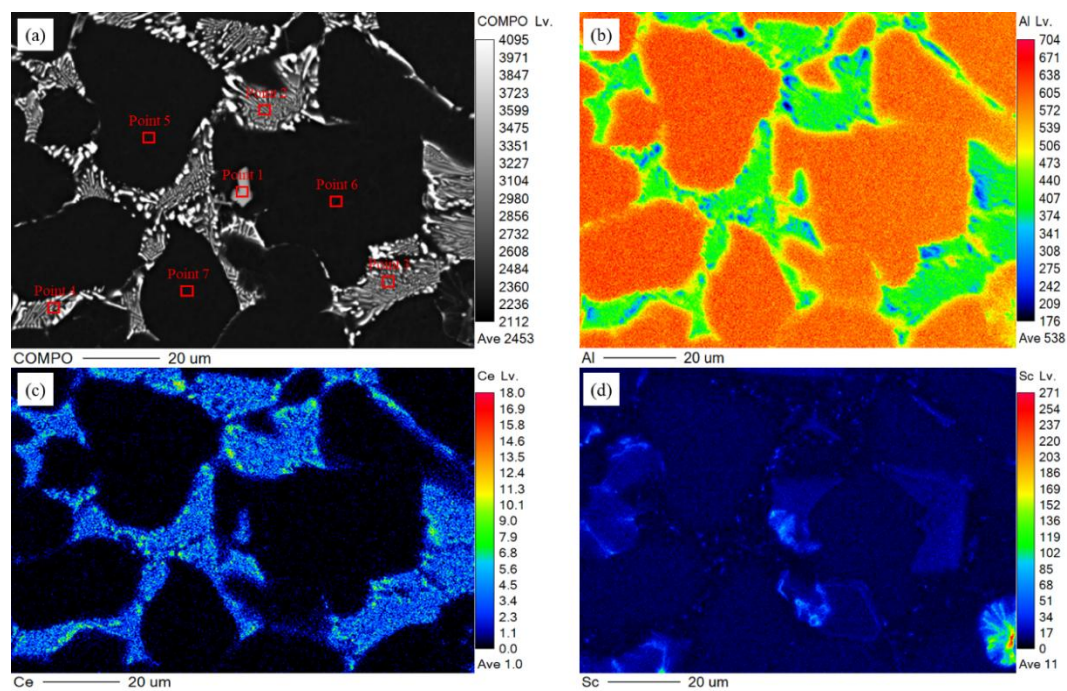


图 3-25 铸态 Al-5Ce-0.5Sc 合金 EPMA 分析结果

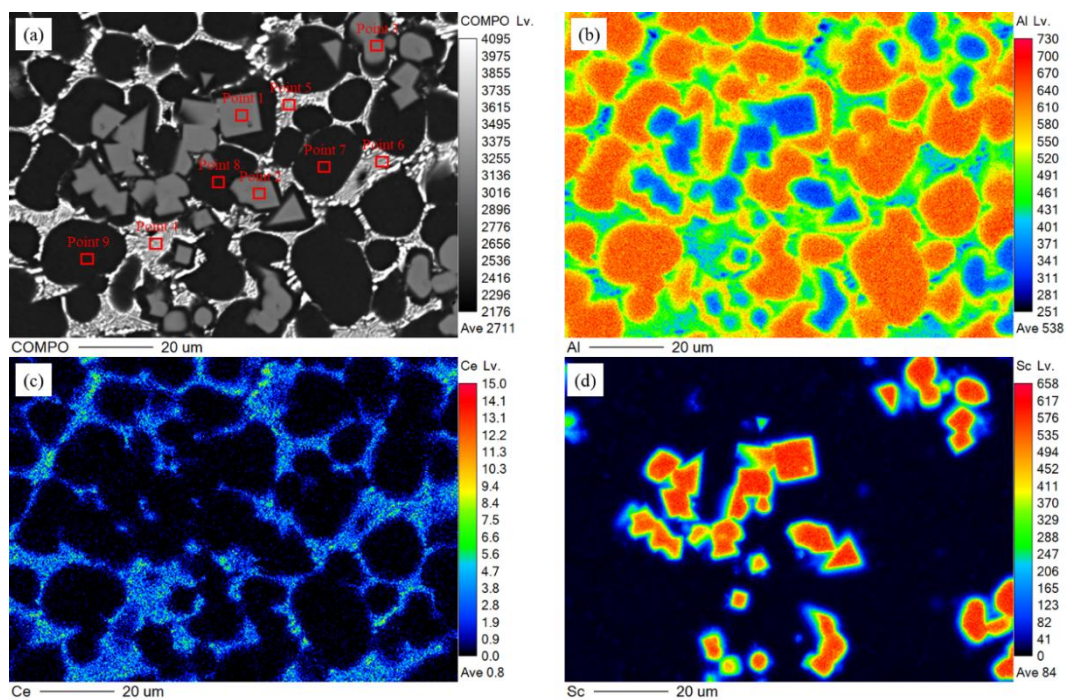


图 3-26 铸态 Al-5Ce-1Sc 合金 EPMA 分析结果

表 3-3 EPMA 对 Al-5Ce-xSc 合金定量分析结果

Area	α -Al			Eutectic			Primary phase		
Elements	Al (wt.%)	Ce (wt.%)	Sc (wt.%)	Al (wt.%)	Ce (wt.%)	Sc (wt.%)	Al (at.%)	Ce (at.%)	Sc (at.%)
Al-5Ce-0.1Sc	97.27	0.06	0.10	82.64	12.83	0.07	-	-	-
	98.83	0.03	0.07	87.83	11.11	0.06	-	-	-
	99.40	0.09	0.07	87.99	12.26	0.06	-	-	-
Average	98.5	0.06	0.08	86.15	12.07	0.06	-	-	-
	± 1.1	± 0.03	± 0.01	± 3.04	± 0.88	± 0.002	-	-	-
Al-5Ce-0.3Sc	100.65	0.06	0.26	84.59	13.97	0.27	-	-	-
	100.68	0.00	0.26	84.46	13.12	0.27	-	-	-
	101.15	0.13	0.25	84.11	14.00	0.26	-	-	-
Average	100.83	0.07	0.26	84.39	13.7	0.27	-	-	-
	± 0.28	± 0.07	± 0.01	± 0.25	± 0.5	± 0.01	-	-	-
Al-5Ce-0.5Sc	100.53	0.05	0.47	87.21	12.43	0.26	98.63	0.59	0.78
	97.53	0.07	0.44	83.88	12.91	0.49	-	-	-
	100.40	0.08	0.41	83.71	13.98	0.27	-	-	-
Average	99.49	0.07	0.44	84.93	13.11	0.34	98.63	0.59	0.78
	± 1.70	± 0.01	± 0.03	± 1.97	± 0.79	± 0.13	-	-	-
Al-5Ce-1Sc	100.19	0.08	0.48	81.45	16.02	0.32	74.70	0.03	25.27
	101.02	0.07	0.63	84.84	12.59	0.43	74.60	0.02	25.38
	100.02	0.04	0.45	84.40	12.79	0.47	75.25	0.00	24.74
Average	100.41	0.06	0.52	83.56	13.8	0.41	74.85	0.02	25.13
	± 0.53	± 0.02	± 0.1	± 1.84	± 1.92	± 0.08	± 0.35	± 0.01	± 0.34

3.4.3 Sc、Zr 协同对于 Al-Ce 合金的微观组织影响

图 3-27 为不同放大倍数下, Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金, Sc、Zr 共同作用下, Al-Ce 合金呈现出等轴晶的形貌。相较于 Sc 含量在 0.5 wt.% 时, Sc、Zr 共同作用下 Al-5Ce 合金晶粒尺寸有所增大。这是因为 Sc、Zr 协同作用下, 合金内产生偏析生成了部分块状初生相, 见图 3-27 (b)。

为了探究 Al-Ce-Sc-Zr 合金中元素的分布, 以及块状相的成分, 图 3-28 为 Sc、Zr 协同添加时所得到的 EPMA 图像, 可以看出, 块状初生相是由 Al、Sc、Zr 组成, 其含量分别为 74.78 at.%、14.21 at.%、10.98 at.%, 可以看出在 Sc、Zr 协同添加下, Sc、Zr 会协同析出的形式生成初生 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相。由于元素偏析生成的初生相, 导致基体内作为形核作用的 Sc、Zr 较少, 使得 Sc、Zr 协同作用时, 对于合金晶粒的细化效果减弱。

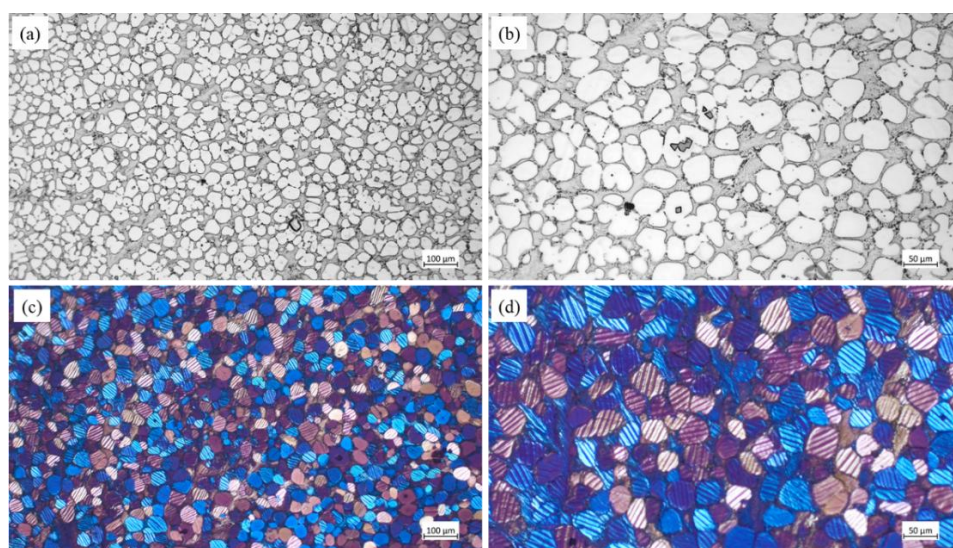


图 3-27 不同放大倍数下, Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金金相组织以及阳极覆膜图片: (a),(b)金相组织; (c),(d)阳极覆膜图

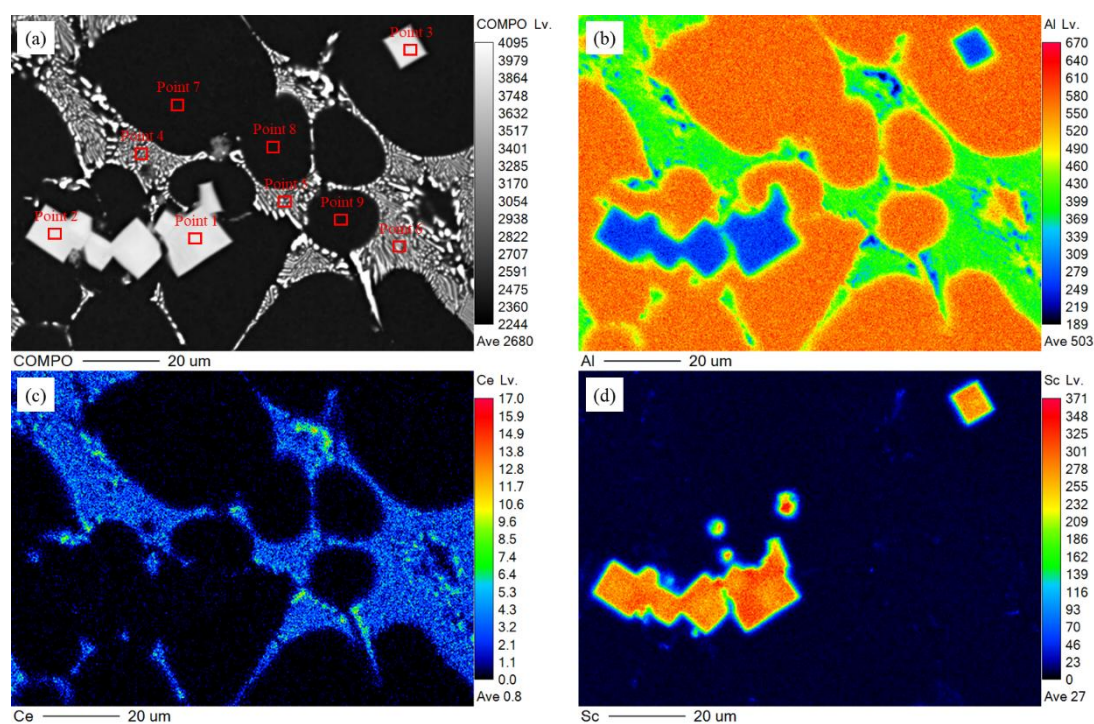


图 3-28 铸态 Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金 EPMA 分析结果

为了探究 Sc、Zr 元素对于 Al-5Ce 合金晶粒细化效果, 本工作选取 Al-5Ce、Al-5Ce-0.5Zr、Al-5Ce-0.5Sc、Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 四种合金样品进行 EBSD 制备。图 3-29 为四种合金 EBSD 数据分析结果, 未添加 Sc、Zr 情况下 Al-5Ce 合金平均晶粒尺寸为 $201 \pm 155 \mu\text{m}$, 在添加 0.5 wt.%Zr 的情况下, 合金晶粒尺寸降低至 $103 \pm 77 \mu\text{m}$ 。相比于 Zr 元素, Sc 的添加对于 Al-5Ce 合金晶粒细化作用更为明显, 当 Sc 的添加量为 0.5 wt.%时, 合金晶粒尺寸达到最小为 $18 \pm 6 \mu\text{m}$ 。当 Sc、

Zr 协同添加时，由于偏析作用，导致 Sc、Zr 作为形核核心的能力减弱，其平均晶粒尺寸为 $30 \pm 13 \mu\text{m}$ 。

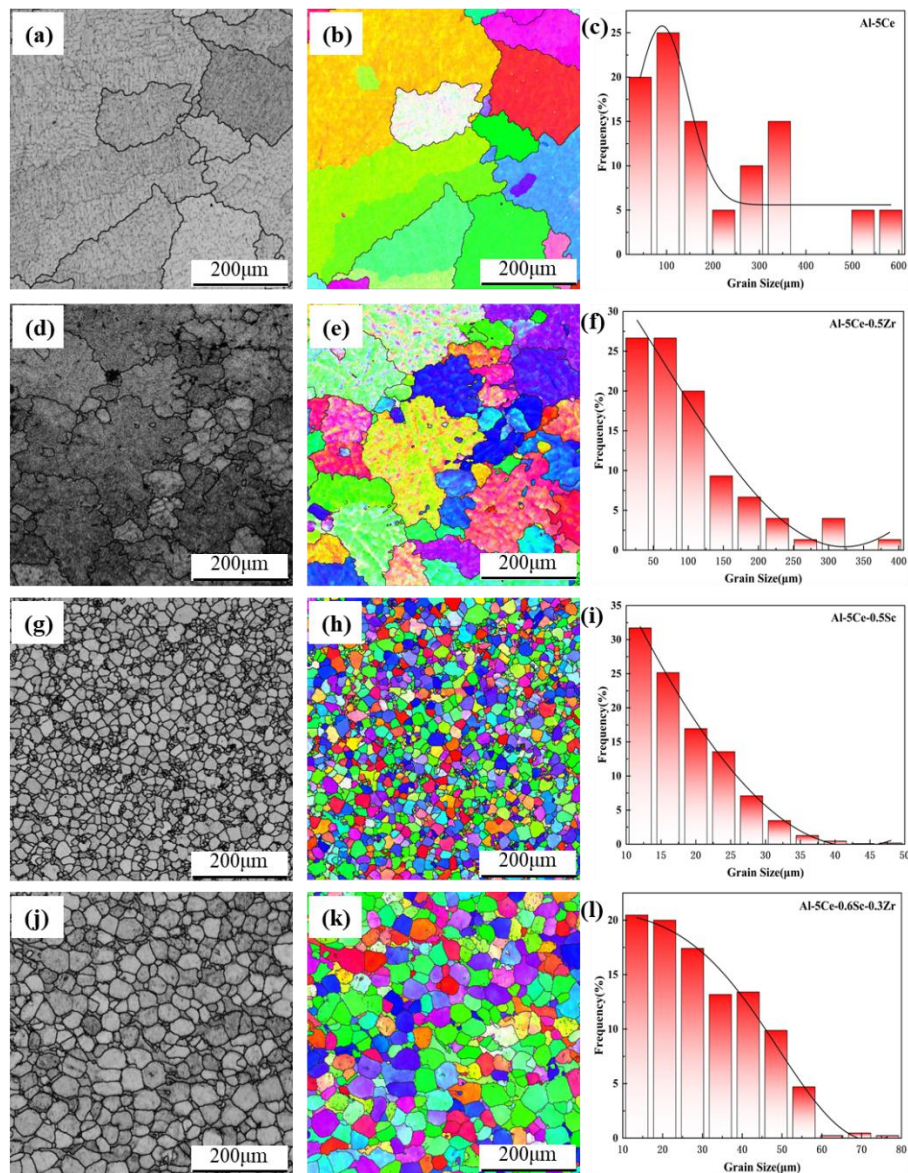


图 3-29 不同 Sc、Zr 含量下 Al-Ce 合金的 EBSD 分析结果：(a),(d),(g),(j)衍射质量图；(b),(e),(h),(k)反极图；(c),(f),(i),(l)晶粒尺寸统计

3.4 本章小结

本文采用热力学软件 PANDAT®相图以及高通量模块，计算了在不同 Ce、Sc、Zr 含量下 Al-Ce 合金的热裂敏感因子，相体积分数以及凝固行为等，计算得出 9 种不同 Sc、Zr 含量的 Al-Ce 合金。并通过铸造实验，验证不同 Sc、Zr 添加量对于合金微观组织的影响，其结论如下：

(1)高通量结果表明，Sc、Zr 元素的添加有利于维持 Al-Ce 共晶合金在凝固过程中低热开裂倾向。Sc、Zr 的添加并未对合金中 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相的含量有着明

显影响，随着 Sc、Zr 的添加其生成的 Al_3Sc 、 Al_3Zr 含量相应的增加。

(2)伪二元相图表明，随着 Sc、Zr 含量对于合金中各相析出顺序影响较大，较低添加量的 Sc、Zr，难以在凝固过程中生成足够作为形核核心的 Al_3Sc 、 Al_3Zr 相，对于 Al-Ce 合金细化效果减弱。

(3)光学显微镜以及阳极覆膜观察可以看出，Zr 的添加并未对 Al-Ce 合金组织产生明显的变化，其任然呈现出明显的树状枝晶组织。伴随着 Sc 的添加量达到 0.5 wt.%时，Al-Ce 合金微观组织转变为等轴晶的形貌组织。随着 Sc 含量的进一步提高至 1 wt.%时，伴随晶粒进一步细化的同时，回生成大量块状初生相。

(4)EPMA 结果表明，当 Sc、Zr 含量添加至 0.5wt.%以上时，会出现块状的初生 Al_3Sc ， Al_3Zr 相，减弱 Sc、Zr 元素对于合金的细化效果。当 Sc、Zr 共同添加时，会协同析出生成 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相。

(5)Sc、Zr 协同添加下，存在少量的块状初生的 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相，由于元素的偏析导致对于合金组织细化的效果减弱。

第4章 Al-Ce-Sc-Zr 合金时效析出动力学

4.1 力学性能

如图 4-1 所示为铸态 Al-Ce 合金拉伸性能,Zr 的添加对于 Al-Ce 合金的抗拉强度 (Ultimate Tensile Strength, UTS) 影响较小,但对延伸率的影响更显著。二元 Al-5Ce 合金的伸长率为 32 %, UTS 为 126 MPa。然而 Al-5Ce-0.25Zr 和 Al-5Ce-0.5Zr 的合金的 UTS 与未添加 Zr 的合金的 UTS 相当。当 Zr 的添加量为 0.5 wt.%时,合金的强度和伸长率同时提高,强度和伸长率分别提高到 137 MPa 和 37 %。Sc 的添加,能够显著增强合金的强度,Al-5Ce-0.5Sc 合金的 UTS 从 126 MPa,增加至 170 MPa,延伸率为 15 %。值得注意的是,当 Sc、Zr 协同添加下,合金的 UTS 并未有着改善,室温下仅有 120 MPa,延伸率为 20 %。

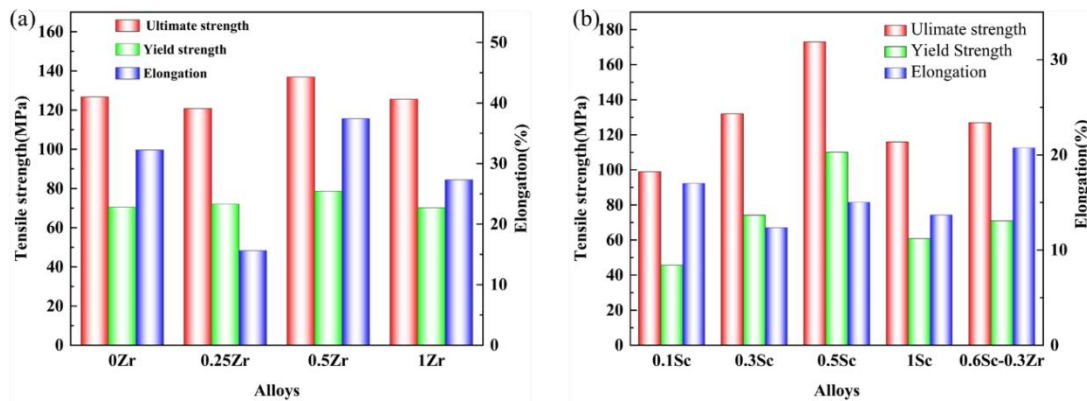


图 4-1 Al-Ce-Sc-Zr 合金室温拉伸性能: (a)Al-Ce-Zr 合金拉伸性能; (b)Al-Ce-Sc 及 Al-Ce-Sc-Zr 合金拉伸性能

图 4-2 为 Sc、Zr 含量对于 Al-5Ce 合金硬度与电导率的影响。在未添加 Sc、Zr 的情况下,铸态 Al-5Ce 合金硬度与电导率为 33.32 ± 1.28 HV, 53.72 ± 0.12 %IACS。Zr 的添加并未改变合金强度,任然保持在 33-34 HV,当 Zr 含量添加至 0.5 wt.%时电导率降至最低达 48.75 ± 0.12 %IACS。当 Zr 含量增加至 1 wt.%时,合金电导率有所上升,这是由于一部分 Zr 元素偏聚形成初生 Al_3Zr 相,减少固溶原子对合金电导的影响。可以看出,Sc 的添加对于合金硬度强化最为明显,伴随着 Sc 的添加合金硬度不断上升,当 Sc 含量在 0.5 wt.%时,合金硬度达到最大值,为 61.46 ± 1.04 HV。相比于 Zr 元素,Sc 的添加对于合金电导率的影响最大,当 Sc 含量大于 0.1 wt.%时,合金电导率从 48.68 ± 0.33 %IACS 降低至 44.81 ± 0.26 %IACS。当 Sc 元素添加至 0.5 wt.%时合金电导略微上升,伴随着 Sc 含量的进一步增大,合金电导率也随之下降。这是由于当 Sc 含量达到 0.5 wt.%时,Sc 元素的偏析减少对合金导电率的影响,然而随着 Sc 的添加增大,合金中

初生 Al_3Sc 相也不断增多, 从而降低合金的导电率。当 Sc、Zr 共同添加时, 合金硬度仅有 $36.68 \pm 0.75 \text{ HV}$, 电导率降低至 $43.22 \pm 0.33 \% \text{ IACS}$ 。

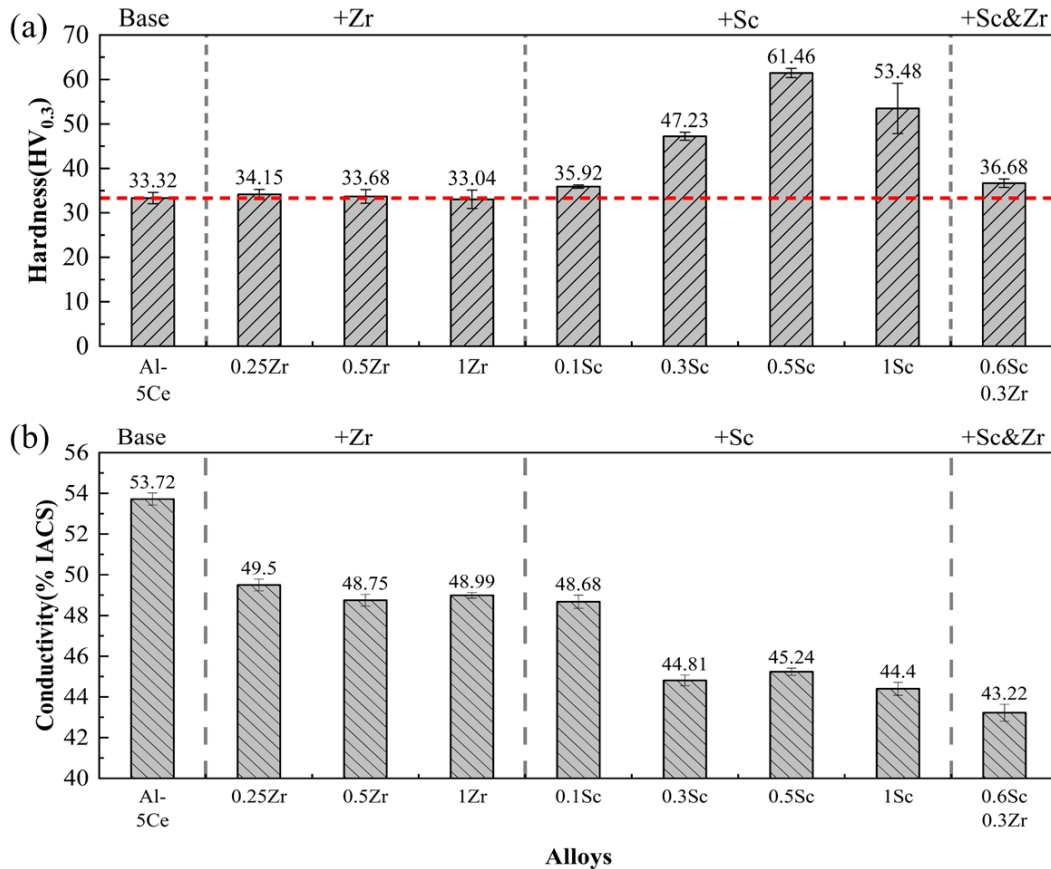


图 4-2 不同成分下 Al-Ce-Sc-Zr 合金硬度及电导率性能: (a)硬度; (b)电导率

4.2 等时时效析出特性

根据图 3-6、3-7 对于在不同温度下铝基体中 Sc、Zr 元素固溶度的变化可知, 200 °C 以上时, 其固溶度在不断的增加并且在 500 °C 下, Al-Ce 合金中能够容纳约 0.06 wt.% 的 Sc、Zr, 较高的 Sc、Zr 固溶在合金中, 难以析出足够强化相。因此为了确定 Sc、Zr 的析出温度, 通过对不同 Sc、Zr 含量下的 Al-5Ce 合金进行等时时效, 时效温度从 150 °C 到 500 °C, 温度间隔为 25 °C, 保温时间 1 h 后水淬, 硬度变化曲线如图 4-3、4-4 所示。图 4-3 (a) 为知添加 Zr 元素情况下 Al-5Ce 合金等时时效过程, 在 150 °C 到 500 °C 时效过程中, 与室温未经过热处理的情况相似, 由于偏析的作用, Zr 含量达到 1 wt.% 时, 生成部分初生 Al_3Zr 相, 导致铝基体中 Zr 含量减少, 因此在等时时效过程之中, 当 Zr 的添加达到 0.5 wt.% 时, 合金硬度达到最高约 34 HV。但由于 Zr 元素对于合金硬度的提升效果较低, 因此在等时时效过程中虽然伴随着 Al_3Zr 相的析出, 但对于合金硬度的提升较低。

Al-Ce-Sc-(Zr)合金在等时过程中的强化行为展现出不同于 Al-Ce-Zr 合金, 图 4-2 (a) 表明相比于 Zr 元素, Sc 的添加对 Al-Ce 合金硬度的提升更为明显。如

图 4-3 (b) 所示, Sc 元素的析出行为, 可以分为四个阶段。I: 150 °C-200 °C, 此时由于时效温度较低, Sc 元素的析出行为缓慢, 难以生成足够的 Al_3Sc 析出相来达到对合金的强化效果, 使得合金硬度仅出现少许波动。II: 200 °C-300 °C, 伴随着温度的升高, Sc 的析出速度不断加快, 大量的 Al_3Sc 开始生成, 此时合金硬度开始快速上升, 析出相对于合金强化效果更加明显。III: 300 °C-400 °C, 合金时效温度达到巅峰, 大量 Al_3Sc 纳米析出相弥散在合金中形成钉扎效应阻碍着位错的运动, Sc 元素在此阶段对于 Al-Ce 合金强化效果达到最高值。IV: 400 °C-500 °C, 伴随着温度的进一步上升, 由于较高的温度, 基体容纳 Sc 元素的能力加大并且合金内相开始粗化, 导致合金强度开始降低, 难以维持强化效果。在 Sc 含量分别在 0.1 wt.%、0.3 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.% 下, 其硬度最大值分别为 $56.81 \pm 2.57 \text{ HV}$ 、 $82.32 \pm 2.26 \text{ HV}$ 、 $80.72 \pm 2.03 \text{ HV}$ 、 $87.4 \pm 2.32 \text{ HV}$ 。

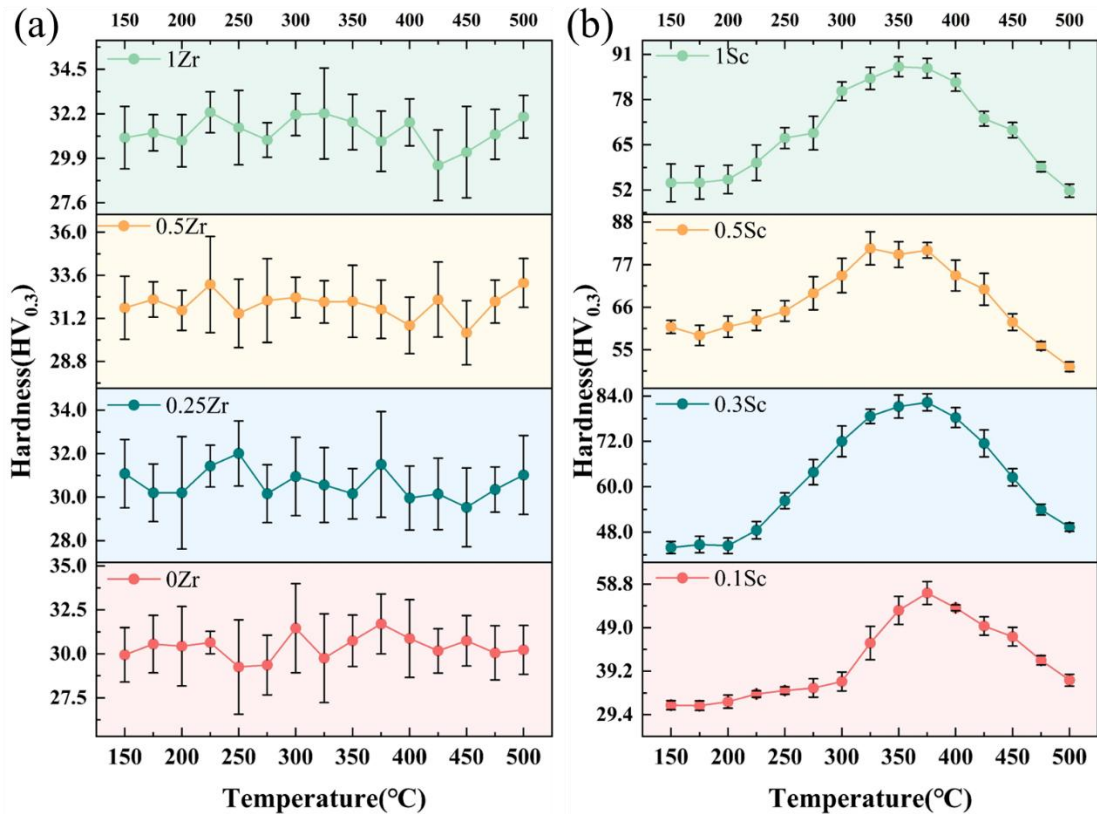


图 4-3 Al-Ce-xSc-yZr 合金等时时效过程中硬度演变规律: (a)Al-5Ce-xZr 合金等时时效过程; (b)Al-5Ce-xSc 合金等时时效过程

在 Sc、Zr 协同添加下, 其强化阶段与 Al-Ce-Sc 合金相似, 但在 400 °C 后, 相比于只添加 Sc 元素, Zr 的添加能够减小 Al-Ce 合金在高温下硬度快速衰减的现象, 如图 4-4 (a) 所示。等时时效过程中, 当温度到达 400 °C 时, Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金达到时效巅峰值为 $85.69 \pm 2.22 \text{ HV}$, 当温度上升至 500 °C 时, 其硬度任能够保持约 80 %, 为 $67.58 \pm 3.01 \text{ HV}$ 。

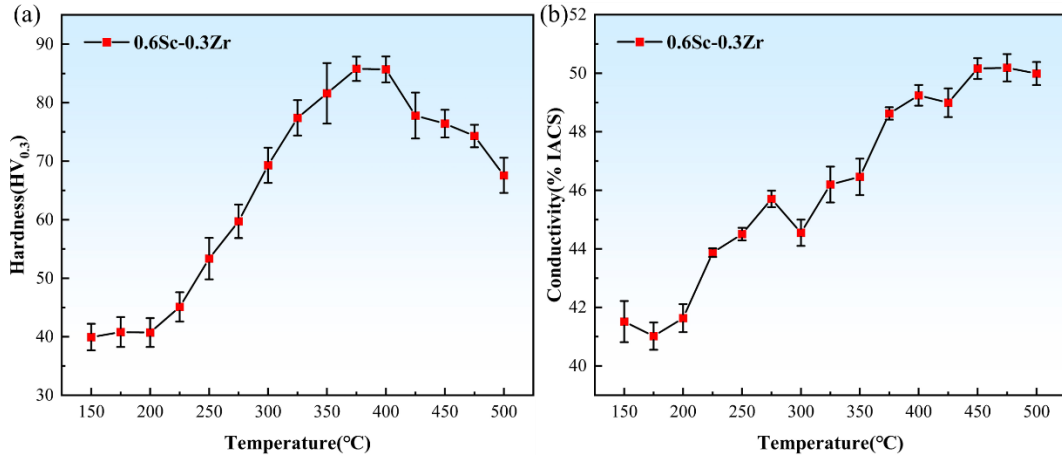


图 4-4 Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金等时时时效过程中硬度与电导率演变规律: (a)硬度;
(b)电导率

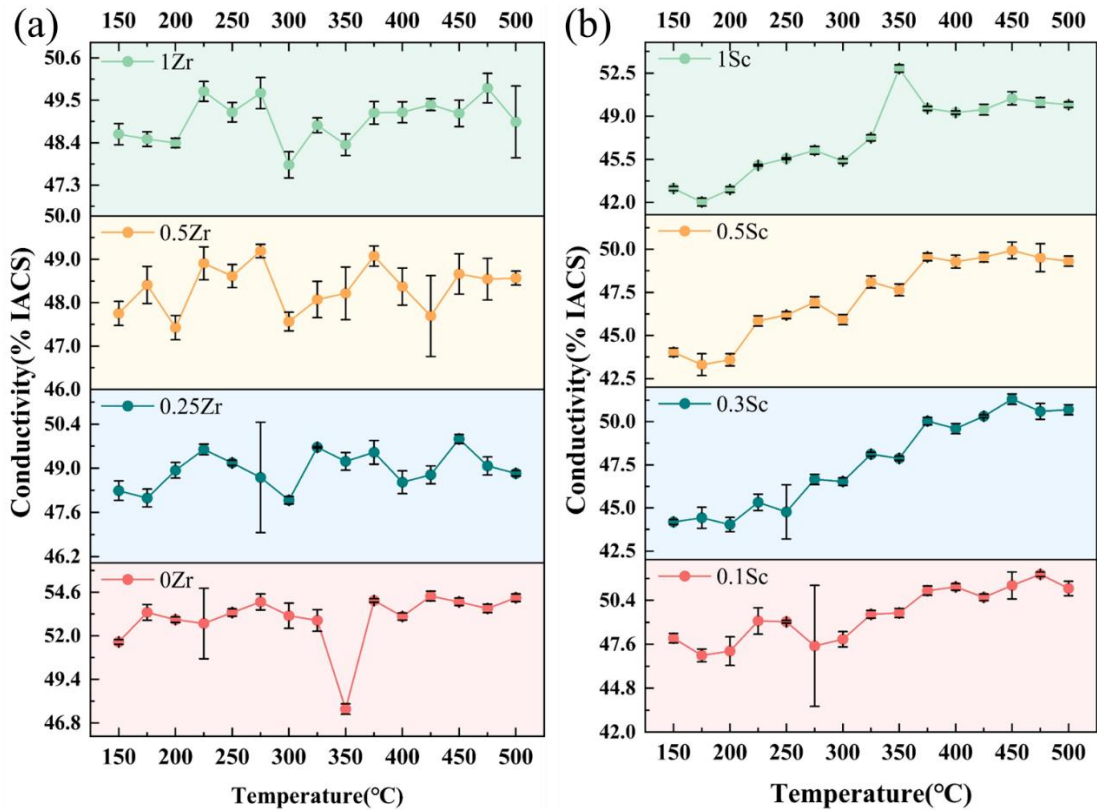


图 4-5 Al-5Ce-xSc-yZr 合金等时时时效过程中电导率演变规律: (a)Al-5Ce-xZr 合金等时时时效过程;
(b)Al-5Ce-xSc 合金等时时时效过程

4.3 等温时效析出特性

铝合金中的 Sc、Zr 元素在时效过程之中生成的 Al_3Zr 、 Al_3Sc 析出相具有立方 L_{12} 结构, 并且高温稳定性能优异, 其与基体的晶格错配度小, 对基体的强化作用明显。但 Sc、Zr 元素在 Al 基体中的扩散速率较低, Al-Zr、Al-Sc 系合金在高温下长时间时效才能析出 Al_3Zr 、 Al_3Sc 析出相, 这一方面导致析出相数量偏

低，削弱强化效果，另一方面导致较高的工业化生产成本。结合上述等时时效特性发现，随着温度的提高，Sc、Zr析出速率加快，能够大大降低合金时效孕育周期，但过高的温度会导致合金强度难以达到最优。因此，为了探究Sc、Zr元素最佳时效周期，结合上文等时时效结果，本文通过建立不同温度参数（300℃、350℃、400℃、450℃、475℃、500℃）与Sc、Zr添加量和时间的关系，进行等温时效实验，探究Al-Ce合金中，Sc、Zr元素最佳析出温度与时间。

图4-6为不同温度下，等温时效过程中，合金硬度与时间的关系。可以看出，在添加Sc元素以及Sc、Zr协同添加下，合金的硬度变化趋势相似，但时效析出孕育期、硬度平台期以及时效后期存在明显的差异。在300℃，1h热处理下，合金的强度并未出现明显的变化，1h之后合金强度开始快速上升，约6h后硬度进入平台期，增长速度缓慢。伴随着等温时效温度的升高，时效孕育周期以及平台期都有着降低。当时效温度达到450℃时，保温1h后，合金硬度就从时效巅峰迅速下降。表4-1为Al-5Ce-Sc-(Zr)合金在不同时效温度下的时效巅峰参数，可以看出时效温度的提高对于合金时效巅峰硬度影响较低，各Sc含量（0.1wt.%、0.3wt.%、0.5wt.%、1wt.%）时效巅峰硬度分别约52HV、82HV、80HV、89HV。伴随着温度的提高，Sc元素析出速率加快导致合金达到时效巅峰时间减小，在300℃下保温20h后，Al-Ce-Sc合金达到时效巅峰，当热处理温度分别在350℃、400℃、450℃时，时效巅峰温度分别降低至2h、1h以及小于1h。然而，在时效温度上升降低达到巅峰时间的同时，合金强度在时效后期降低速度也在加快。在只添加Sc的情况下，合金在不同温度450℃保温400h后的强度仅仅只有巅峰硬度的40%。相比于至添加Sc的情况下，当Sc、Zr协同添加时能够减弱Sc、Zr析出速率，在300℃下，达到时效巅峰所需时间为80h。并且，在Sc、Zr同时添加下，合金强度在长时间保温下，任然能够保存较高的强度（300℃，98.51%；350℃，92.21%；400℃，74.86%；450℃，46.57%）。当温度达到475℃时，并未出现明显的硬度平台期，合金达到时效巅峰硬度时，合金强度开始迅速下降。相比于Sc元素，Zr元素在等温处理下，并未展现出明显的强化趋势，与室温状态下相似，在时效过程中，Zr的添加量在0.5wt.%时，对于合金的强化效果最优。

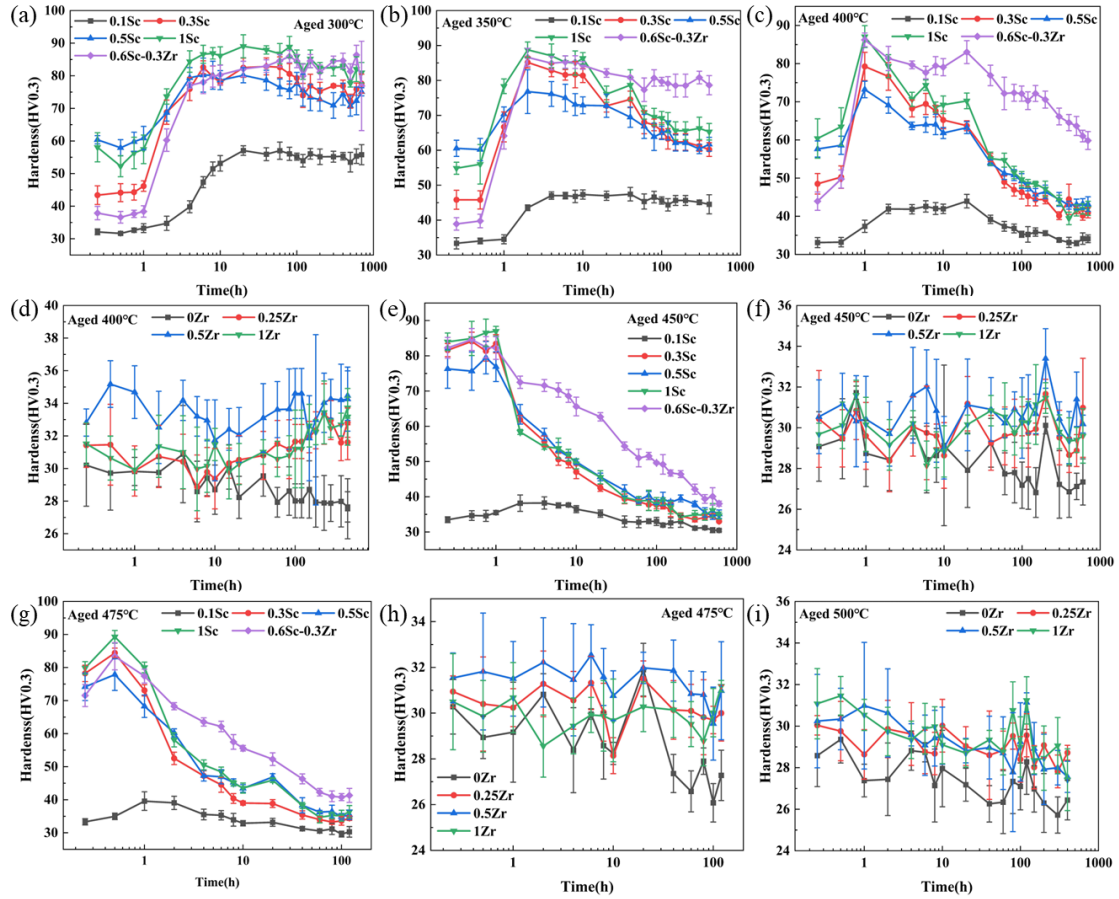


图 4-6 Al-Ce-xSc-yZr 合金等温时效过程中硬度演变规律

表 4-1 Al-5Ce-Sc-(Zr)合金时效巅峰参数

成分	温度(°C)	时间(h)	硬度(HV)	时间(h)	硬度(HV)
0.1Sc	300	20	57.06	400	55.32
0.3Sc	300	40	82.88	400	76.86
0.5Sc	300	20	80.17	400	74.36
1Sc	300	20	89.05	400	82.78
0.6Sc-0.3Zr	300	80	85.92	400	84.64
0.1Sc	350	10	47.34	400	44.54
0.3Sc	350	2	85.16	400	60.22
0.5Sc	350	2	76.8	400	61.72
1Sc	350	2	88.77	400	65.30
0.6Sc-0.3Zr	350	6	85.28	400	78.64
0.1Sc	400	6	42.58	400	33.14
0.3Sc	400	1	79.26	400	44.45
0.5Sc	400	1	73.22	400	42.9
1Sc	400	1	87.07	400	39.44
0.6Sc-0.3Zr	400	1	86.22	400	64.54
0.1Sc	450	2	38.2	400	31.2
0.3Sc	450	0.5	84.1	400	34.1
0.5Sc	450	0.75	79.5	400	35.5

1Sc	450	1	87	400	34.8
0.6Sc-0.3Zr	450	0.5	84.6	400	39.4

图 4-7 为不同温度下 Al-Ce-xSc-yZr 合金等温时效过程中电导率演变规律，在添加 Sc 的情况下，合金电导率在 300 °C-400 °C 的温度下，保温 700 h 合金电导率依然保持上升趋势，随着温度的进一步提高，合金电导率在保温 300 h 后达到峰值并开始降低，当温度达到 475 °C 后，保温 100 h 开始逐渐下降。与添加 Sc 相比，添加 Zr 元素的合金在 400 °C 下，合金电导率在保温 100 h 下，合金电导率上升速率缓慢。当温度达到 450 °C 以上时，Zr 元素析出生成 Al_3Zr 的速率逐渐加快。

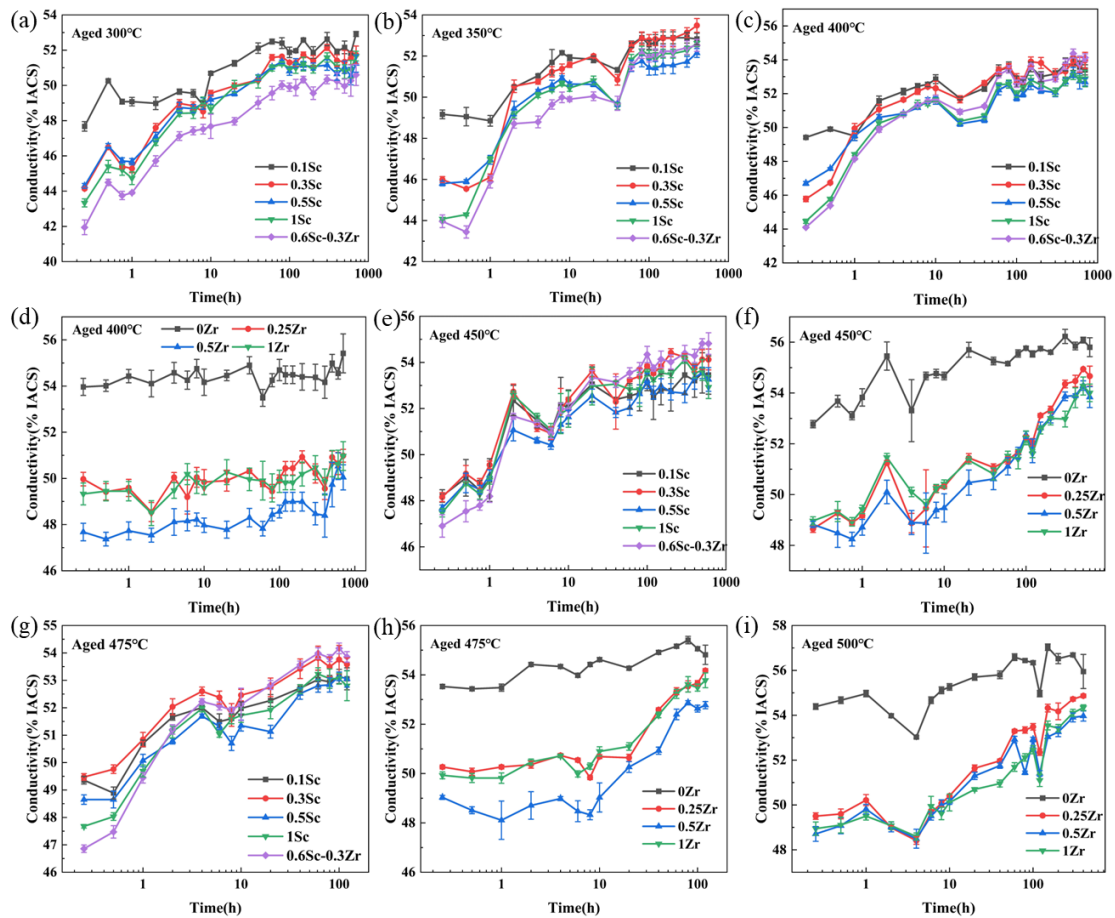


图 4-7 Al-Ce-xSc-yZr 合金等温时效过程中电导率演变规律

4.4 时效析出动力学

4.4.1 时效热处理工艺优化与时效析出相演变机理

经过时效热处理后，纳米级 $L1_2-Al_3Sc$ ， Al_3Zr 相能够充分析出，通过钉扎效应阻碍位错的运动，等温时效处理发现，Sc 元素在 300 °C，6 h 后的硬度接近峰

值，并能够在 400 h 后保持 96% 的强度。随着时效温度的增加， Al_3Sc 相的强化效果减弱。Zr 的添加能够减缓 Sc 元素在高温中的过时效行为，当 Sc、Zr 共同添加时，350 °C，6 h 后其硬度接近时效峰值。如图 4-8 所示为，Al-5Ce、Al-5Ce-0.5Zr、Al-5Ce-0.5Sc、Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 四种合金经过 300 °C，6 h 和 350 °C，6 h 后的拉伸结果。由于 Al_3Sc 的析出，合金的抗拉强度由室温下的 170 MPa，在 300 °C 和 350 °C 下，分别提升至 228 MPa 和 173 MPa，然而延伸率分别仅有 4.34 %，1.09 %。延伸率的大幅降低，这是由于大量 Al_3Sc 相的生成阻碍位错运动的同时，位错难以绕过，塑性变形能力被抑制，从而导致了合金韧性的降低。相比于 300 °C，350 °C 下，Al-5Ce-0.5Zr 合金的延伸率从 22.66 % 增加到 28.31 %，这是由于 300 °C 下， Al_3Zr 相难以析出，未能起到强化作用，经过热处理后，合金性能下降较快。350 °C 下， Al_3Zr 相开始生成，减弱高温下 Al-Ce 合金相的粗化。

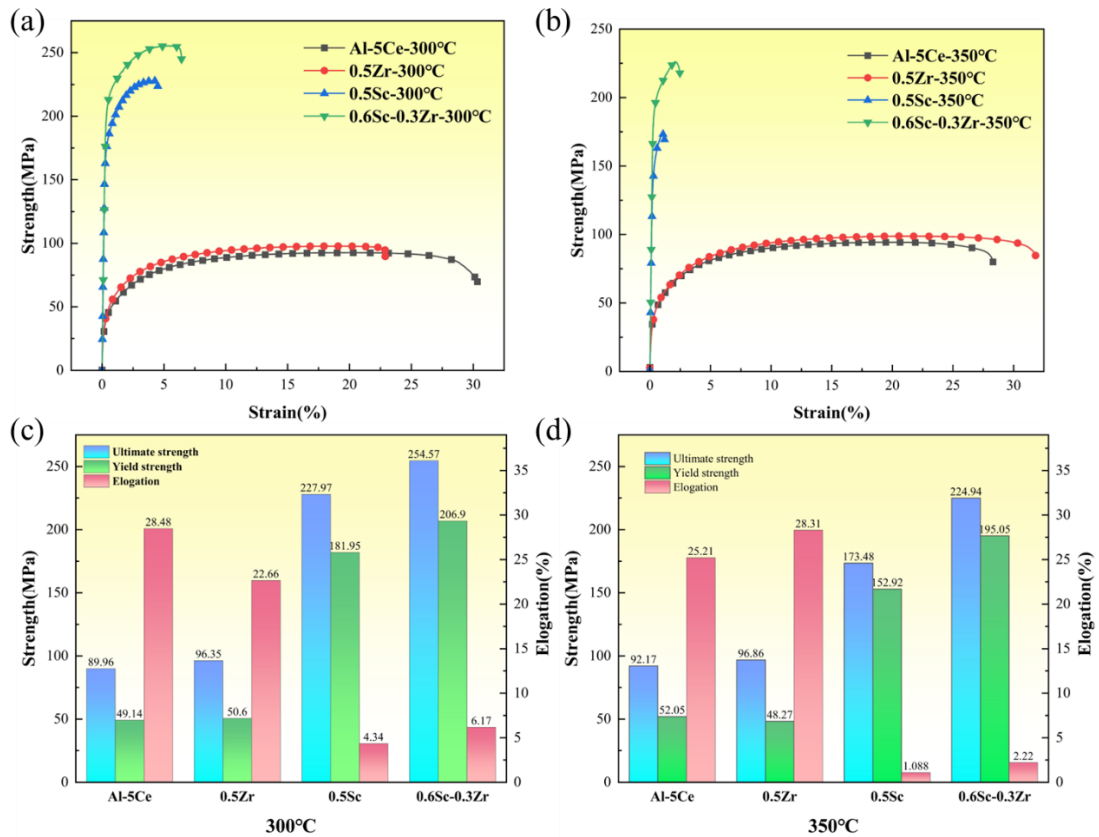


图 4-8 不同热处理温度下 Al-Ce 合金拉伸曲线: (a),(c)300 °C,6 h; (b),(d)350 °C, 6 h

4.4.2 强度、导电率的机器学习预测模型及反求设计

数据收集: 通过将上文探究不同成分下，Al-Ce-Sc-Zr 合金的等时时效数据，包括合金成分、时效温度以及时效时间等条件作为机器学习数据集。样品制备与测试均采用同一条件与设备，减少了实验误差，以保证实验数据的可信度与准确性，提高后期模型验证的准确率。为了验证模型预测的准确性，通过将数据集中

的 90%用于训练和测试机器模型，剩余 10 %数据用于预测。本研究机器学习过程如图 4-8 所示。利用训练数据对不同算法进行训练，并在测试数据的基础上检验模型的性能。之后借助验证数据对不同合金的硬度、电导率进行了预测。模型评估采用决定系数 (R-square, R^2)、平均绝对误差 (Mean Absolute Error, MAE)、平均绝对百分比误差 (Mean Absolute Percentage Error, MAE%)、均方误差 (Mean Squared Error, MSE) 作为评判标准，计算公式如式 (4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4) 所示。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i' - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4-1)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i' - y_i| \quad (4-2)$$

$$MAE\% = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i' - y_i}{y_i} \right| \quad (4-3)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i' - y_i)^2 \quad (4-4)$$

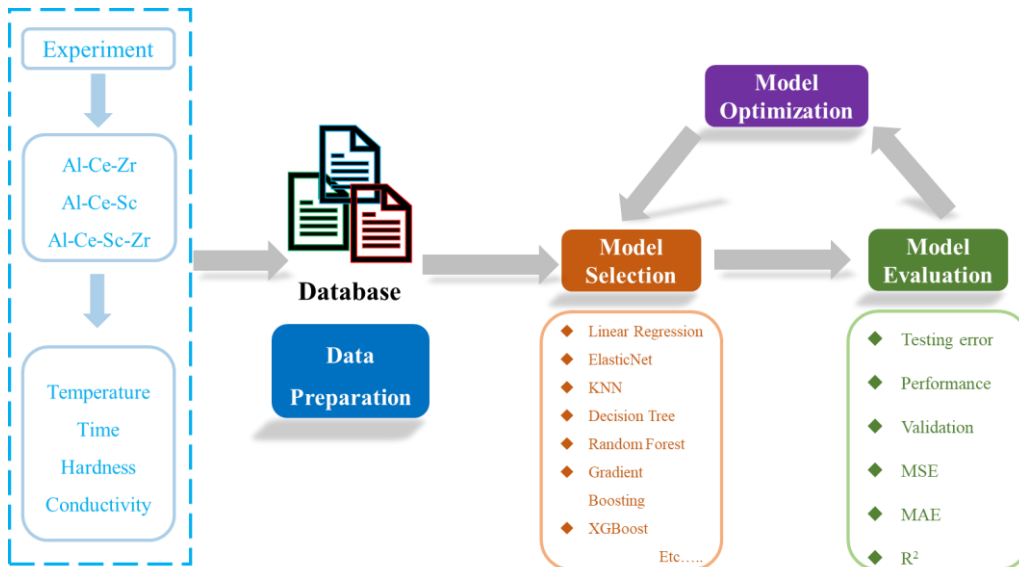


图 4-9 机器学习过程图

在机器学习模型的构建过程中，数据预处理阶段收集的基础数据往往包含大量冗余特征，这些无关变量不仅显著增加模型的复杂度，还可能导致模型出现过拟合的现象。因此，特征值筛选是前期机器学习提升模型性能的关键环节。热图分析法作为特征工程中的经典工具，通过可视化皮尔逊相关系数矩阵，能够直观揭示多维特征间的复杂关联模式。图 4-10 为各特征相关的热图，数值绝对值的大小表明两个特征的相关程度，数值越接近 1 表明相关性越大，正值代表正相关。图 4-10 中可以看出硬度和电导率呈现出典型的负相关性 (-0.36)，这对于上文中说明的强度与电导率矛盾结果一致，合金化元素的引入引发的晶格畸变会显著提升材料硬度，但同时也加剧了电子散射效应，导致电导率下降。从图中可以看出，对于 Al-Ce 合金硬度提升的来源主要来自于 Sc 元素的添加。温度与时效

处理时间对于有利于合金电导率的提升，这是由于时效过程中，纳米强化相的析出，减少合金电导率的损失。

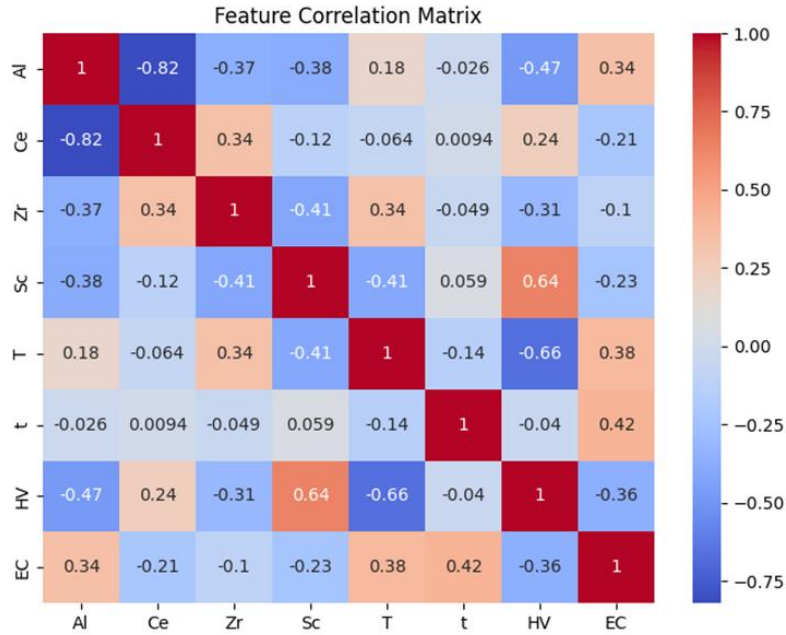


图 4-10 各结构特征之间热图

为了预测 Al-Ce-Sc-Zr 合金时效过程之中的硬度与电导，根据训练数据训练和开发了 11 个不同的模型，并利用测试数据进行了测试为了提高模型的性能和可预测性，引入了超参数优化技术。选取优化后的超参数后，所有模型均在训练数据上进行训练。所有模型的性能参数如表所示，可以看出 XGBoost 模型对于合金硬度和电导率预测都有着良好的效果（ $MSE = 4.1103$, $MAE = 5.62\%$, $R^2 = 0.9877$ for hardness, $MSE = 0.1478$, $MAE = 0.55\%$, $R^2 = 0.9754$ for Conductivity）。

在机器学习模型的构建过程中，进行验证是至关重要的步骤，它有助于预测模型在面对全新且未知数据时的表现，并评估模型的泛化能力。仅在评估数据上进行测试是不够的，因为这无法保证测试结果对模型训练过程的客观独立性。因此，保留 10 %的数据用于验证模型。图 4-11，4-12 显示了所有模型预测硬度和电导率的验证和比较。最初的七个模型（a-g）的预测结果与理想值相差甚远，而另外四个模型（h-k）的预测结果与理想值非常接近。XGBoost 模型在硬度的完美预测上表现出几乎完全的预测。

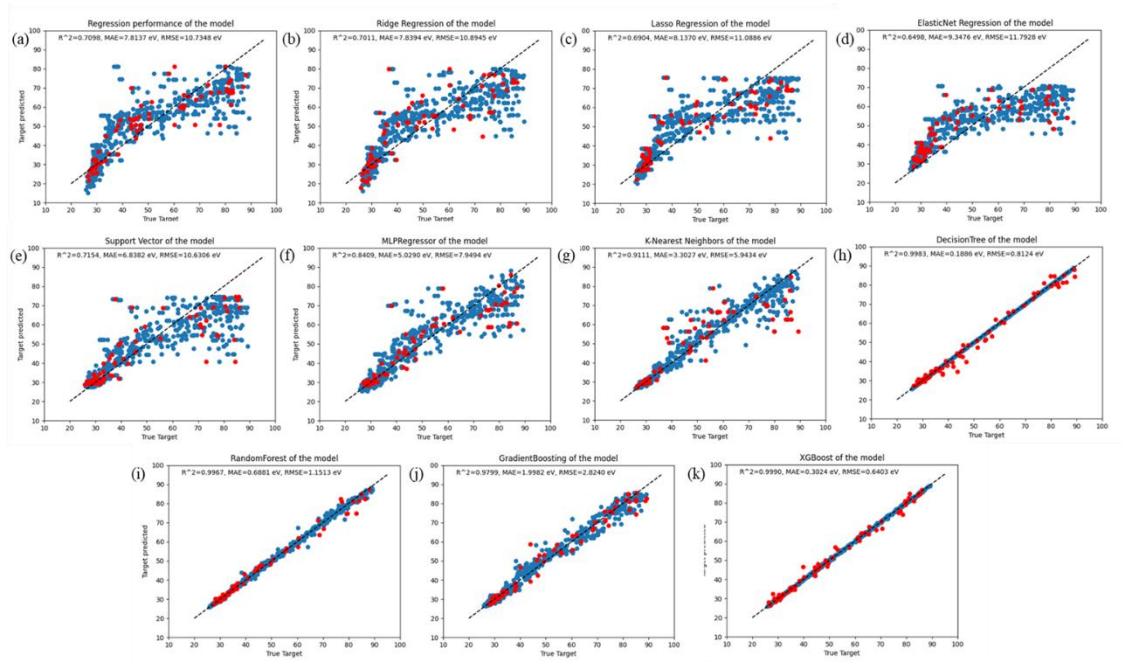


图 4-11 各机器学习模型用于硬度预测的验证与比较: (a)Linear Regression; (b)Ridge Regression; (c)Lasso Regression; (d)ElasticNet; (e)Support Vector; (f)Multi-layer Perceptron; (g)KNN; (h)Decision Tree; (i)Random Forest; (j)Gradient Boosting; (k)XGBoost

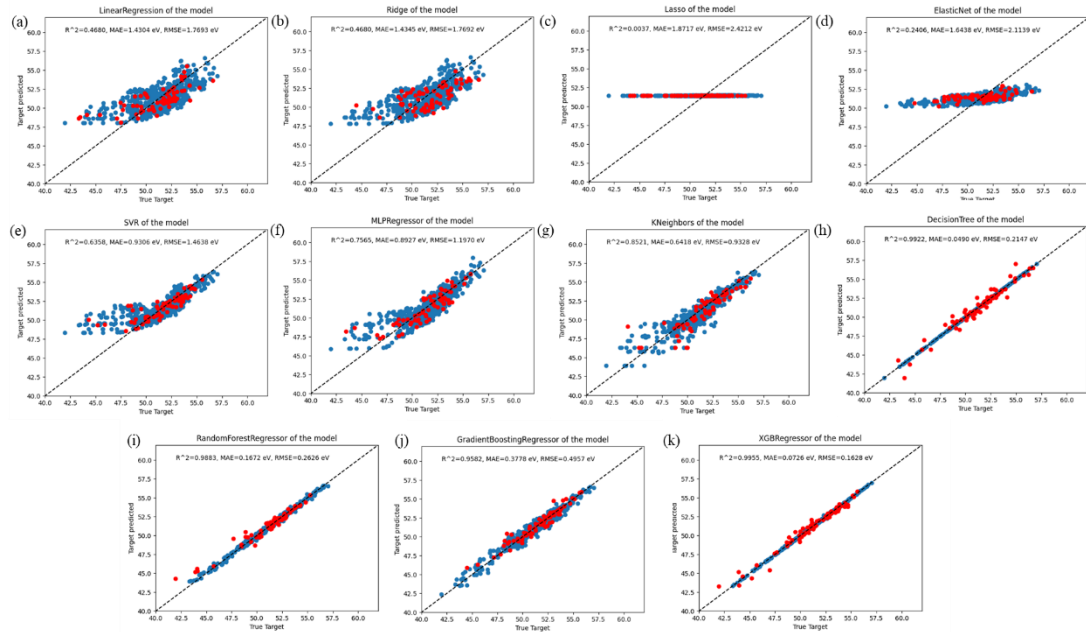


图 4-12 各机器学习模型用于电导预测的验证与比较: (a)Linear Regression; (b)Ridge Regression; (c)Lasso Regression; (d)ElasticNet; (e)Support Vector; (f)Multi-layer Perceptron; (g)KNN; (h)Decision Tree; (i)Random Forest; (j)Gradient Boosting; (k)XGBoost

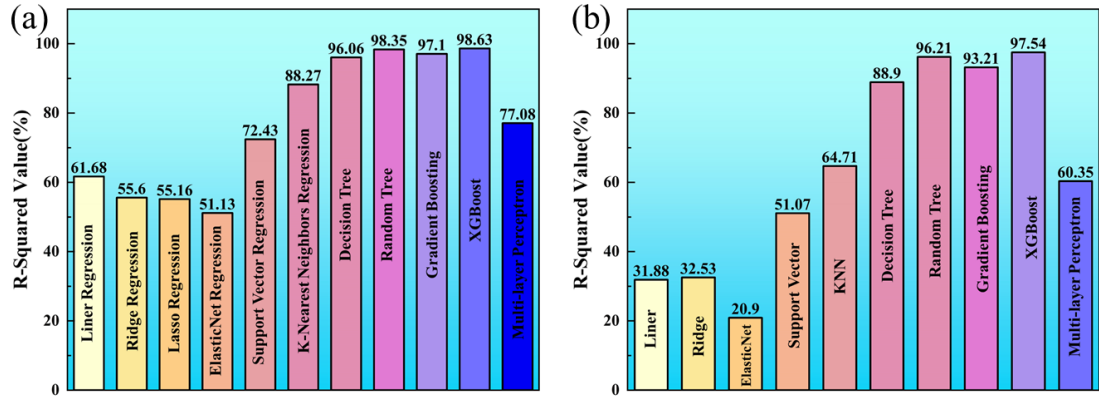
图 4-13 不同机器模型预测硬度与电导率的 R^2 值: (a)硬度; (b)电导

表 4-2 各机器学习模型用于硬度与电导预测的验证结果

Model	Hardness			Conductivity		
	MSE	MAE	MAE(%)	MSE	MAE	MAE(%)
Linear Regression	128.8901	7.5903	16.43	4.095	1.6224	3.17
Ridge Regression	131.0669	8.1399	16.82	4.0563	1.6108	3.14
Lasso Regression	131.9477	8.3489	17.25	6.0413	1.7556	3.43
ElasticNet Regression	144.3557	9.4537	19.53	4.7557	1.5854	3.09
Support Vector Regression	128.9267	6.8016	14.05	2.9414	1.0568	2.06
K-Nearest Neighbors Regression	66.0686	5.0858	10.51	2.1215	1.0632	2.08
Decision Tree	7.5896	1.7417	3.6	0.6671	0.5536	1.08
Random Forest	5.9326	1.6479	3.41	0.2281	0.3754	0.73
Gradient Boosting Regression	14.3886	2.7197	5.62	0.4083	0.5059	0.99
XGBoost	4.1103	1.4622	3.02	0.1478	0.2808	0.55
Multi-layer Perceptron	90.5702	6.0541	12.51	2.3838	1.1794	2.30

图 4-14 (c), (d) 是用于解释 XGBoost 模型 SHAP 值分布的散点图, 我们可以了解每个特征对模型的预测是正向的还是负向的, 图中的每一个点代表了每个样本的每个特征对模型输出的贡献, 颜色代表了特征值的大小的, 红色越深表明特征值越大, 蓝色越深表明特征值越小。从图中可以看出, Sc 元素含量对 Al-Ce 合金的硬度预测起正向作用, Sc 元素含量越高, 硬度越大; Zr 元素含量对其硬度贡献的预测作用并不明显; 温度的大小对其硬度的预测起负向作用。同理, 在 Al-Ce-Sc-Zr 合金之中, 时效温度以及时间的增加有利于合金电导率的提升图 4-14 (a), (b) 显示了 XGBoost 模型的 SHAP 重要性排序, 可以看出无论是硬度还是电导率其特征重要性从大到小分别为 Sc>温度(T)>时间(t)>Zr>Al>Ce。

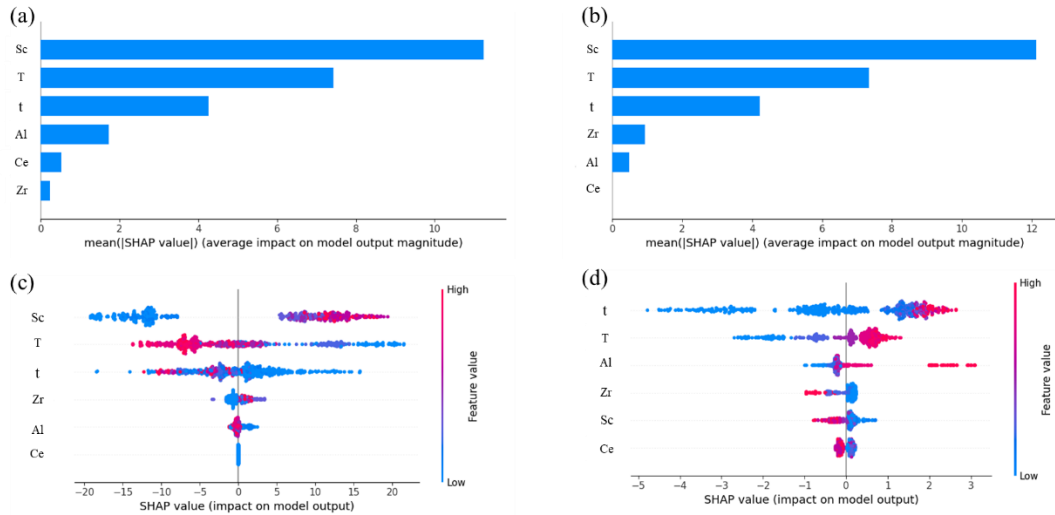


图 4-14 XGBoost 模型的 SHAP 重要性和 SHAP 值散点分布: (a),(c)硬度; (b),(d)电导

4.4.3 基于 XGBoost 模型的机器学习逆向预测

XGBoost 模型表现出对于 Sc、Zr 析出强化 Al-Ce 合金的高准确性 ($MSE = 4.1103$, $MAE = 5.62\%$, $R^2 = 0.9877$ for hardness, $MSE = 0.1478$, $MAE = 0.55\%$, $R^2 = 0.9754$ for Conductivity), 为了了解 XGBoost 模型对于数据扩展以及逆向成分预测的准确性, 本文通过加入 Jie Qi 等^[82]在 Al-RE 合金中添加 Ni、Mg 过程中合金硬度随时间、温度的变化数据与不同温度下 Al-Ce-Sc-Zr 合金的等温时效数据作为数据库, 设计出一种高硬度 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金。图 4-15 为加入后的结果, 可以看出加入新的数据后 XGBoost 模型任展现出良好的精确度 ($R^2=0.9980$), Sc 元素任然最为影响 Al-Ce 合金硬度最为主要的因素。

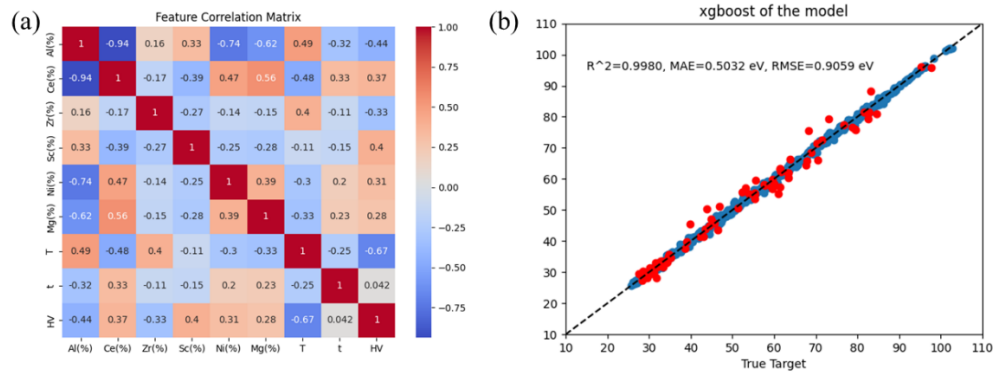


图 4-15 XGBoost 模型的硬度预测的验证与比较：(a)热图；(b)预测与比较

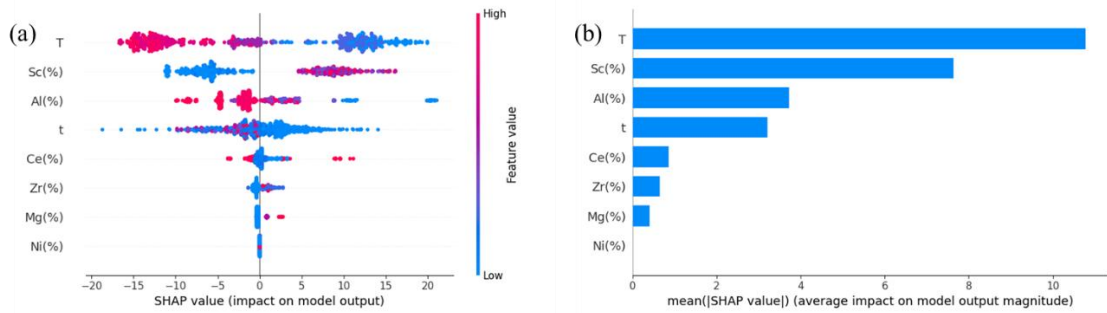


图 4-16 XGBoost 逆向预测模型：(a)SHAP 值散点分布；(b)SHAP 重要性

表 4-3 为 XGBoost 模型逆向预测的成分，为保证合金制备过程中材料配比的精确性，以及减少合金在制备过程中的损耗，拟采取的实际设计成分为 Al-10Ce-0.4Sc-0.5Zr-0.3Ni-0.2Mg，经检测后得出的铸锭成分如表 4-3 中实际成分所示。

表 4-3 机器学习逆向预测合金成分

Alloy	Al	Ce	Sc	Zr	Ni	Mg
预测成分	88.829	9.7329	0.4088	0.5025	0.3352	0.2013
设计成分	88.6	10	0.4	0.5	0.3	0.2
实际成分	89.161	9.916	0.309	0.206	0.332	0.076

为了系统验证基于 XGBoost 机器学习模型对 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金硬度预测的可靠性，本研究通过实验测试与理论预测的对比分析，深入探讨了模型在时效热处理过程中的预测精度及适用性。图 4-16（a）展示了为合金在 300 °C 时效温度下，不同保温时间下的预测硬度与实际硬度曲线。其中红色曲线为预测曲线，当保温时间为 0.5 h 时，模型预测硬度值为 64.73 HV，而实际测得硬度为 63.86 ± 2.8 HV，二者相对误差仅为 1.36%；随着保温时间延长至 5 h，预测值（94.59 HV）与实验值（ 102.34 ± 2.63 HV）间误差略微扩大至 7.57%，这可能与初期析出相的非均匀形核动力学偏差有关；当保温时间进一步增加至 10 h 和 15 h 时，预测硬度（96.13 HV、96.42 HV）与实测值（ 98.52 ± 1.28 HV、 98.26 ± 0.85 HV）

的误差分别收敛至 2.42% 和 1.87%。可以看出对于设计出的合金，XGBoost 对其硬度预测准确率均在 10 % 以下，对于合金性能预测展现出优异的准确性。图 4-14(b) 为通过该模型得出的在不同处理温度下的 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金时效强化模型，可以看出随着温度的升高合金时效平台期减小，当热处理温度大于 400 °C，合金硬度达到巅峰后开始快速降低。

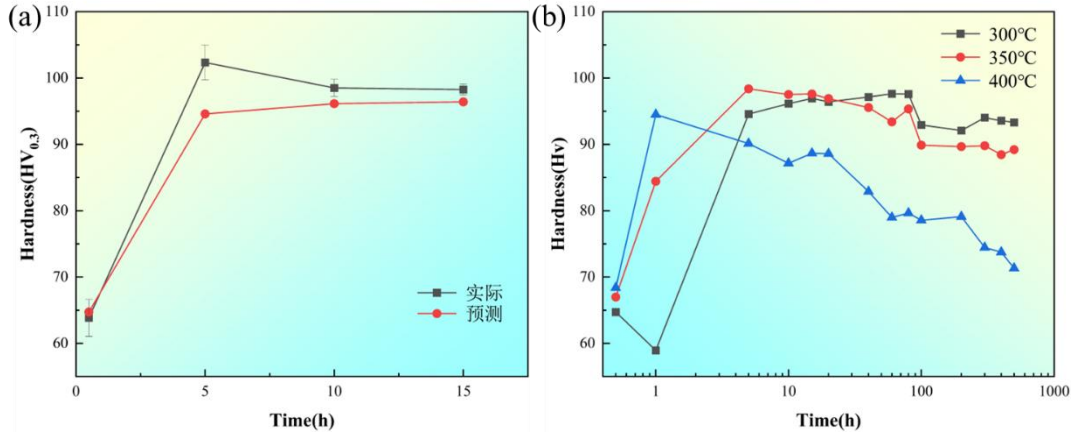


图 4-16 基于 XGBoost 模型的逆向验证与预测

图 4-17 是利用 PANDAT® 软件计算得出的 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金的线计算结果。在凝固过程中，熔体中最先反应生成 Al_3Zr 相，作为形核核心。当温度降低至 636 °C 时，FCC 相开始生成，随着液相中 Sc 的含量增多，随之 Al_3Sc 与 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相开始析出。在凝固后期，剩余液相含量仅有 5.9935 % 时，开始析出少量 Al_3Ni 相。随着凝固的结束与温度的降低，铝基体中固溶的 Sc、Zr、Ni 含量逐渐减小，并同时析出对应的 Al_3X (X=Sc、Zr、Ni) 相。

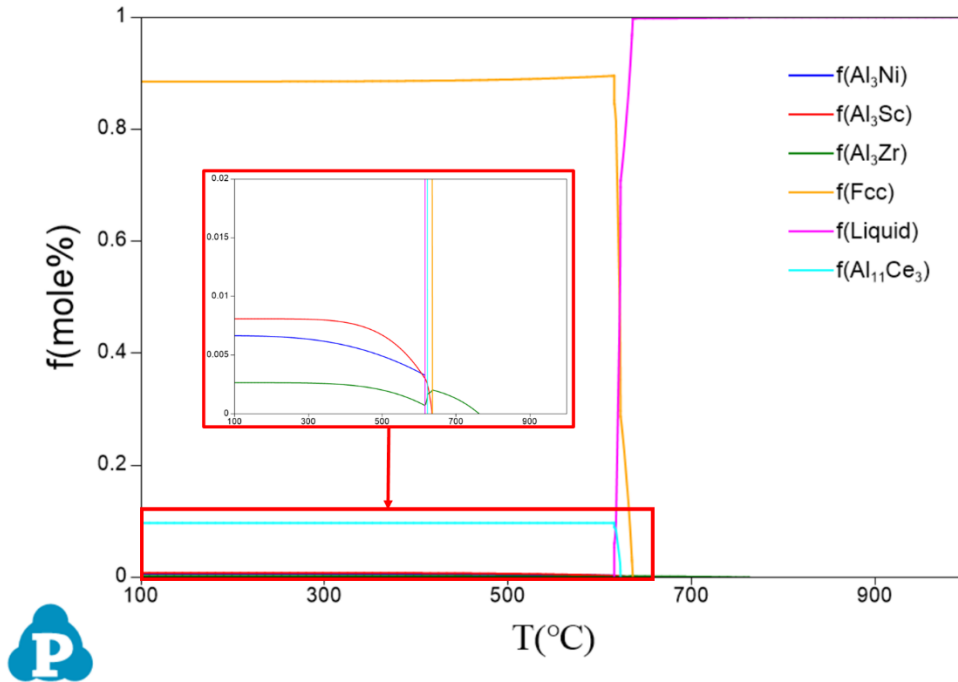


图 4-17 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金线计算

图 4-18 是通过 EPMA 对 300 °C，0.5 h 处理后的 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金进行的面扫描结果，可以看出，合金中有白色块状相主要是由 Al、Ce 元素组成，经过定量分析（如表 4-4 所示，Al、Ce 含量分别为 76.72 at.%、23.24 at.%）后得知，白色块状相为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相。在 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共计相周边存在少量灰色相，并且伴随着大量 Ni 的富集，如图 4-18 (a)、(f)，结合热力学计算可知，该相为 Al_3Ni 。除了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 与 Al_3Ni 相，合金中存在着 Sc、Zr 的富集现象，且 Sc、Zr 的分布相似，可以看出经过热处理后，大量的 Sc 元素会携带者 Zr 元素协同析出，如图 4-18 (d)、(e) 所示。而由于添加的含量较低，Mg 则是以固溶的形式存在于基体中。

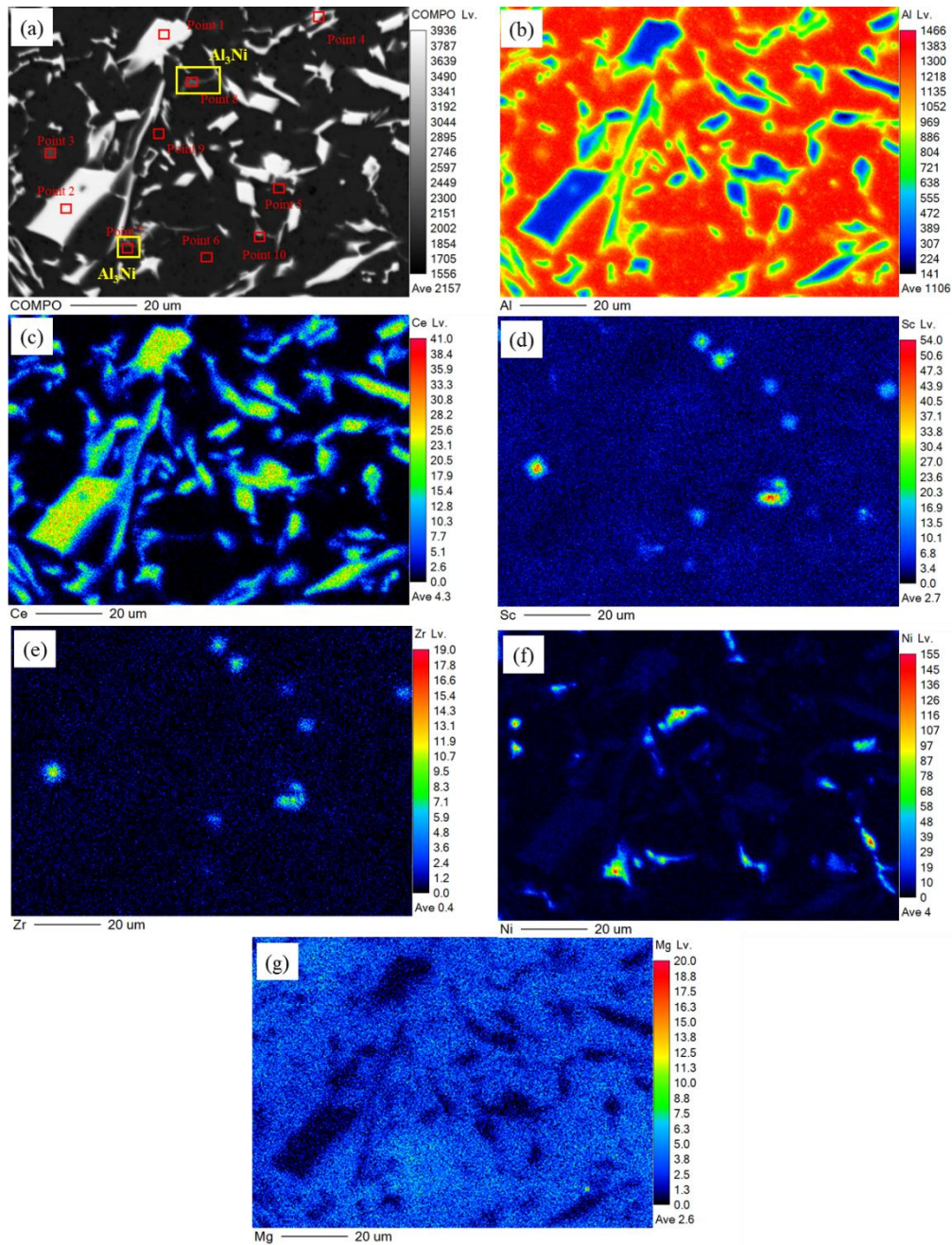


图 4-18 铸态 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金 EPMA 分析结果

合金中伴随着 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 、 Al_3Ni 相的生成，还存在着块状相的存在，如图 4-19 所示。经过 EPMA 定量分析结果如表 4-5 所示，灰色块状相为初生 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ ，其 Al、Sc、Zr 含量分别为 75.93 at.%，12.39 at.%，11.60 at.%。综上，在 Al-Ce-Sc-Zr 合金之中添加 Ni、Mg 之后，存在部分 Al_3Ni 强化相，而 Mg 则是以固溶的形式存在基体中。对于强度的贡献主要来源是来自 Sc 的添加，经过时效后，Sc、Zr 会以共同析出形式生成 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 。

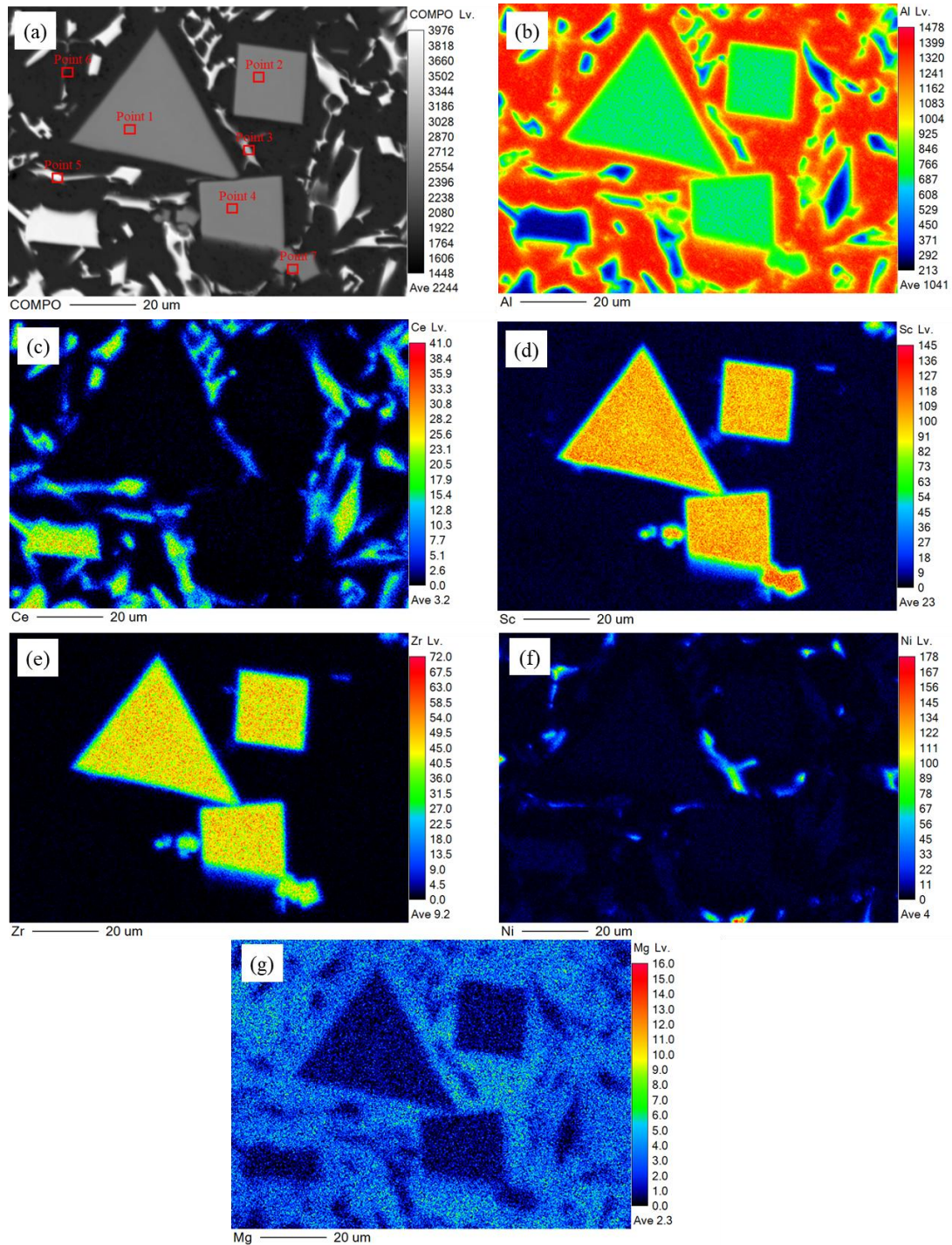


图 4-19 铸态 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金初生相 EPMA 分析结果

表 4-4 EPMA 对 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金定量分析结果

Area	Al (at.%)	Ce (at.%)	Sc (at.%)	Zr (at.%)	Ni (at.%)	Mg (at.%)
Point 1	76.6429	23.2935	0	0.0212	0.0424	0
Point 2	76.7982	23.1886	0	0.0009	0.0123	0
Point 3	97.6889	0.0189	1.3101	0.8079	0.0077	0.1664
Point 4	94.2322	5.3833	0.0897	0.0352	0.0342	0.2254
Point 5	94.8835	2.1133	1.8543	0.9385	0.034	0.1763
Point 6	99.31	0.0269	0.2605	0.1033	0.0165	0.2829
Point 7	95.336	0.2442	0.1315	0.0154	4.0225	0.2505
Point 8	94.9082	0.0899	0.1599	0.0247	4.638	0.1793
Point 9	98.637	0.8342	0.1837	0.021	0.1068	0.2174
Point 10	98.2417	0.4149	0.4325	0.0459	0.6382	0.2267

表 4-5 EPMA 对 Al-Ce-Sc-Zr-Ni-Mg 合金初生相定量分析结果

Area	Al (at.%)	Ce (at.%)	Sc (at.%)	Zr (at.%)	Ni (at.%)	Mg (at.%)
Point 1	75.8795	0.064	12.5619	11.4914	0.0032	0
Point 2	76.0147	0.0815	12.2172	11.6824	0.0042	0
Point 3	97.1117	1.7179	0.1541	0.044	0.6385	0.3338
Point 4	75.8932	0.0691	12.3918	11.6311	0.0149	0
Point 5	93.3215	5.5595	0.0931	0.0314	0.761	0.2334
Point 6	99.4365	0.0499	0.1888	0.035	0.0248	0.265
Point 7	76.0283	0.0731	13.514	10.363	0.0079	0.0136

4.5 本章小结

本章主要研究了 Al-5Ce、Al-5Ce-0.5Zr、Al-5Ce-0.5Sc、Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 四种合金在等时时效与等温时效过程中 Al_3Sc 、 Al_3Zr 纳米析出相对于合金硬度以及电导率的变化。并通过机器学习，对 Sc、Zr 元素合金强化效果分析，实现逆向分析，主要得出以下结论：

(1)室温力学性能结果表明，相比于 Zr 元素，Sc 元素对于 Al-Ce 合金综合性能提升效果最为明显，并且当 Sc 含量达到 0.5 wt.%时，强化效果最好。未添加 Sc、Zr 状态下，Al-5Ce 合金抗拉强度与硬度分别为 124 MPa、33 HV，当 Sc 添加至 0.5Sc 时，抗拉强度与硬度分别提升至 170 MPa，61 HV。

(2)等温时效结果表明 Zr 元素对于 Al-Ce 合金强化效果并不明显。200 °C以上时， Al_3Sc 纳米析出相开始析出，当温度超过 400 °C之后，开始出现过时效的行为，Zr 的添加减缓合金在高温下强度的衰减。

(3)只添加 Sc 元素情况下，300 °C热处理 1 h 后，合金硬度开始迅速上升。4-

6 h 热处理后, 其硬度开始达到平台期。伴随着温度的升高, Al_3Sc 纳米析出相的析出速度逐渐加快的同时, 合金在长时间保温下其强度的衰减速度也在加快。300 °C 热处理 400 h 后, 其合金强度能够达到在原来的 90 % 以上, 然而当温度提升至 400 °C 时, 400 h 热处理后, 其强度仅有时效巅峰状态下的 58 %。

(4) 当 Sc、Zr 共同添加下, Al-Ce 合金展现出更好的耐热性能, 经过 400 °C, 400 h 的时效处理后, 其硬度能够达到时效巅峰状态下的 75 %。

(5) 经过 300 °C, 6 h 热处理下, Al-5Ce-0.5Sc 以及 Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金抗拉强度, 屈服强度以及延伸率分别为 228 MPa, 181 MPa, 4.34 % 和 255 MPa, 207 MPa, 6.17 %。

(6) 经过 350 °C, 6 h 热处理下, Al-5Ce-0.5Sc 以及 Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金抗拉强度, 屈服强度以及延伸率分别为 174 MPa, 153 MPa, 1.09 % 和 225 MPa, 195 MPa, 2.22 %。

(7) 机器学习揭示合金强化贡献。XGBoost 模型在硬度与电导预测展现出优异的结果, R^2 结果分别为 98.63 %, 97.54 %。SHAP 图谱结果表明, 在 Al-Ce-Sc-Zr 合金中, Sc 元素作为 Al-Ce 合金强化的最为主要的来源。其次, 是进行时效处理的温度与时间的选择。Zr 元素的添加对于合金强化贡献较低。

(8) XGBoost 对于合金逆向预测的可靠性。在合金成分逆向设计上, XGBoost 模型也展现出优异的结果, 最终合金预测准确率在 10 % 以下。

第5章 合金强韧化分析

如第 2.7 节所述, 本研究采用同步辐射 X 射线成像技术对 Zr 合金化 Al-Ce 合金的显微组织演变进行了原位研究。该原位 X 射线成像技术在揭示合金凝固内在规律方面具有独特优势, 而传统铸造实践中常存在与温度波动相关的不确定性。实验中将试样通过加热装置升温至 780 °C 完全熔化后, 以 0.5 °C/s 的恒定速率冷却。在凝固过程中, 通过摄像机按温度时序记录显微组织演变图像。图 5-1 展示了 Al-5Ce 合金和 Al-5Ce-0.5Zr 合金在 695 °C、650 °C、605 °C 和 560 °C 温度下的显微组织演变。需要说明的是, 图中 A 点为氧化铝陶瓷片上的杂质, B、C、D 点则是 X 射线与熔体相互作用产生的衍射伪影。在 650 °C 时未观察到初生 Al_3Zr 相析出。当温度降至 605 °C 时, 未添加 Zr 的 Al-5Ce 合金中形成明显的枝晶结构, 呈现强方向性生长和大晶粒特征; 而含 0.5 wt.%Zr 的合金中则观察到等轴晶组织, 表明 Zr 发挥了显著的晶粒细化作用。结合热力学计算结果, Zr 的晶粒细化机制示意图如图 5-2 所示: 随着 Zr 含量增加, Al_3Zr 预析出相的数量密度相应提高, 这些预析出相可作为 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒的有效形核核心, 当枝晶间剩余液体的成分达到共晶成分时, 形成共晶组织, 凝固结束。

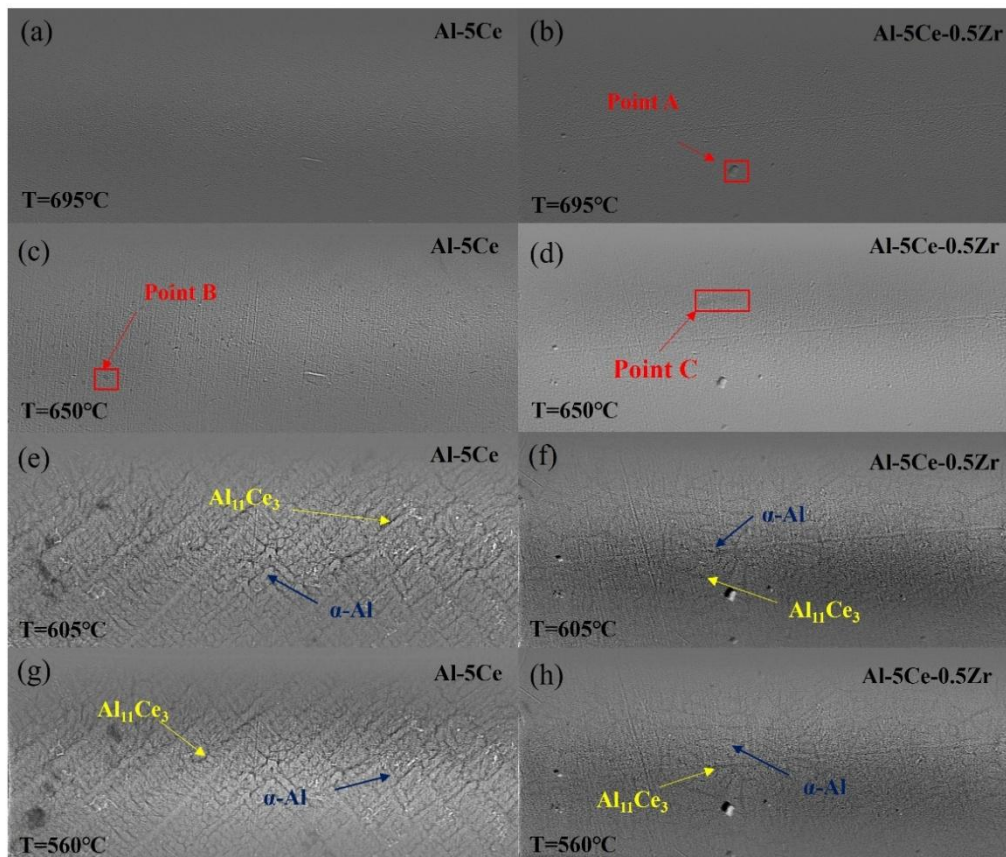


图 5-1 Al-5Ce 与 Al-5Ce-0.5Zr 合金原位重熔再凝固过程

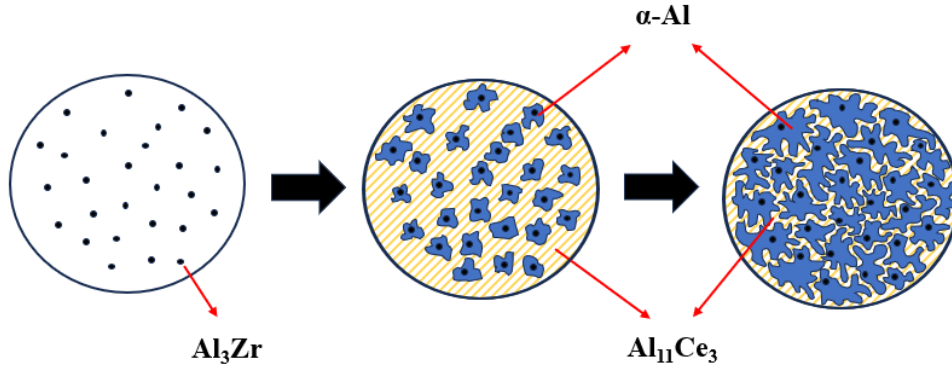


图 5-2 形核示意图

通过添加不同含量的 Sc、Zr 元素，作为 Al-Ce 合金在凝固过程的形核核心，导致晶粒细化。EBSD 结果表明（图 3-29），在添加 Sc、Zr 元素后，其平均晶粒尺寸从初始的 201 μm 显著细化至 102 μm 、30 μm 和 18 μm 。基于 Hall-Petch 公式计算的结果表明，随着晶粒尺寸的减小，材料的屈服强度显著提高。如图 5-3 所示当晶粒尺寸分别细化至 102 μm 、30 μm 和 18 μm 时，对应的强化效果分别为 13.96 MPa、17.3 MPa 和 19.43 MPa。

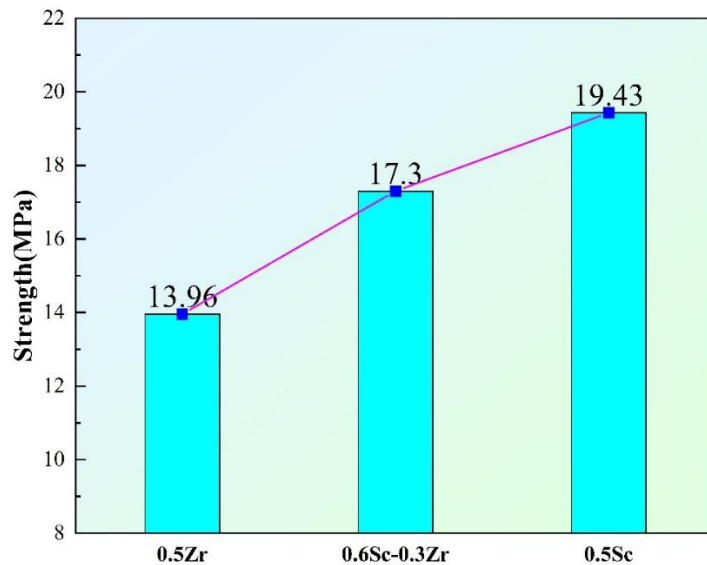


图 5-3 晶粒细化对于 Al-Ce 合金强度的贡献

图 5-4 为铸态合金的同步 X 射线所得到的二维衍射图，图中每个环都代表着一个衍射峰，环上黑色过曝点是大尺寸晶粒产生的，衍射环的连续性越好则晶粒尺寸越小。可以看出，铸态 Al-Ce 合金的衍射环连续性较差，并伴随着大颗粒的晶粒产生。通过 Fit2D 软件对衍射图中 -5° 至 $+5^\circ$ 范围角进行积分，得到的 XRD 图谱如图 5-5 所示。从图中可以看出铸态合金之中主要是由 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 Al 相，并未发现 Al_3Zr 相的存在，这是因为大量 Zr 元素固溶在 Al 基体之中，且生成的初生 Al_3Zr 含量较低的缘故。

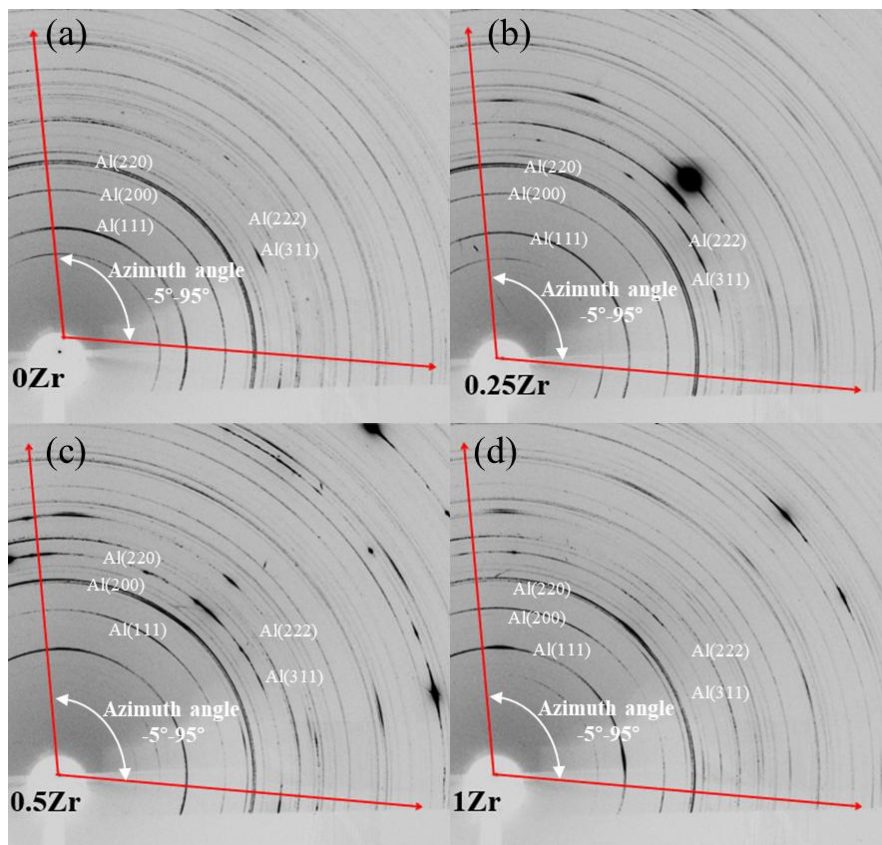


图 5-4 Al-Ce-Zr 合金同步辐射二维衍射图谱

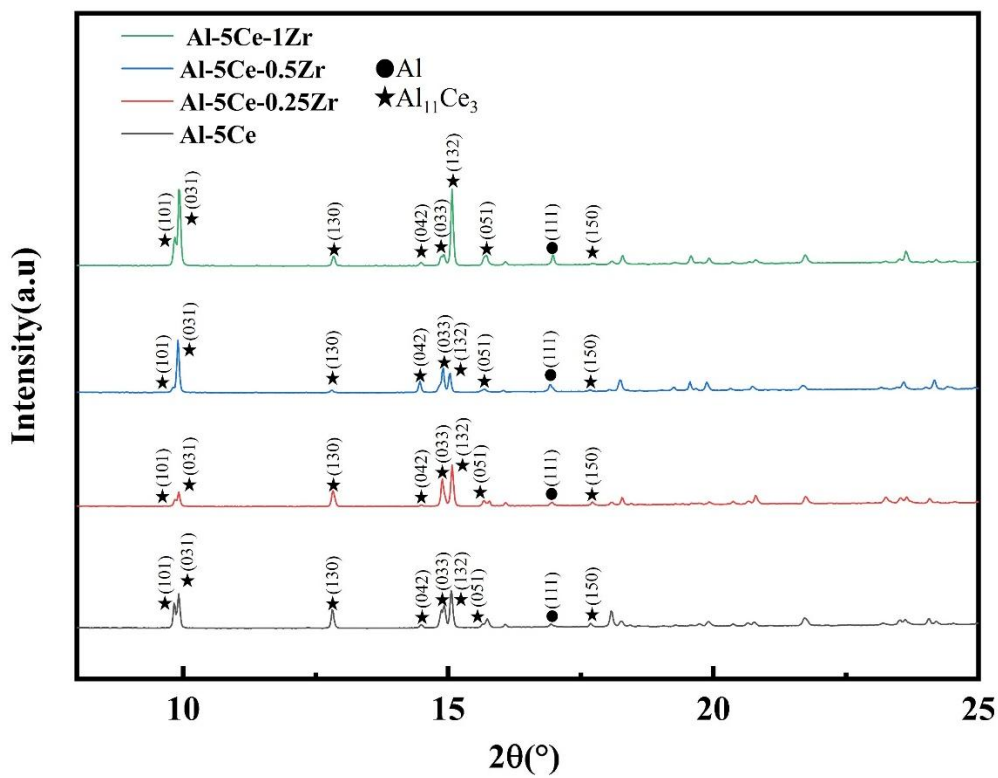


图 5-5 Al-Ce-Zr 合金在-5 °至+5 °方向上的 XRD 衍射图

为了进一步阐明 Zr 元素对 α -Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相微观结构的影响,使用 GSAS-II 软件对四种合金进行了精修分析文献^[83],结果如图 5-6 所示。精修质量通过加权轮廓因子 (RWP) 和拟合优度 (GOF) 指数进行评估。四种合金精修后的 RWP 都小于 10,证明精修结果的可靠性。从精修中获得的 α -Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶格参数如图 5-7 所示。可以看出,随着 Zr 的添加量到 0.5 wt.%, α -Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶格参数均呈现增加趋势,这表明 Zr 在 α -Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 两相中具有一定的固溶度。然而,这种固溶效应并未显著改善共晶结构的形态。这是由于 Zr 主要偏聚在初生 Al 相中 (平均 Zr 含量: 0.21 wt.%),而非共晶 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相中 (平均 Zr 含量: 0.07 wt.%)。

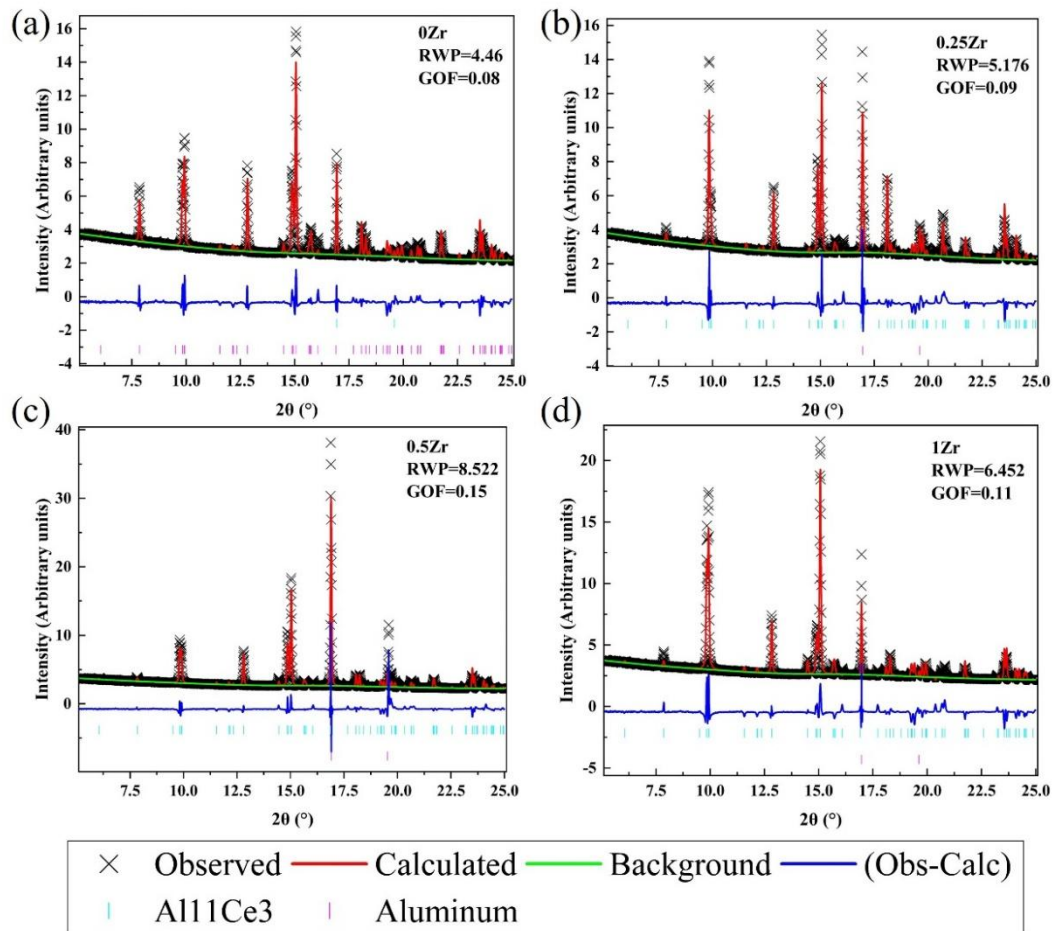


图 5-6 四种合金结构精修结果: (a)Al-5Ce; (b)Al-5Ce-0.25Zr; (c)Al-5Ce-0.5Zr; (d)Al-5Ce-1Zr

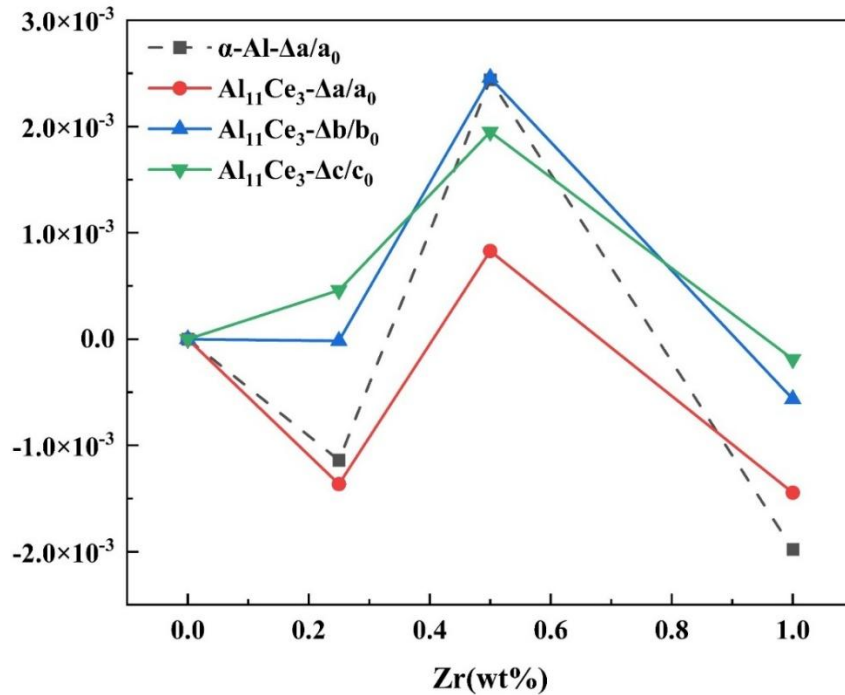


图 5-7 $\alpha\text{-Al}$ 与 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相随 Zr 的添加点阵常数变化

图 5-8 (a) 和 (b) 是同步辐射原位拉伸实验结果, 拉伸结果表明, Zr 的添加并未明显提升合金的抗拉强度, 两种合金抗拉强度都在 180 MPa。然而, 伴随着 Zr 的添加量达到 0.5 wt.%, Al-5Ce 合金的延伸率从 17 % 上升到 23 %。值得注意的是, 原位拉伸实验结果与上文中的室温拉伸结果存在一定的差异, 这是由于两种拉伸试验样品不同造成的尺寸效应。

图 5-8 (c) 和 (d) 是利用 Fit2D 软件在 -5° 至 $+5^\circ$ 范围角内积分所得到的 XRD 衍射峰的俯视图。可以看出, 伴随着拉伸过程中应变的持续增加, Al(111) 与 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 因为受到拉应力的影响而导致衍射峰的角度在不断左移。相比于 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 衍射峰并没有发生明显的宽化, Al(111) 随着拉伸的进行, 衍射峰的宽化现象较为明显。这说明在拉伸变形过程中主要是铝晶粒承载了主要的塑性应变。通过计算在不同成分下两个峰在 85° 到 95° (Transverse Direction, TD) 和 -5° 到 5° (Longitudinal Direction, LD) 得到晶格应变与宏观拉伸的关系 (如图 (e-f) 所示)。可以看出, 由于材料的泊松效应在平行于拉伸方向与垂直于拉伸方向上, 晶格应变的演变趋势相反且数值不等, 这体现了材料的各向异性。具体的晶格应变为正, 晶体受拉应力, 晶格应变为负, 晶体受压应力。

通过计算各组成相的应力分配来建立定量描述的强化模型, 选取 Al 的 {111} 晶粒族和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的 {132} 晶粒族计算各相的应力承载效果。根据公式 2-2, 结合我们先前的研究, 选取 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 和 Al (111) 晶面作为研究 Al-Ce 合金在拉伸过程中的晶格演变行为, 两晶面模量分别为 $E_{\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)} = 76413.21738 \text{ MPa}$, $E_{\text{Al}(111)} = 77413.81827 \text{ MPa}$, 如图 5-8 (g), (h) 所示。在两个铸态合金中, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相的应力承载是主要的强化方式, 值得注意的是当 Zr 的添加量为 0.5 wt.%

时, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 应力承载从 170 MPa 提升至 210 MPa。

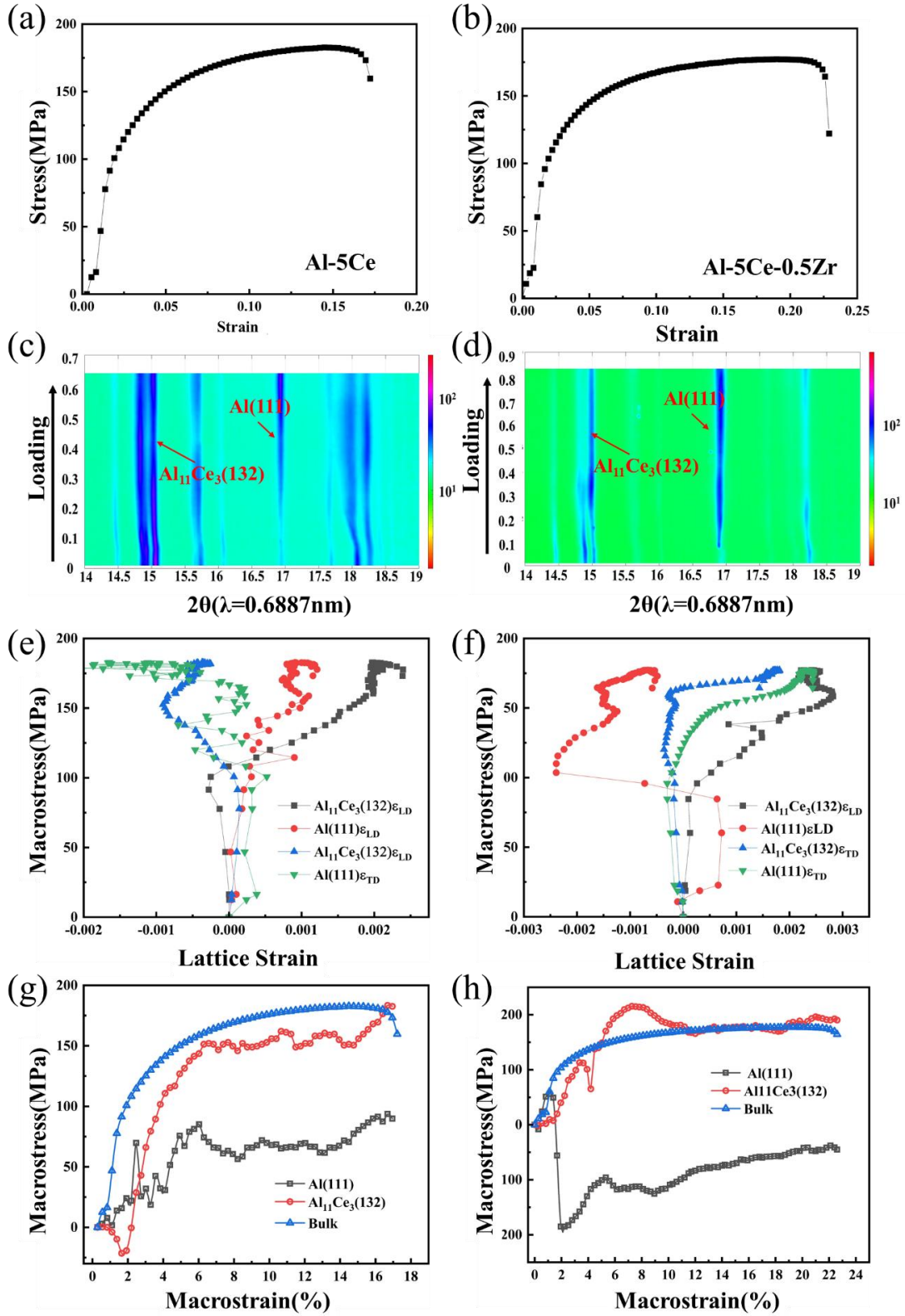


图 5-8 Al-5Ce 和 Al-5Ce-0.5Zr 原位拉伸结果: (a),(b)原位拉伸应力-应变曲线; (c),(d)在 -5° $+5^\circ$ 方向上的 XRD 堆叠俯视图; (e),(f)晶格应变随应力变化曲线; (g),(h)各相应力承载曲线

原位试验表明, 添加 Zr 元素改善 Al-Ce 合金主要是来自于 Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 晶体在拉伸过程之中的应变强化行为。通过原位拉伸实验计算位错密度随工程应变的演变来揭示合金的应变强化行为, 图 5-9 所示, 是计算得到的 Al-5Ce 以及 Al-5Ce-0.5Zr 样品的半高宽、晶畴尺寸、微观应变以及位错密度随工程应变的演变规律。如图 5-9 (a) 所示, Al-5Ce 合金 Al(111)晶粒族, 未添加 Zr 时, 在拉伸后期, 半高宽呈现出下降趋势, 当 Zr 添加量达到 0.5 wt.%时, 半高宽呈上升趋势。两个合金中 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相的半高宽都在增大, 这是由于 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 承载了较多应力所致。根据半高宽的演变计算得到了 domain size (由位错构成的衍射晶畴大小) 和 microstrain (点阵畸变, 对铝合金来说主要由位错引起) 的演变 (如图 b, c 所示)。可以看出未添加 Zr 情况下的微观应变有微弱的下降趋势, 相反地, Al-5Ce-0.5Zr 的合金的 microstrain 以及 domain size 都有较为明显的增大趋势, 说明 Zr 合金在拉伸过程中位错是不断增殖的, 展现出较强的应变强化。位错密度的计算表明, 如图所示, 随着应变的增大 Al-5Ce 合金位错密度从最开始的 $2.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 持续下降到 $9.7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, 而添加 Zr 元素后合金的位错密度则从 $2.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 持续上升至 $4.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。实验结果表明, 铸态二元合金由于晶粒粗大在变形的后期位错会在 $\alpha\text{-Al}$, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的界面处持续堆积, 形成应力集中进而导致提前断裂失效。含 Zr 的铝合金由于晶粒得到细化多晶之间协同变形效应增强, 应力集中减弱, 应变硬化能力增强, 强度与塑性得到协同的提高。

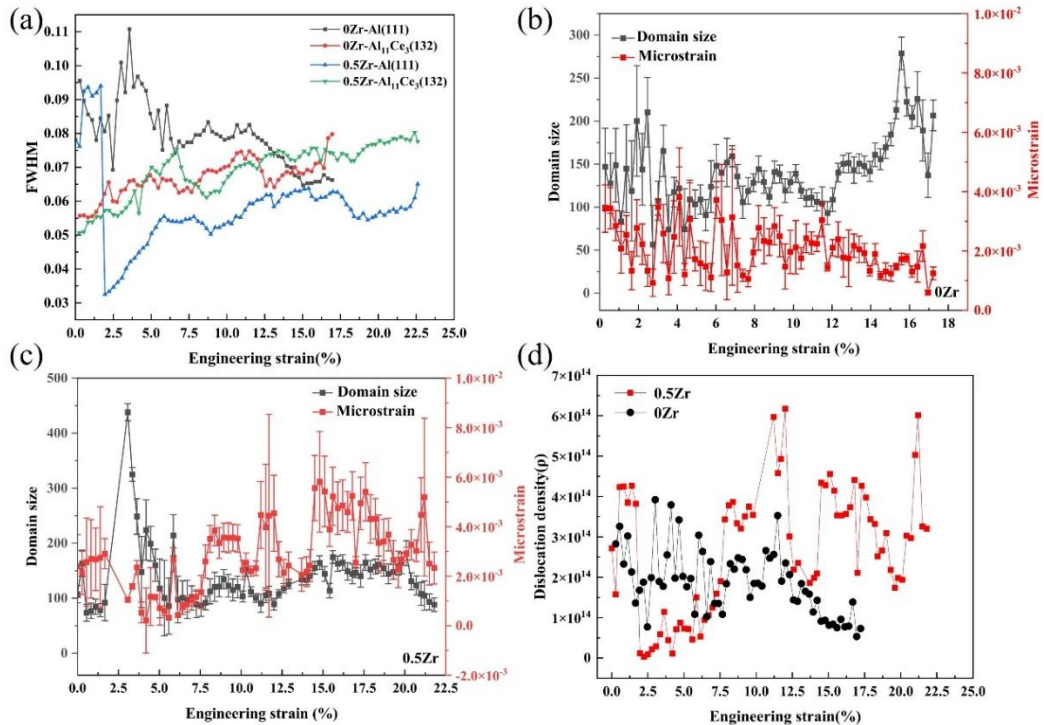


图 5-9 Al-5Ce 与 Al-5Ce-0.5Zr 两种合金 FWHM、晶畴尺寸、微观应变与位错密度随工程应变变化的变化曲线: (a)FWHM; (b),(c)Al-5Ce 与 Al-5Ce-0.5Zr 晶畴尺寸与微观应变的变化曲线; (d)位错密度

结论

本文基于导体材料强度-导电性-耐热性冲突的问题下,提出一种“共晶+纳米析出相”的设计策略。通过热力学高通量计算以及相图计算得出了不同成分下的 Al-Ce-Zr、Al-Ce-Sc、Al-Ce-Sc-Zr 合金,系统研究 Sc、Zr 含量对于 Al-Ce 合金微观组织与力学性能的影响。利用机器学习揭示合金时效过程中纳米析出相的时效析出动力学并建立时效强化模型。通过铸态合金的同步辐射原位实验,揭示其强化机制。得出总结如下:

(1) Al-Ce 合金具有优异的铸造性能与低热裂敏感特性。Sc、Zr 的添加维持了 Al-Ce 合金低 CSI 的特性。Sc、Zr 的添加并未能够增加元素在固态下的固溶度与共晶强化相含量。

(2) Sc、Zr 元素对于 Al-5Ce 合金组织起到细化效果。Al-Ce 合金细化晶粒主要来源于 Sc 元素的添加,Zr 的加入使得合金二次枝晶臂间距减小。当 Sc、Zr 添加量达到 0.5 wt.% 时,细化效果达到最佳。Al-5Ce-0.5Zr、Al-5Ce-0.5Sc、Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金平均晶粒尺寸分别从 Al-5Ce 的 $201\pm155\text{ }\mu\text{m}$ 细化至 $103\pm77\text{ }\mu\text{m}$ 、 $18\pm6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $30\pm13\text{ }\mu\text{m}$ 。

(3) 过高 Sc、Zr 的添加会出现偏析效果。由于元 Sc、Zr 元素在铝基体中合金的低固溶度特性,当 Sc、Zr 含量大于 0.5 wt.% 时,会导致偏析生成块状的初生 Al_3Sc 、 Al_3Zr 初生相,当 Sc、Zr 共同添加下,初生相会以 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 形式生成。

(4) Al-5Ce 合金强度提升的主要是受 Sc 元素的添加。Zr 的添加使得合金硬度与 Al-5Ce 基体相似约 33 HV。热力学计算与电导率结果表明,较多的 Sc 元素在凝固过程之中起到形核作用,以达到对合金晶粒的细化效果,使得合金硬度在添加量分别为 0.1 wt.%、0.3 wt.%、0.5 wt.%、1 wt.% 下分别提升至 35.92 HV、47.23 HV、61.46 HV、53.48 HV。

(5) 等时时效结果表明,在 300 °C-400 °C 间,Sc 元素达到最佳的时效强化标准。等温时效中,Zr 的添加能够增强合金在高温中的稳定性,在只添加 Sc 的情况下,Sc 元素最佳析出工艺在 300 °C,4-10 h,而 Sc、Zr 共同作用下,最佳析出工艺在 350 °C,4-10 h,并且能够在高温长时间(400 h)保存中维持较高的强度(300 °C, 98.51 %; 350 °C, 92.21 %; 400 °C, 74.86 %; 450 °C, 46.57%)。

(6) Al-5Ce、Al-5Ce-0.5Zr、Al-5Ce-0.5Sc、Al-5Ce-0.6Sc-0.3Zr 合金抗拉强度、屈服强度、延伸率室温为 127 MPa, 70 MPa, 32 %; 137 MPa, 79 MPa, 37 %; 173 MPa, 110 MPa, 15 %; 127 MPa, 71 MPa, 21 %,经过 300 °C, 6 h 热处理后至 90 MPa, 49 MPa, 28 %; 95 MPa, 51 MPa, 23 %; 228 MPa, 182 MPa, 4 %; 255 MPa, 207 MPa, 6.17 %,350 °C, 6 h 热处理后,合金强度有所降低,

分别为 92 MPa, 52 MPa, 25 %; 97 MPa, 48 MPa, 28 %; 173 MPa, 153 MPa, 1 %; 225 MPa, 195 MPa, 2 %。

(7) 机器学习结果表明, Al-Ce 合金强化来源主要来自 Sc 的添加。XGBoost 模型在合金硬度以及电导率的预测上都展现出良好的预测能力, 硬度: $R^2=98.63\%$, 电导: $R^2=97.56\%$ 。基于 XGBoost 逆向预测下, 对于合金强度-温度-时间-成分都展现出极高的准确率。

(8) 利用同步辐射原位拉伸实验揭示合金强韧化机制。拉伸过程之中, 由于 Al 基体承载能力较弱, 合金强化来源主要来自 $Al_{11}Ce_3$ 共晶相的承载能力提升, 添加 Zr 元素后 $Al_{11}Ce_3$ 最大应力承载从 170 MPa 提升至 210 MPa。

(9) Zr 的添加促进了 Al-Ce 合金在拉伸过程之中位错的增殖, 从而产生加工硬化强化合金。铸态的二元合金由于晶粒粗大在变形的后期位错会在 α -Al, $Al_{11}Ce_3$ 的界面处持续堆积, 形成应力集中进而导致提前断裂失效。含 Zr 的铝合金由于晶粒得到细化多晶之间协同变形效应增强, 应力集中减弱, 应变硬化能力增强, 强度与塑性得到协同的提高。

参考文献

- [1] 徐默雷. 铝合金材料的应用与开发潜力[J]. 当代化工研究, 2018, (10): 132-133.
- [2] 黄正华, 张银帅, 宋东福, 等. 压铸铝合金的应用及研究进展[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(1): 1-5.
- [3] 王洪玮, 齐乐, 纵荣荣, 等. 轻量化铝合金板材的应用及研究[J]. 机械工程与自动化, 2019, (04): 222-223+226.
- [4] 杨章晖. 铝及其合金在电气工业中的应用[J]. 铝加工, 1993, 16(3): 10-15.
- [5] Cai S L, Wan J C, Hao Y J, et al. Dual gradient microstructure to simultaneously improve strength and electrical conductivity of aluminum wire[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 783: 139308.
- [6] 张强, 许超, 李海龙. 耐热铝合金导体材料的研究进展[J]. 热加工工艺, 49 (2020) 7-10.
- [7] Pande C S, Cooper K P. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(6): 689-706.
- [8] Hansen N. Hall-Petch relation and boundary strengthening[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(8): 801-806.
- [9] Nieh T G, Wadsworth J. Hall-Petch relation in nanocrystalline solids[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(4): 955-958.
- [10] Wang Y H, Kang J M, Peng Y, et al. Hall-Petch strengthening in Fe-34.5Mn-0.04 C steel cold-rolled, partially recrystallized and fully recrystallized[J]. Scripta Materialia, 2018, 155: 41-45.
- [11] Huang Y, Sun X, Chang Y, et al. High thermal stability and mechanical properties of nanosized-Fe-reinforced aluminum matrix composites via deformation-driven metallurgy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 913: 147092.
- [12] Zhang J Y, Chen T J, Zhang X Z, et al. Simultaneously strengthening and toughening a core-shell structured particulate reinforced aluminum alloy-based composite by solid solution treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 842: 155765.
- [13] Ovid'Ko I A, Valiev R Z, Zhu Y T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials[J]. Progress in materials science, 2018, 94: 462-540.
- [14] Ryen Ø, Holmedal B, Nijs O, et al. Strengthening mechanisms in solid solution aluminum alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37: 1999-

- 2006.
- [15]Stern E A. Application of alloy physics to solution strengthening[M]. Physics of Solid Solution Strengthening. Boston, MA: Springer New York, 2012: 183-197.
 - [16]Mohamed I F, Lee S, Edalati K, et al. Aging behavior of Al 6061 alloy processed by high-pressure torsion and subsequent aging[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46: 2664-2673.
 - [17]Mishnev R, Shakhova I, Belyakov A, et al. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu–Cr–Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 629: 29-40.
 - [18]Malopheyev S, Kulitskiy V, Kaibyshev R. Deformation structures and strengthening mechanisms in an AlMgScZr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 957-966.
 - [19]Zuiko I, Kaibyshev R. Deformation structures and strengthening mechanisms in an Al-Cu alloy subjected to extensive cold rolling[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 702: 53-64.
 - [20]Csiszar G, Balogh L, Misra A, et al. The dislocation density and twin-boundary frequency determined by X-ray peak profile analysis in cold rolled magnetron-sputter deposited nanotwinned copper[J]. Journal of applied physics, 2011, 110(4).
 - [21]Song M, Zhu R, Foley D C, et al. Enhancement of strength and ductility in ultrafine-grained T91 steel through thermomechanical treatments[J]. Journal of materials science, 2013, 48: 7360-7373.
 - [22]Cuff F B, Schetky L M D. Dislocations in Metals[J]. Scientific American, 1955, 193(1): 80-87.
 - [23]Zhang Z, Chen D L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 483: 148-152.
 - [24]Beatty J H, Shiflet G J. Orowan strengthening by Mo₂C fibers and needle interphase precipitates in Fe-C-Mo Dual-Phase steels[J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19: 1617-1620.
 - [25]Kim D K, Woo W, Hwang J H, et al. Stress partitioning behavior of an AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting during tensile deformation using in situ neutron diffraction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 686: 281-286.
 - [26]Ashby M F. The deformation of plastically non-homogeneous materials[J]. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1970, 21(170): 399-424.

- [27]Brown R A. Scattering theory for crystal dislocations[J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1977, 7(7): 1269.
- [28]Sondheimer E H. The mean free path of electrons in metals[J]. Advances in physics, 2001, 50(6): 499-537.
- [29]Brown R A. Dislocation electrical resistivity and resonance scattering[J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1977, 7(4): L95.
- [30]Rossiter P L. The electrical resistivity of metals and alloys[M]. Cambridge university press, 1991.
- [31]Miyajima Y, Komatsu S Y, Mitsuhashi M, et al. Change in electrical resistivity of commercial purity aluminium severely plastic deformed[J]. Philosophical Magazine, 2010, 90(34): 4475-4488.
- [32]Weber L, Dorn J, Mortensen A. On the electrical conductivity of metal matrix composites containing high volume fractions of non-conducting inclusions[J]. Acta Materialia, 2003, 51(11): 3199-3211.
- [33]Chang S Y, Chen C F, Lin S J, et al. Electrical resistivity of metal matrix composites[J]. Acta materialia, 2003, 51(20): 6291-6302.
- [34]Murashkin M Y, Sabirov I, Medvedev A E, et al. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al-8.5 wt.% RE (RE= 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation[J]. Materials & Design, 2016, 90: 433-442.
- [35]Luo X M, Song Z M, Li M L, et al. Microstructural evolution and service performance of cold-drawn pure aluminum conductor wires[J]. Journal of materials science & technology, 2017, 33(9): 1039-1043.
- [36]Wang Y, Zhu L, Niu G, et al. Conductive Al alloys: the contradiction between strength and electrical conductivity[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(5): 2001249.
- [37]Polmear I J, Couper M J. Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures[J]. Metallurgical transactions A, 1988, 19: 1027-1035.
- [38]张华炜, 刘悦, 范同祥. 铸造耐热铝合金的研究进展及展望[J]. 材料导报, 2022, 36(2): 20120048-9.
- [39]Rofman O V, Mikhaylovskaya A V, Kotov A D, et al. AA2024/SiC metal matrix composites simultaneously improve ductility and cracking resistance during elevated temperature deformation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 790: 139697.

- [40]Kurumlu D, Payton E J, Young M L, et al. High-temperature strength and damage evolution in short fiber reinforced aluminum alloys studied by miniature creep testing and synchrotron microtomography[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(1): 67-78.
- [41]Karnesky R A, Meng L, Dunand D C. Strengthening mechanisms in aluminum containing coherent Al_3Sc precipitates and incoherent Al_2O_3 dispersoids[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(4): 1299-1308.
- [42]Geng R, Zhao Q, Qiu F, et al. Simultaneously increased strength and ductility via the hierarchically heterogeneous structure of Al-Mg-Si alloys/nanocomposite[J]. *Materials Research Letters*, 2020, 8(6): 225-231.
- [43]Tian W S, Zhao Q L, Geng R, et al. Improved creep resistance of Al-Cu alloy matrix composite reinforced with bimodal-sized TiC_p [J].*Mater .Sci.Eng.*, 2018, A713: 190.
- [44]Tian W S, Zhao Q L, Zhang Q Q, et al. Enhanced strength and ductility at room and elevated temperatures of Al-Cu alloy matrix composites reinforced with bimodal-sized TiC_p compared with monomodal-sized TiC_p [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 724: 368-375.
- [45]Tan Q Y, Zhang J Q, Sun Q, et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles[J]. *Acta Mater*, 2020, 196: 1.
- [46]Ma Y, Addad A, Ji G, et al. Atomic-scale investigation of the interface precipitation in a TiB_2 nanoparticles reinforced Al-Zn-Mg-Cu matrix composite[J]. *Acta Mater*, 2020, 185: 287.
- [47]Ma Z Y, Tjong S C, Wang Z G. Cyclic and static creep behavior of Al-Cu alloy composite reinforced with in-situ Al_2O_3 and TiB_2 particulates[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 264(1-2): 177-187.
- [48]Liu G, Zhang G J, Ding X D, et al. Dependence of fracture toughness on multiscale second phase particles in high strength Al alloys[J]. *Mater .Sci.Technol.*, 2003, 19:887.
- [49]Zhu S, Cui X, Aruga Y, et al. Precipitation strengthening and thermal stability in a conventionally non-heat treatable AA3xxx aluminium alloy[J]. *Acta Materialia*, 2024, 272: 119909.
- [50]Li X, Zhao K, Li X, et al. Synergistic improvement of corrosion-strength of Al-Mg alloy by trace Sc/Zr and TiB_2 particles[J]. *Corrosion Science*, 2025: 112760.
- [51]Hao T, GENG Y, GAO C, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of high-performance Al-Mn-Mg-Sc-Zr alloy fabricated by laser powder bed

- fusion[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(5): 1413-1426.
- [52]Fuller C B, Murray J L, Seidman D N. Temporal evolution of the nanostructure of Al (Sc, Zr) alloys: Part I—Chemical compositions of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ precipitates[J]. Acta materialia, 2005, 53(20): 5401-5413.
- [53]Fuller C B, Seidman D N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc, Zr) alloys: Part II-coarsening of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ precipitates[J]. Acta Materialia, 2005, 53(20): 5415-5428.
- [54]Kravnikov A V, Neikov O D. Rapidly solidified high-temperature aluminum alloys. I. Structure[J]. Powder Metall .Met. Ceram., 2012, 51: 399.
- [55]Skinner D J, Bye R L, Raybould D, et al. Dispersion strengthened Al-Fe-V-Si alloys[J]. Scripta Metallurgica, 1986, 20(6): 867-872.
- [56]Ikhmayies S. Phase Diagrams of Al–Si System[J]. The Minerals, Metals and Materials Series, 2019, 231-237.
- [57]胡勇. Al-Si 高导热铝合金组织与性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学.
- [58]Xie R, Jiang Q, Liu C, et al. The microstructure and corrosion characteristic of Al-10 wt.% RE (Re= Ce, Nd, La, Y) binary aluminum alloys in natural seawater[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 6408-6421.
- [59]Sims Z C, Rios O R, Weiss D, et al. High performance aluminum–cerium alloys for high-temperature applications[J]. Materials Horizons, 2017, 4(6): 1070-1078.
- [60]Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys[J]. Journal of Materials Science, 2019, 55: 24-72.
- [61]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.
- [62]Kozakevich J R, Stroh J, Sediako D, et al. Solidification kinetics of an Al-Ce alloy with additions of Ni and Mn[J]. Metals, 2023, 13(5): 955.
- [63]Sims Z C, Weiss D, McCall S K, et al. Cerium-based, intermetallic-strengthened aluminum casting alloy: high-volume co-product development[J]. Jom, 2016, 68: 1940-1947.
- [64]Weiss D. Improved high-temperature aluminum alloys containing Cerium[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2019, 28: 1903-1908.
- [65]Sims Z C, O R Rios, D Weiss, et al. High performance aluminum-cerium alloys for hightemperature applications [J]. Materials Horizons, 2017, 4(6): 1070- 1078.
- [66]Plotkowski A, Sisco K, Bahl S, et al. Microstructure and properties of a high temperature Al–Ce–Mn alloy produced by additive manufacturing[J]. Acta

- Materialia, 2020, 196: 595-608.
- [67]Nam S, Simsek E, Argibay N, et al. Strength mechanisms and tunability in Al-Ce-Mg ternary alloys enabled by additive manufacturing[J]. Materials & Design, 2023, 231: 112009.
- [68]马洪岩, 杨金山. 铝合金熔炼过程精炼除气规律研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2018, 46(03): 34—38.
- [69]Koizumi T, Kuroda M. Grain size effects in aluminum processed by severe plastic deformation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 710: 300-308.
- [70]Calcagnotto M, Ponge D, Demir E, et al. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(10-11): 2738-2746.
- [71]Wilkinson A J, Britton T B. Strains, planes, and EBSD in materials science[J]. Materials today, 2012, 15(9): 366-376.
- [72]Zaafarani N, Raabe D, Singh R N, et al. Three-dimensional investigation of the texture and microstructure below a nanoindent in a Cu single crystal using 3D EBSD and crystal plasticity finite element simulations[J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1863-1876.
- [73]Dingley D J, Wright S I. Phase identification through symmetry determination in EBSD patterns[J]. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, 2009: 97-107.
- [74]Takata N, Liu M, Hirata M, et al. Microstructural origins of high strength of Al-Si alloy manufactured by laser powder bed fusion: In-situ synchrotron radiation X-ray diffraction approach[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 178: 80-89.
- [75]Shen J, Zhang W, Lopes J G, et al. Evolution of microstructure and deformation mechanisms in a metastable Fe₄₂Mn₂₈Co₁₀Cr₁₅Si₅ high entropy alloy: A combined in-situ synchrotron X-ray diffraction and EBSD analysis[J]. Materials & Design, 2024, 238: 112662.
- [76]Wang M, Wu J, Yang S, et al. Outstanding thermal stability of cold-rolled Al-Y alloy revealed using in-situ synchrotron X-ray diffraction and ex-situ microscopy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 2898-2908.
- [77]Wang M, Wu J, Yang S, et al. Processing of an as-cast Al-7.5 wt.% Y eutectic alloy by rolling and annealing to improve the tradeoff between strength and electrical conductivity[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 890: 145950.

- [78]Wang M, Zhou Y, Lv H, et al. Mechanical properties and electrical conductivity of cold rolled Al-7.5 wt.% Y alloy with heterogeneous lamella structure and stacking faults[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 882: 160692.
- [79]Kou S. A criterion for cracking during solidification[J]. Acta Materialia 2015;88:366–74.
- [80]T O. Grain refinement in Aluminum-Zirconium and Aluminum-Titanium alloys by metastable phases[J]. Zeitschrift Fur Metallkunde 1973:517–21.
- [81]Hori S, Saji S, Takehara A. Metastable phase and grain refinement in rapidly solidified Al-Zr alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals 1977;27:129–37.
- [82]Qi J, Dunand D C. Strengthening effects from Mg and Ni in Al-mischmetal eutectic alloys: Insights from microstructures and Bayesian analysis[J]. Acta Materialia, 2025, 282: 120452.
- [83]Toby B H, Von Dreele R B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package[J]. Journal of Applied Crystallography, 2013, 46(2): 544-549.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] Wang M, Wu J, Yang S, et al. Outstanding thermal stability of cold-rolled Al–Y alloy revealed using in-situ synchrotron X-ray diffraction and ex-situ microscopy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 2898-2908.
- [2] Wang M, Wu J, Yang S, et al. Processing of an as-cast Al-7.5 wt.% Y eutectic alloy by rolling and annealing to improve the tradeoff between strength and electrical conductivity[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 890: 145950.
- [3] Wu J, Tao W, Wang M, et al. Revealing the grain refinement and strengthening mechanisms of Al-Ce-Zr alloy via in-situ synchrotron X-ray imaging and diffraction[J]. Materials Characterization, 2025, 223: 114965.

致谢

行文至此，掩卷长思。回忆起三年的研究生时光，有着初入学时自己对于科研生活的憧憬，有着更换导师的无措，有着对于自己未来的迷茫，有着付出得到成果的喜悦，有着太多的情感，在我脑海中勾勒起来，各种人、物、事、景换来了我研究生的三年，最终只剩下不舍。

首先感谢安徽工程大学材料科学与工程学院对我的培养。“尚德敏学、唯实惟新”贯彻在我研究生的三年。感谢学校提供的充足的实验条件与环境以及提供的优秀教学，让我能够在科研中不断求索。在安工程我在学到知识的同时，更加收获到了生活的幸福与快乐。

感谢我的导师王滕滕老师在科研与生活上给与我的指导。非常荣幸能够成为王老师的学生，师者传道授业也，王老师交给了我许多材料学的专业知识，也让我了解到科研并不是一纸论文，它是能够给人启迪，指导，面向实际的铺垫。在实验中，遇到不明白的问题，老师总会给我解释，让我了解原理，这也让我让我学到许多课本以外的知识，细心的传授让我成长了许多，懂得了很多。良师也是益友，王老师也关心我的生活，在意我的未来，在我申博的道路上帮助了我许多。在此，我想对王老师说一声谢谢您。

在这三年里，因为有老师们的悉心指导，耐心传授，我才能够学到许多专业知识。因为有着同门，同学的帮助，我才能够顺利完成学业。感谢我的师兄杨爽，是他带领着我做实验，更带给了我许多快乐。感谢我的师妹陶文惠、师弟孙永康、周云玄在我科研期间的帮助，感谢同实验室的张昊、周驰以及我的室友戴必胜、云飞虎、谢国文在我实验上以及生活上的热心帮助。感谢我的女朋友杨会玲在生活上给与我的关心，在我失落时能够鼓励我和在科研上对于我帮助。很幸运能够遇到你们，因为有你们，我才能够有着幸福、快乐的三年。

感谢我的父亲和母亲，以及我的姐姐。谢谢你们在我读研期间的鼓励与支持，因为你们，才能使我的三年过的幸福美满。在以后的岁月里，我会加倍努力，不辜负你们的信任与支持。

时间飞逝，岁月如歌。现在的分别只是不舍，未来的我会更加努力。