

分类号：TG146.21

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2210220124

选区激光熔化 Al-Ce-Sc-Zr 耐热共晶铝合金的微观组织及强
韧化机理研究

Microstructure and Strengthening and Toughening Mechanism
of As-fabricated Selective Laser Melting Al-Ce-Sc-Zr
Heat-resistant Eutectic Aluminum Alloy

学生姓名：杨爽

导师：黄仲佳

专业学位类别：材料与化工

研究方向：铝合金成型工艺

论文答辩日期：2024 年 05 月 29 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：

日期：2024 年 05 月 29 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：杨飞 指导教师签名：黄仲伟

日期：2024 年 05 月 29 日 日期：2024 年 05 月 29 日

选区激光熔化 Al-Ce-Sc-Zr 耐热共晶铝合金的微观组织及强韧化机理研究

摘 要

选区激光熔化铝铈耐热铝合金具有优异的打印成型性以及耐热性,广泛应用于航空航天、汽车工业等领域。当前国内外大量研究聚焦在 Al-Ce 共晶合金的合金化设计(比如添加 Mn、Mg、Cu、Ni 等元素)以及工艺参数调控方面,然而其强度与塑性很难同时兼顾,极大地制约了 3D 打印 Al-Ce 合金的应用。本文系统探究了 Sc、Zr 元素微合金化对 Al-Ce 合金微观组织以及力学性能的影响,通过原位同步辐射表征与微观组织分析相结合,揭示了快速凝固组织的演变规律以及多元强化相下的多尺度强韧化模型。

PANDAT 热力学计算结果表明, Sc/Zr 含量比越大,材料的热开裂倾向越小。Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的铸态组织结果表明,相比于 Al-10Ce 二元合金, Sc、Zr 的协同加入,使得平均晶粒尺寸从 $777.8 \pm 129 \mu\text{m}$ 降低至 $35.4 \pm 7 \mu\text{m}$ 。基于铸态合金,采用 SLM 工艺制备了 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金。利用同步辐射三维成像与重构技术研究了四元合金 SLM 成型工艺,在激光功率为 370 W,扫描速率为 1500 mm/s,激光扫描间距为 0.13 mm 时,打印态的致密度为 99.977 %。

研究了打印态与时效态下合金的力学性能以及快速凝固组织演变。力学性能结果表明,打印态下合金的平均抗拉强度为 463.8 ± 1.6

MPa，延伸率为 $5.5 \pm 1.0\%$ 。经过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -1 h 时效处理后，时效态下合金的平均抗拉强度为 $552.9 \pm 6.5\text{ MPa}$ ，延伸率为 $6.0 \pm 0.9\%$ 。时效处理没有改变晶粒的形貌与晶界结构。时效处理后，共晶从连续的网格结构转变成链珠状，形成了“微米共晶相+纳米析出相+纳米层错”的多层级微观结构。

利用同步辐射原位拉伸实验结合微观组织分析，揭示了材料的强韧化机制。相比于打印态， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的应力承载能力增强是时效态下强度提升的主要原因。从打印态到时效态， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的应力承载从 600 MPa 提升至 800 MPa。在塑性提升方面，时效态下，在共晶间析出了纳米级的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 析出相。当材料发生微观屈服后，位错与晶内纳米析出相发生交互作用，增大了晶内位错的密度，减小了位错向 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ -Al 共晶界面处的塞积，进而提高了加工硬化率，这是材料塑性提升的物理本质。

本文通过热力学计算与 SLM 实验相结合，采用同步辐射成像技术以及原位衍射技术，系统研究了 Sc、Zr 合金化及时效处理对 Al-Ce 合金快速凝固组织演变及力学性能的影响。建立了强化相应力承载与塑性应变之间的量化关系，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，微观组织，同步辐射，强韧化机理

MICROSTRUCTURE AND STRENGTHENING AND
TOUGHENING MECHANISM OF AS-FABRICATED
SELECTIVE LASER MELTING AL-CE-SC-ZR
HEAT-RESISTANT EUTECTIC ALUMINUM ALLOY

ABSTRACT

Selected laser melting of aluminum cerium heat-resistant aluminum alloy has excellent printing formability and heat resistance, and is widely used in fields such as aerospace and automotive industry. Currently, a large amount of research both domestically and internationally focuses on the alloying design of Al-Ce eutectic alloys (such as adding elements such as Mn, Mg, Cu, Ni) and process parameter control. However, it is difficult to balance strength and plasticity, which greatly restricts the application of 3D printed Al-Ce alloys. This article systematically explores the effects of microalloying with Sc and Zr elements on the microstructure and mechanical properties of Al-Ce alloys. By combining in-situ synchrotron radiation characterization with microstructure analysis,

the evolution law of rapidly solidified microstructure and the multi-scale toughening model under multiple strengthening phases were revealed.

The thermodynamic calculation results of PANDAT indicate that as the Sc/Zr content ratio increases, the thermal cracking tendency of the material decreases. The as cast microstructure results of Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr alloy indicate that, compared to Al-10Ce binary alloy, the synergistic addition of Sc and Zr results in an average grain size of $777.8 \pm 129 \mu\text{m}$ reduce to $35.4 \pm 7 \mu\text{m}$. Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr alloy was prepared using SLM process based on as cast alloy. The four element alloy SLM forming process was studied using synchrotron radiation 3D imaging and reconstruction technology. When the laser power is 370 W, the scanning rate is 1500 mm/s, and the laser scanning spacing is 0.13 mm, the printed density is 99.977 %.

Studied the mechanical properties and rapid solidification microstructure evolution of alloys in printed and aged states. The mechanical performance results show that the average tensile strength of the alloy in the printed state is $463.8 \pm 1.6 \text{ MPa}$, and the elongation is $5.5 \pm 1.0 \%$. After aging treatment at 300 °C for 1 hour, the average tensile strength of the alloy in the aged state is $552.9 \pm 6.5 \text{ MPa}$, and the elongation is $6.0 \pm 0.9 \%$. Aging treatment did not alter the morphology of grains and grain boundary structure. After aging treatment, the eutectic transformed from a continuous grid structure to a chain bead like

structure, forming a multi-layer microstructure of "micro eutectic phase+nano precipitate phase + nano stacking fault".

By using synchrotron radiation in-situ tensile experiments combined with microstructure analysis, the strengthening and toughening mechanism of the material was revealed. Compared to the printed state, the enhanced stress bearing capacity of $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ is the main reason for the strength improvement in the aging state. From the printed state to the aging state, the stress bearing capacity of $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ increased from 600 MPa to 800 MPa. In terms of plasticity improvement, nanoscale $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ precipitates were formed between eutectic phases in the aged state. After the material undergoes micro yielding, the interaction between dislocations and nanocrystalline precipitates increases the density of dislocations within the crystal, reduces the accumulation of dislocations towards the $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ -Al eutectic interface, and thus improves the work hardening rate. This is the physical essence of material plasticity improvement.

This article combines thermodynamic calculations with SLM experiments, and uses synchrotron radiation imaging technology and in-situ diffraction technology to systematically study the effects of Sc, Zr alloying and aging treatment on the rapid solidification microstructure evolution and mechanical properties of Al-Ce alloy. A quantitative relationship between strengthening corresponding load-bearing capacity

and plastic strain has been established, revealing the alloy strengthening and toughening model under the synergistic strengthening of nano precipitates and eutectic phases. This work has certain theoretical and practical application value for the development and application of Al-Ce heat-resistant alloys.

Yang Shuang (Materials and Chemical Industry)

Supervised by Zhongjia Huang

KEY WORDS: Al-Ce alloy, thermodynamic calculation, microstructure, synchrotron radiation, strengthening and toughening mechanism

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 选区激光熔化铝合金研究现状	2
1.2.1 选区激光熔化基本原理	2
1.2.2 激光工艺参数与缺陷相关性的研究	4
1.2.3 选区激光熔化铝合金的研究现状	6
1.3 Al-Ce 合金	7
1.3.1 高强耐热铝合金的研究现状	7
1.3.2 Al-Ce 合金的研究现状	10
1.4 合金元素对 Al-Ce 合金的影响	12
1.5 本课题研究内容	13
第 2 章 实验方案与实验方法	14
2.1 研究方案及技术路线	14
2.2 合金成分设计	14
2.3 铸造合金制备	15
2.3.1 合金原材料	15
2.3.2 熔炼工艺	15
2.4 粉体性质	15
2.5 选区激光熔化成型工艺	16
2.6 时效热处理	16
2.7 微观组织表征	17
2.8 致密度测试	21
2.9 力学性能测试	22
第 3 章 合金热力学设计与 SLM 成型	23

3.1 合金设计	23
3.1.1 热力学计算	23
3.1.2 铸态组织	26
3.2 SLM 成型工艺制备 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金	30
3.2.1 粉体的化学组成	30
3.2.2 粉体的形貌与粒径分布	31
3.2.3 成型工艺参数	32
3.3 SLM 成型工艺对合金性能的影响	32
3.3.1 工艺参数对金相组织的影响	33
3.3.2 SLM 成型工艺对合金硬度的影响	34
3.3.3 缺陷量化的同步辐射三维成像表征	35
3.4 本章小结	37
第 4 章 选区激光熔化铝合金的微观组织与力学性能	38
4.1 拉伸力学性能	38
4.2 打印态组织	39
4.3 时效态组织	44
4.4 本章小结	48
第 5 章 选区激光熔化铝合金的强韧化机理	49
5.1 原位拉伸力学性能	49
5.2 二维衍射演变规律	50
5.3 晶格应变演变规律	50
5.4 半高宽演变规律	52
5.5 应力承载分析	53
5.6 本章小结	56
第 6 章 结论	57
参考文献	59
攻读学位期间发表的学术论文目录	65
致 谢	66

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

随着工业科技的进步，航空航天领域的逐步发展，高强度轻量化金属材料日益受到诸多领域的青睐。作为一种已被商用的金属材料，铝合金可以很好的满足轻量化-高强度的使用环境，如图 1 所示^[1,2]。铝合金因其密度低、比强度和比刚度高、塑性好、导电及导热性能出众以及具备优异的抗腐蚀性，被视为推动结构轻量化的理想材料。在航天航空、交通运输、船舶制造等众多领域，铝合金都具有广泛的应用前景^[3-5]，如飞机涡轮、发动机转子、高性能发动机活塞等。在室温的工作环境下，大部分铝合金材料都具有较好的综合力学性能。但是在中高温的工作环境下，铝合金材料的高温软化问题却难以避免，随着合金温度的提升，合金的热稳定强化相出现粗化甚至溶解到基体中，从而导致合金的结构发生变化，致使合金的力学性能发生显著降低，无法满足铝合金的使用要求。因此，亟需开发出一种新型的铝合金材料，并通过加工工艺优化的方式以获得一种中高温环境下具有稳定性能的高强耐热铝合金。



图 1-1 耐热铝合金的应用领域分类^[1, 2]

Al-Ce 共晶铝合金作为一种依靠共晶强化的耐热铝合金，大量研究表明，Al-Ce 合金具有共晶体积分数高，凝固温度区间窄，且在 400 °C 以上具有较强的组织热稳定性。与传统铸造铝合金相比，Al-Ce 合金是一种天然的“复合材料”，具有较窄的凝固温度区间、良好的合金流动性以及较高的耐热相体积分数，从而保证了其良好的成型性、高强度以及耐热性。选区激光熔化(SLM)技术作为一种快速凝固的近净成型方法，在此过程中熔池的冷却速度可达约 10^7 K/s。高的冷却速度有助于在合金内部形成更细小的微观结构，同时还能够促使更高体积分数的强化相析出，从而显著增强铝合金的室温、高温性能。在稀土元素中，Sc 和 Zr 元素对于铝合金具有细化晶粒以及弥散强化的效果。一方面，凝固过程中析出的先析出 Al_3Sc 或 Al_3Zr 相能够作为铝晶粒异质形核的核心，起到细化晶粒组织的作用；另一方面，时效处理析出的弥散分布的纳米级 $\text{L12-Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相能够进一步提升材料的强度与耐热性。当前国内外存在一些关于选区激光熔化的 Al-Ce-Sc-Zr 合金的研究，然而时效处理对 Al-Ce-Sc-Zr 合金快速凝固组织演变的作用机制以及多元多尺度的强韧化机理尚不清晰。本文基于热力学相图计算、SLM 成型制备了一种 Al-Ce-Sc-Zr 合金，基于同步辐射成像技术、同步辐射原位衍射技术以及多种显微结构表征方法，系统研究了时效处理对合金快速凝固组织的演变规律以及多元合金的强韧化机制，通过本工作能够为 Al-Ce 合金的合金化设计提供理论指导，助推铝合金新材料在增材制造领域的进一步应用，具有一定的理论与应用价值。

1.2 选区激光熔化铝合金研究现状

1.2.1 选区激光熔化基本原理

作为铝合金成型领域内极为常用的激光成型工艺之一，选区激光熔化(SLM)技术在制造过程中能够确保零件各层之间的结合性极好，从而赋予成型零件出色的力学性能。这种技术利用高能激光精确熔化金属粉末，层层叠加形成复杂的三维结构。SLM 技术的精细控制不仅能够实现高密度和高强度的成品，还能通过优化扫描策略和工艺参数，进一步改善零件的微观结构和性能。SLM 技术在铝合金成型工艺中展现出显著的优势，特别是对于那些传统制造方法难以加工的复杂结构和几何形状的零件。此外，由于其独特的加工方式，SLM 能够在不增加

额外成本的前提下实现个性化和定制化生产,极大地缩短了产品从设计到制造的周期。正因如此,SLM 成型技术被认为是铝合金成型工艺中具有重要发展潜力的先进制造技术,它不仅推动了制造业的技术进步,也为新材料的应用开发提供了广阔的平台^[6-8]。SLM 成型工艺的具体内容如下。首先是将需要打印成型的零件绘制成三维模型,通过绘图软件将三维模型转换成对应的切片图,以此获得零件的截面轮廓尺寸。将截面轮廓尺寸传输给打印设备,设备程序通过分析处理。铺粉装置在基板上铺设一层程序指定厚度的金属粉末,同时设备程序控制激光束按照设定好的路径熔化指定位置的单层金属粉末。当该层指定位置扫描熔化完成后,基板按照程序指定的高度下降,落粉装置下落定量粉末,刮刀在已成型层上再均匀铺上一层金属粉末,设备程序再次控制激光束按照设定好的路径熔化指定位置的单层金属粉末,以此往复,重复构建平台下降-铺粉-激光束扫描等一系列过程,最终打印出完整的零部件。如图 1-2 所示,图 1-2(a)为 SLM 成型时激光与粉末床的相互作用区示意图,图 1-2(b)为 SLM 成型时激光与粉末床的相互作用区多物理场耦合作用示意图^[9-11]。

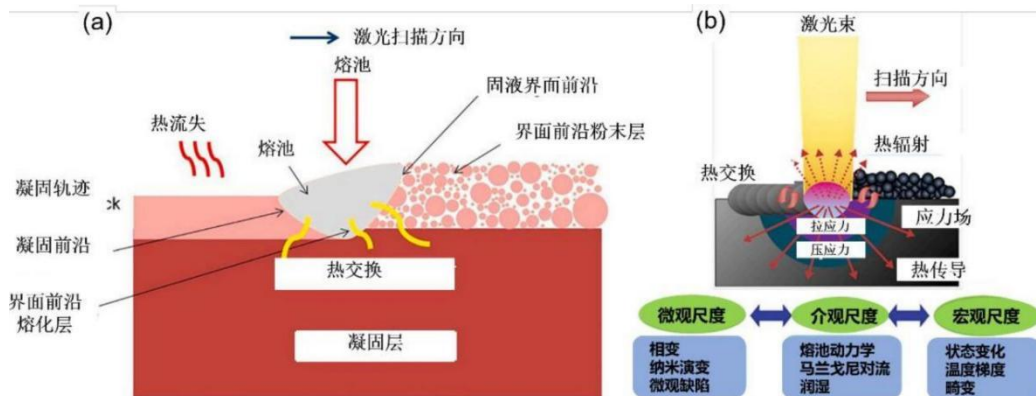


图 1-2 SLM 成型时激光与粉末床的相互作用区示意图及物理场耦合作用示意图: (a)激光与粉末床的相互作用区示意图^[10]; (b)多物理场耦合作用示意图^[11]

选区激光熔化(SLM)技术以其高能激光束作为热源,激光束的光斑直径达到微米级别,通过逐层累加的方式加工制造零件。与铸造、粉末冶金等传统加工方法以及其他增材制造技术如选择性激光烧结(SLS)和激光熔化沉积(LMD)相比,SLM 技术拥有以下显著优点^[12,13]:

1.高精度和高分辨率:由于激光束光斑直径微小,SLM 能够生产出具有复杂细节和精细特征的零件,分辨率高,精度上的优势明显。

2.高密度和强度:SLM 技术可以实现金属零件的近全密度制造,因此制得的

零件具有较高的机械强度和良好的性能，适用于承受高负荷的应用场合。

3.优异的材料利用率：与传统的材料加工方法相比，SLM 通过精确控制材料的添加，大幅度减少了材料浪费，提高了材料的利用率。

4.设计灵活性：SLM 技术允许设计和制造传统加工方法难以实现的复杂内部结构，如内部冷却通道、轻质结构和自支撑结构等，极大地扩展了设计的自由度。

5.缩短生产周期：SLM 技术从三维模型到成品零件的转换过程中几乎不需要额外的工具和模具，能够直接制造成品，从而显著缩短了生产周期。

6.适应性强：SLM 能够处理多种金属材料，包括难加工材料，适用于多行业的定制化和批量生产需求。

7.提高零件性能：通过微观结构的优化和材料性质的改善，SLM 生产的零件往往表现出比传统制造方法更优异的性能。

由于这些优点，SLM 技术在航空航天、汽车、医疗、模具制造等领域得到了广泛的应用和快速的发展^[14-16]。

1.2.2 激光工艺参数与缺陷相关性的研究

工艺参数变化导致激光能量密度变化，而激光能量的密集度对金属粉末的熔化状况起着决定性作用，进而直接对选择性激光熔化(SLM)构件的性质产生影响。适宜的激光能量密度能够产生较高的温度梯度，减少表面张力，提升熔池的流动性，使得液态金属得以充分扩散，从而在层间形成良好的冶金结合。在 SLM 工艺中，熔化金属粉末的关键参数是激光体积能量密度。通常通过该参数的评估来优化打印的工艺参数。体积能量密度用公式(1-1)确定^[17]：

$$VED = \frac{P}{hvt} \quad (1-1)$$

式中，VED 为体积能量密度(J/mm³)，P 为输入激光功率(W)，h 为扫描间距(mm)，v 为激光扫描速度(mm/s)，t 为打印层厚度(mm)。根据公式 1-1 可知，在扫描间距和打印层厚度一定的条件下，通过调整输入激光功率以及激光扫描速度可以获得不同的体积能量密度。Zhou 等^[18]研究了激光工艺参数对 Al-10Ce 合金致密度的影响，发现当激光功率为 200 W，扫描速度为 800-1000 mm/s 以及激光功率为 350 W，扫描速度为 1400-1600 mm/s 时，合金可以获得较为致密的组织，如图 1-3 所示。然而，由于金相组织观察只能从二维上反映缺陷的分布情况，因此无

法准确描述三维空间内缺陷的分布及体积分数。近年来快速发展的高能 X 射线显微成像技术为缺陷的量化表征提供了有力支撑。上海交通大学王浩伟团队^[19]基于高能同步辐射成像技术研究了增材制造 $\text{TiB}_2/\text{AlSi10Mg}$ 复合材料的疲劳裂纹扩展机制(如图 1-4 所示), 通过三维重构技术获得了疲劳裂纹扩展的临界缺陷尺寸。

综上, 如何量化缺陷的体积分数, 建立致密度与激光功率密度之间的定量关系, 是建立激光工艺参数与缺陷相关性的关键所在。

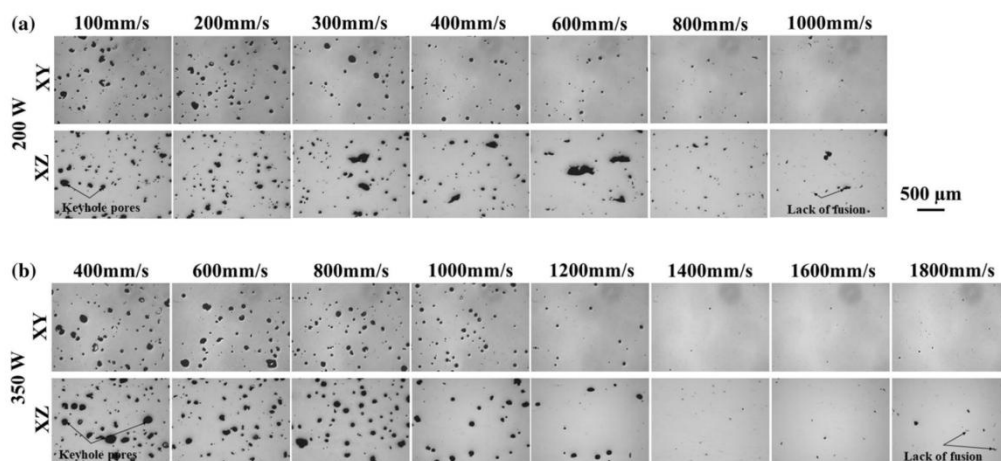


图 1-3 激光功率参数对 Al-10Ce 合金缺陷组态的影响:

(a)200W 功率; (b)350W 功率^[18]

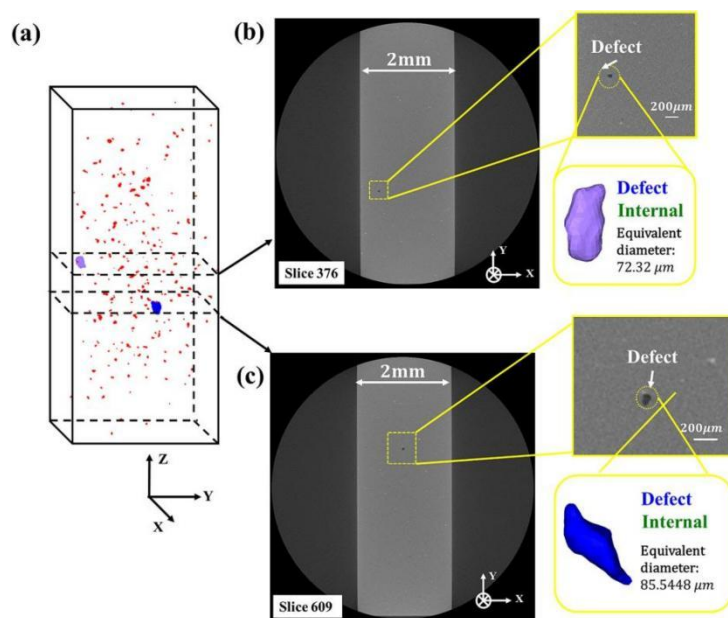


图 1-4 缺陷量化的同步辐射成像与三维重构技术:

(a)376 号切片位; (b)609 号切片位^[19]

1.2.3 选区激光熔化铝合金的研究现状

相比于钛合金、镍合金、钴合金以及不锈钢金属材料，铝合金的选区激光熔化技术的研究较晚。由于铝合金粉末本身具有易氧化、密度小、粉体流动性差、热导率较高、激光反射率较高以及能量利用率低的性质，使得铝合金的 SLM 成型技术长期面临着严峻的挑战。近年来，随着技术设备的不断更新以及航空航天、军工邻域对轻量化材料的需求不断增大，选区激光熔化铝合金的研究逐渐成为热点^[20-22]。SLM 成型铝合金的发展与其成型工艺性及抑制裂纹敏感性有着紧密的联系^[23]。如图 1-5 所示，比较了 SLM 成型工艺中不同凝固区域温度下，铝合金的微观结构分布。灰色区域代表完全凝固的固体。由于熔池边界晶粒的外延生长有利于形成柱状晶粒。因此，柱状晶区晶粒位于凝固区^[24]。如图 1-5(a)所示，高强铝合金的凝固区温度范围宽，枝晶间区域较大。柱状树枝晶在纵向和横向上不断生长，直到晶体相互撞击。在凝固的最后阶段，树枝晶重叠并形成半固态骨架。由于熔池中的冷却速度高达 10^6 K/s 以上，最后凝固区域出现严重的热收缩^[25]。收缩时，枝晶受到如绿色箭头所示的两个方向的应力。因此，枝晶间区域被撕裂，形成平行于柱状区晶界的大裂纹。由于柱状树枝晶相互交错，固相率高，金属液回填困难，从而形成裂纹缺陷^[26]。

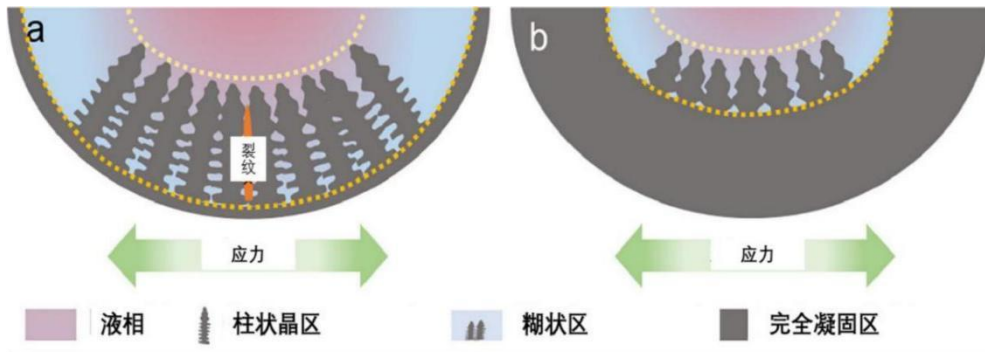


图 1-5 增材制造铝合金热裂纹的形成机理：

(a)宽的凝固区温度范围；(b)窄的凝固区温度范围^[25]

选区激光熔化的热裂倾向可以使用热力学模型进行描述。Kou^[27]提出了一个通过关注晶界处的液体来预测裂纹敏感性的标准。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)来表征热裂敏感性的倾向。 f_s 可以通过 Scheil 等式(1-2)来计算：

$$f_s = 1 - \left(\frac{T_M - T}{T_M - T_L} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (1-2)$$

其中 T 为熔体温度, k 为分配系数, T_M 为合金的熔化温度, 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(1-3)推导得到:

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

综上, 基于 Calphad 的热力学计算为增材制造铝合金的高效设计提供了有力的手段, 当前主流的热力学计算软件, 例如 PANDAT 以及 ThermoCalc 都能进行热裂敏感性的预测。然而, 热力学计算当前只能作为理论预测, 由于快速凝固理论的不成熟, 需要通过实验来进一步验证。

1.3 Al-Ce 合金

1.3.1 高强耐热铝合金的研究现状

高强度耐热铝合金代表铝合金中的一个特殊类别, 其因展现出较高的强度和卓越的耐高温特性而备受关注。这些铝合金主要被设计用于承受高温环境的工作条件, 适用于各种需要在高温下保持性能稳定的应用场景, 包括航空航天领域(例如航空发动机零部件)、汽车工业(例如汽车引擎零部件)以及其他要求高温强度和耐热性的工业领域。与一般铝合金相比, 高强耐热铝合金具有更好的耐热性能。它们能够在高温环境下维持稳定的机械性能, 包括高温强度和抗氧化性。这类合金通常包含多种合金元素, 如锆、镁、铜、镍等。通过向铝合金中添加特定元素, 可以有效地调整其微观结构, 进而显著增强其力学性质和耐热能力。铝合金的中高温性能主要取决于其在常温下的强度以及在高温条件下强度的衰减程度。因此, 要想获得一种在中高温环境下具有稳定性能的铝合金, 首先需要保证铝合金的室温强化效果, 其次需要保证铝合金的微观组织在中高温环境下的稳定性。为了增强铝合金的综合性能, 关键策略之一是通过合金成分的精确调整, 并在铝合金的基体中形成高体积分数的热稳定强化相。这样做的目的是利用强化相的相对位错和晶界的有效钉扎效应, 从而提高铝合金在高温下的性能。根据高强耐热铝合金的强化相可分为以下三种铝合金:

(1)时效强化型高强耐热铝合金。时效强化型高强耐热铝合金是一类经过时效处理以提高其强度和其他性能的铝合金。时效处理是通过在一定温度下保持合金一段时间, 然后进行冷却, 以调整合金的微观结构来实现强化的过程。这类合金通常在高温环境下具有出色的性能, 特别适用于要求高强度和耐热性的应用。

常见的系列合金有以下几种。2000 系列铝合金：例如 2024-T3，是一种强化型铝合金，通过时效处理获得高强度和优异的抗腐蚀性能，常用于航空航天领域。6000 系列铝合金：6061-T6 和 6082-T6 等合金，通过时效处理获得高强度和较好的耐热性能，广泛用于航空航天、汽车和结构工程。7000 系列铝合金：7075-T6 是一种强度较高的铝合金，通过时效处理实现强化，常用于飞机结构和高强度要求的应用。然而，此类合金的服役温度超过时效温度时，合金内部的强化相会迅速粗化，从而导致合金的性能出现明显下降。以牌号为 A319 的商用 Al-Si-Cu 合金为例，它的主要强化相是 Al_2Cu ，这种强化相的热稳定性温度大约在 225 °C 左右。因此，这种合金在大约 200 °C 的工作环境中可以稳定地使用^[28]。然而，当服役温度上升至 250 °C 时，由于合金中 θ' 相经历 Ostwald 熟化的时效过程，Al-Si-Cu 合金(A319)的力学性能会遭受显著降低。具体表现为，其抗拉强度和延伸率将分别降至大约 70 MPa 和 7.0 %^[29,30]。

(2) 铝基复合材料型高强耐热铝合金。在铝基体中引入耐高温的复合材料可以很好的规避时效强化型高强耐热铝合金出现的问题。铝基复合材料是由铝基合金与其他强化材料(通常是陶瓷、碳纤维等)组成的复合材料。这些复合材料通常被设计成高强度和高耐热性，以满足特殊工程要求。制备铝基复合材料通常采用粉末冶金、热压等先进工艺。这些工艺能够确保在复合材料中均匀分布强化相，提高材料的整体性能。相对于传统的金属，合金通常具有更低的密度，因为其中包含的强化材料通常比铝更轻，这有助于减轻整体结构的重量。强化材料的加入显著提高了铝基复合材料的强度，使其适用于高强度要求的工程应用，如航空航天和汽车制造。铝基复合材料在高温环境下通常具有较好的稳定性，适用于高温引擎部件等耐热要求较高的场合。然而，铝基复合材料存在诸多问题。首先是制造成本高：制备铝基复合材料通常需要先进的制造技术和昂贵的原材料，因此制造成本较高。再者是难以修复：一旦受到损害，铝基复合材料的修复可能更为复杂和昂贵，相比于传统金属的修复难度更大。其次是成型难度：复合材料的成型和加工相对复杂，需要高级的制造工艺和设备。最后是热膨胀系数不匹配：铝和一些强化材料的热膨胀系数可能不完全匹配，可能导致在温度变化时产生应力。同时可能存在的界面反应：不同材料之间的界面可能引起化学反应，可能影响复合材料的性能。

(3)共晶型高强耐热铝合金共晶型高强耐热铝合金是一类在合金组成中含有共晶相(eutectic phase)的铝合金。共晶相是合金在固液反应阶段通过共晶反应所生成的,共晶结构有助于提高合金的强度和耐热性。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。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,形成共晶结构,提高了合金的耐热性能。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。然而,此类合金存在强度塑性不匹配问题,以 Al-Si 合金为例,这种合金的一个特点是 Si 相较为脆弱。当 Si 相分布于 α -Al 基体中时,会促成应力集中的现象,进而可能引发微裂纹的形成。这种微观结构上的特性导致合金整体的延伸率降低,表现出其强度与塑性之间存在不匹配的情况。这一特性是在设计和使用 Al-Si 合金时需要重点考虑的问题,尤其是在那些对材料延展性有较高要求的应用场景中^[31,32]。

近年来,稀土元素受到广泛关注,Al-RE 铝合金更是备受关注。Al-RE 共晶合金体系是一种天然的复合材料,如 Al-Ce、Al-La、Al-Y 等体系。由于稀土元素在铝中具有极低的固溶度与扩散系数,使得该类合金通常具备优异的耐热性,强度和塑性,以及优异的变形加工能力,是一种新型的共晶型高强耐热铝合金。然而,Al-RE 共晶合金会存在强化相体积分数小、强化相尺寸以及分布不均匀的问题,出现强度塑性不匹配的问题。如何有效控制该类合金的固-液反应,优化第二相数量、尺寸、分布及其与基体的界面关系,提高强化效果是近年来 Al-RE 共晶型高强耐热铝合金面临的关键科学问题^[33-36]。

1.3.2 Al-Ce 合金的研究现状

(1) 铸造 Al-Ce 合金的研究现状

早在 2016 年，以美国橡树岭国家重点实验室为代表的诸多实验室就已经开展了有关 Al-Ce 合金的相关研究^[37-40]。Sim^[40]等研究发现 Al-12Ce 合金具有极好的流动性和可铸造性质。如图 1-6 所示，Al-12Ce 合金及其含 0.4 % 镁 Al-12Ce-0.4Mg 合金，均展现了卓越的流动性与铸造性能。在采用热裂模具实现完全填充的条件下，这两种合金都没有表现出任何宏观上的缺陷。这表明添加 Ce 和适量的 Mg 不仅有助于改善合金的铸造工艺性能，还能显著提高成品的质量，避免了在铸造过程中常见的缺陷如热裂等，这对于铝合金的应用开发和工业生产具有重要的意义。David Weiss^[41]等研究了 Ce 含量对 Al-Ce 二元合金力学特性的影响。如表 1-1 所示，常规铸造 Al-Ce 二元合金在室温下的力学性能数据显示，随 Ce 含量的提高，合金的屈服强度和抗拉强度呈现增长趋势，而延伸率则呈现下降的趋势。

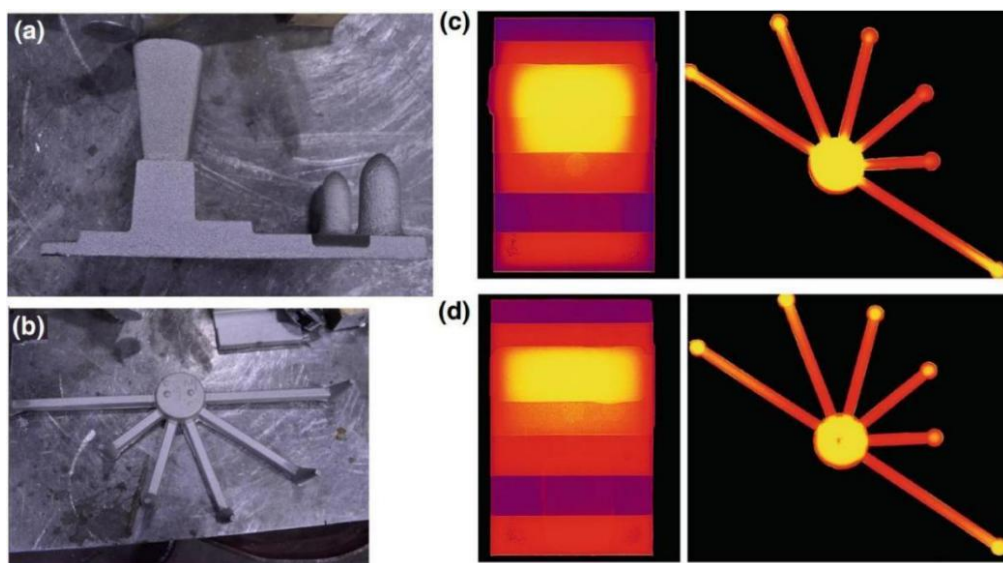


图 1-6 (a)(b)用于评估铸造性能的阶梯状模具和热裂模具；(c)(d)Al-12Ce、Al-12Ce-0.4Mg 合金阶梯状模具和热裂模具的低能 X 射线彩色图^[40]

Czerwinski 等^[37]通过热压缩测试评估了 Al-Ce 二元合金系统中亚共晶、共晶及过共晶合金的热稳定性。研究发现，Al-Ce 合金在 500 °C 下暴露 168 小时后，能够保持其室温硬度的 80 % 至 90 %，而相同条件下的 Al-Si 合金仅能保留 20 % 的硬度。这一结果凸显了 Al-Ce 合金在高温下优异的热稳定性。早在一百多年前，研究者就已经探索了将 Ce 元素作为主要的合金元素加入到铝合金中，但 Ce 含

量的增加对铝合金的力学性能产生的影响至今仍未使其得到广泛的应用。特别是从表 1-1 的数据可以看出, 随着 Ce 含量的增加, 铝合金出现了力学性能中的强度与塑性不匹配现象。当 Ce 含量在 8 wt.%到 12 wt.%之间时, 合金的抗拉强度随 Ce 含量的增加而提高, 但当 Ce 含量达到 10 wt.%时, 延伸率降至仅 8.0 %。而 Ce 含量进一步增至 16 wt.%时, 延伸率更是降低至 2.5 %。这表明, 虽然 Ce 的添加可以提高合金的强度, 但同时也会大幅降低合金的塑性, 这是制约其广泛应用的一个重要因素。Sims 等^[42]对 Al-12Ce 和 Al-16Ce 的合金断口组织形貌进行扫描, 如图 1-7 所示。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, $Al_{11}Ce_3$ 初生相较为粗大且被共晶 $Al_{11}Ce_3$ 板条包围, 尺寸较大的长条块状 $Al_{11}Ce_3$ 初生相是导致 Al-16Ce 合金沿晶脆性断裂的主要原因。

表 1-1 Al-Ce 二元合金的室温力学性能^[41]

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

综上, Al-Ce 合金具有优异的高温热稳定性及铸造性能, 是极具潜力的新型耐热铝合金材料。然而, 铸造的 Al-Ce 合金由于共晶尺度大, 材料的力学性能有待进一步提升。鉴于铸造 Al-Ce 合金强度不足的现状, 如何进一步细化铝合金的微观组织提升合金的性能是当前的主要发展方向。

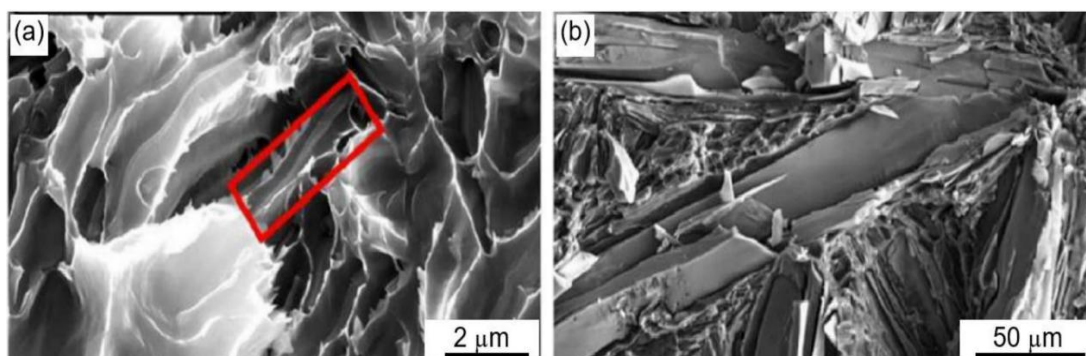


图 1-7 铸造 Al-Ce 合金的拉伸断口形貌: (a)Al-12 wt.%Ce 合金; (b)Al-16 wt.%Ce 合金

(2)选区激光熔化 Al-Ce 合金的研究现状

选区激光熔化(SLM)技术作为一种快速凝固的近净成型方法,在此过程中熔池的冷却速度可达约 10^7 K/s。高的冷却速度有助于在合金内部形成更细小的微观结构,同时还能够促使更高体积分数的强化相析出,从而显著增强铝合金的室温、高温性能。然而,SLM 成型的 Al-Ce 二元共晶合金的室温力学性能甚至不如商用的 AlSi10Mg 打印合金,限制了其进一步的应用^[43]。通过合金化提升共晶相的体积分数(比如通过 Mg、Mn、Cu、Ni 等元素合金化)是提升 Al-Ce 合金性能的主要途径,然而合金化却造成了室温强塑性的严重倒置^[44-50]。

Plotkowski 等^[51]发现 SLM 制备的 Al-10 wt.%Ce-8 wt.%Mn 合金熔池边界处形成了 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 准晶相,这些具有低对称性晶体结构的准晶相成了室温脆断的裂纹源(如图 1-8),打印态合金的室温拉伸延伸率只有 1.14 %。Manca 等^[52]研究了选区激光熔化 Al-3 wt.%Ce-7 wt.%Cu 合金,该打印态合金的抗拉强度为 459 MPa,延伸率为 4.4 %。Sisco 等^[53]研究了选区激光熔化 Al-11 wt.%Ce-7 wt.%Mg 合金,该打印态合金的抗拉强度为 550 MPa,延伸率为 4.5 %。

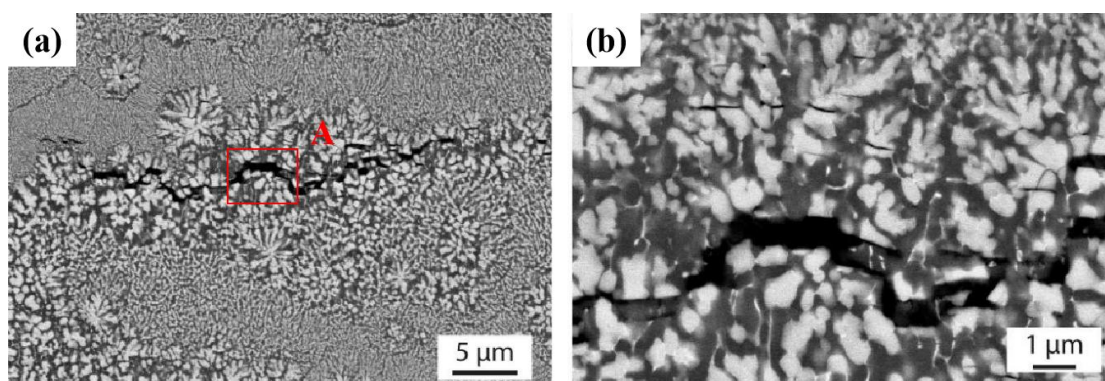


图 1-8 SLM 制备的 Al-10Ce-8Mn 合金中的粗大的三元准晶相:

(a)三元准晶相 SEM 图; (b)A 区域放大图^[51]

由此可见,合金化不仅带来了快速凝固组织的多样性,也使强韧化机理的解析变得复杂。

1.4 合金元素对 Al-Ce 合金的影响

稀土元素钪(Sc)被认为是铝及其合金中有效的合金化元素之一。它在铝合金中能细化晶粒,抑制再结晶,提高耐蚀性、焊接性和强塑性等^[54,55]。主要原因是合金元素在铝(Al)基体中的最大固溶度非常有限,仅为 0.32 wt.%,并且这种固溶

度随着温度的下降而急剧减少在富 Al 端 Sc 与 Al 主要形成 L12-Al₃Sc 金属间化合物(如图 1-9 所示)^[56]。该相与 Al 基体共格,对基体强化作用显著且具有良好的耐热性能^[57,58]。Zr 能取代 Al₃Sc 中的部分 Sc 原子形成 Al₃(Sc,Zr)相,降低 Al₃Sc 相晶格常数,使其更接近于 Al 的晶格常数^[59]。Zr 的扩散速率慢,Al₃(Sc,Zr)的热稳定更好,尺寸更加细小,抑制再结晶的能力也更加优越。由于 Zr 的价格比 Sc 低,Zr 在铝合金中常与 Sc 同时添加既提高了性能又能减少 Sc 的添加量^[60]。

Sc 元素和 Zr 元素的添加同时还可以有效抑制 SLM 成型铝合金的裂纹。其主要原因是细小 Al₃Sc 和 Al₃Zr 相可作为 α -Al 晶粒的形核核心,细化晶粒,减小柱状晶区比例。熔池中细小的等轴晶取代柱状枝晶,有利于液体的补缩,抑制裂纹萌生和扩展^[61,62]。Qbau 等^[63]研究发现,添加 0.15 wt.%Sc 对 SLM 成型 6061 铝合金的裂纹具有显著的抑制作用。在添加 Zr 的 Al-Cu-Mg 合金中也发现了类似的效果^[64]。

1.5 本课题研究内容

为解决铝合金高温软化问题,实现耐热铝合金在航空航天、交通运输以及武器装备等领域的应用。在铝合金中引入稀土元素 Ce,作为主合金元素添加到铝合金中。本文以 Al-Ce 合金为研究对象,在 Al-Ce 耐热共晶合金的基础之上旨在通过 Sc、Zr 微合金化和选区激光熔化快速凝固技术的制备工艺优化以解决该合金强度塑性的不匹配问题。在此基础上揭示 Sc 和 Zr 的时效析出动力学、多组元合金的强韧化机制以及耐热机制。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)、体积分数高的目标合金成分。

(2)SLM 工艺参数对组织及性能的影响。通过雾化制粉获得球形粉末,研究工艺参数(诸如,扫描速度、激光功率、层厚、扫描间距等参数)对组织力学性能的影响,揭示工艺参数对缺陷形成及分布的作用机制。

(3)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 实验方案与实验方法

2.1 研究方案及技术路线

本文技术路线如图 2-1 所示，首先是通过热力学计算，结合具体的实验研究，确定 Al-Ce-Sc-Zr 合金的成分设计。其次将制得的合金粉末，进行 SLM 成型工艺研究，选择不同激光功率和扫描速率进行 SLM 成型实验，利用金相显微镜、显微维氏硬度计、室温拉伸、高温拉伸等设备分别研究扫描速率以及激光功率对 SLM 成型 Al-Ce-Sc-Zr 合金粉末的致密度、显微组织和力学性能的影响，以此优化出合适的 SLM 加工窗口。最后，研究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，利用同步辐射 X 射线实时成像装置、扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射仪、三维原子探针等设备揭示“共晶相+析出相”的多元强韧化机制。

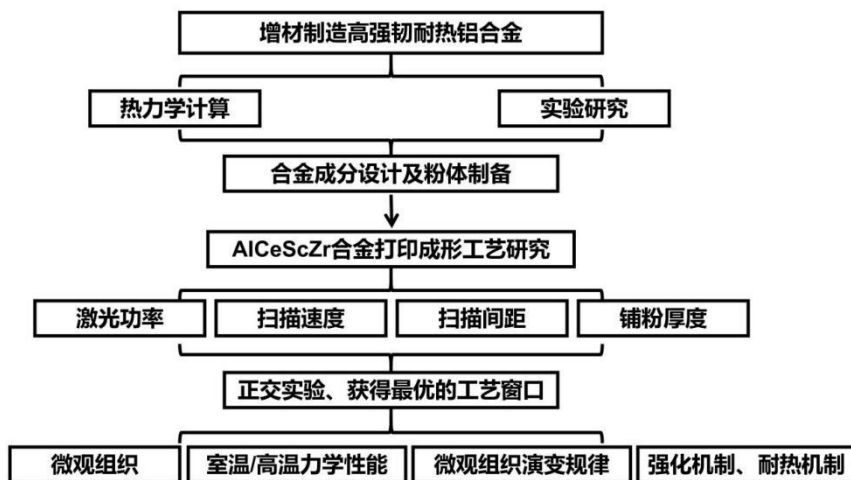


图 2-1 本文技术路线

2.2 合金成分设计

本研究利用 Pandat 热力学计算。Pandat 软件能够准确计算多元合金系统的相图，包括固相和液相的平衡相区域，以及共晶点、共析点等。通过 Pandat 软件，可以进行多元合金的成分设计，调整合金中各元素的含量，可以实现对合金

性能的优化和调控。Pandat 软件还可以模拟多元合金在不同温度和成分条件下的性能表现，如力学性能、热性能等。本研究使用 Pandat 金属材料热力学模拟软件结合 Al 及铝合金的数据库，在 Al-10Ce 的合金成分下，对不同的 Sc-Zr 添加量进行热力学计算，以此获得 Al₁₀Ce_{0.3}Sc-XZr 的伪二元相图，合金的凝固组织及凝固行为的变化规律，Sc、Zr 的固溶度随温度的变化，合金的相摩尔分数以及热裂敏感因子。

2.3 铸造合金制备

2.3.1 合金原材料

实验所用的合金为工业高度纯铝(纯度>99.7 wt.%)、Al-20Ce(Ce 含量为 20 wt.%)中间合金、Al-5Zr(Zr 含量为 5 wt.%)中间合金、Al-2Sc(Sc 含量为 2 wt.%)中间合金。

2.3.2 熔炼工艺

采用井式坩埚电阻炉熔炼合金。首先将大块合金原料切成小块，去除小块合金表面杂质后，根据目标合金成分进行称重配料。具体的熔炼工艺如下：

- (1)将井式坩埚电阻炉升温至 780 °C，将高纯铝放入井式坩埚电阻炉中，保温；
- (2)在高纯铝完全熔化后，放入 Al-5Zr 和 Al-2Sc 中间合金，保温；
- (3)在合金完全熔化后，使用石磨棒进行搅拌，搅拌时间为 2-3 min，并使用石磨棒将坩埚表层杂质去除；
- (4)将井式坩埚电阻炉温度降低至 750 °C，保温 5-6 min；
- (5)将金属液倒入内尺寸为 35 mm × 65 mm × 20 mm 的石墨模具中进行冷却成型；
- (6)浇注完成后，等待 2-3 min，将合金样块放入水中进行水冷。随后使用标记枪进行标记。

2.4 粉体性质

实验采用的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金粉末是由中体新材料科技有限公司通过气雾化制粉方法制备的。合金粉末借助电感耦合等离子体原子发射光谱仪

(ICPP-AES, iCAP7600) 进行化学成份测试。利用激光粒度仪 (LPSA , Microtrac-S3500) 测量粉末的粒径；利用智能粉体特性测试仪 (BT1001) 测试粉末松装密度。

2.5 选区激光熔化成型工艺

实验使用的 SLM 机器为德国 EOS-Gmbh 生产制造的 EOS-EOSINT-M-280 型 SLM 打印机器，如图 2-2(a) 所示。该设备采用的是 Yb-fibre 激光发射器，有效激光束光斑直径为 $80\ \mu\text{m}$ ，层厚范围为 $20\text{-}100\ \mu\text{m}$ ，最大成型尺寸为 $250\ \text{mm} \times 250\ \text{mm} \times 325\ \text{mm}$ ，如图 2-2(b) 所示为 SLM 打印设备打印仓。该设备配备了精密的光学系统，确保了打印成型件的表面光滑度和准确度。此外，设备还配备了氮气发生装置和空压系统，提高了设备的安全性和稳定性。在打印前，首先将基板预热至 $80\ ^\circ\text{C}$ 。在打印过程中，首先引入氩气，使得成型仓中的氧气浓度始终低于 $100\ \text{ppm}$ ，扫描策略均使用激光旋转 67° ，如图 2-2(c) 所示为打印和金扫描策略图。打印尺寸为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 的样块和尺寸为 $70\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ 的长方体样块，如图 2-2(d)、(e) 所示。

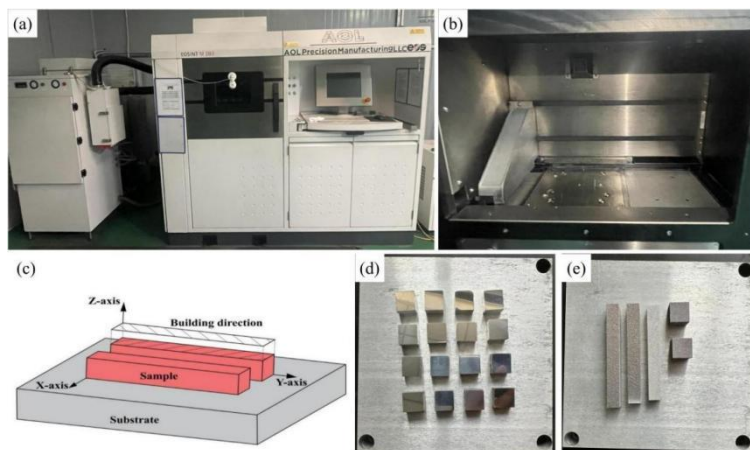


图 2-2 (a)SLM-EOS280 成型设备；(b)SLM-EOS280 成型设备打印仓；
(c)Al-Ce-Sc-Zr 合金扫描策略；(d)SLM 成型 Al-Ce-Sc-Zr 合金样块；
(e)SLM 成型 Al-Ce-Sc-Zr 合金试样

2.6 时效热处理

为了研究 Ce、Sc、Zr 三种元素在铝中的固溶度随温度的变化实际规律是否符合理论值，采用 DHG 型电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9148A，上海精宏实验设

备有限公司, 中国)对合金进行时效处理实验。时效温度为 300 °C, 时效处理时间为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h 和 8 h。时效热处理温度选定见后文 4.1 小结。时效处理的打印样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm。

2.7 微观组织表征

(1)金相观察和扫描电子显微镜观察

利用电火花线切割机从 SLM 铝合金基板上切下打印样品, 并且从方形样块的侧面(X-Z 面)5 mm 位置切开, 分别用 400 #、600 #、800 #、1000 #、1500 #、2000 #、3000 #砂纸初步磨光, 接着依次使用粒径为 1.0 μm、0.5 μm 的金刚石氧化铝悬浮液, 通过研磨抛光机(AutoMet 250,依工测试测量仪器有限公司,美国)对横截面进行机械抛光。在室温下使用 Keller 试剂(蒸馏水: 氢氟酸: 盐酸: 硝酸=95: 1: 1.5: 2.5(体积比))对抛光部分腐蚀 15-20 s。使用超景深显微镜(KEYENCE, VH-Z250R)观察合金的缺陷, 观察区域为 1250 × 1250 μm²。更精细的微观组织表征采用场发射扫描电子显微镜(EM30 AXP)及其配置的能谱分析仪对试样进行扫描组织观察, 同时对试样的元素含量定性分析和合金试样的拉伸断口进行特征观察。

将抛光后的试样放入高氯酸酒精溶液(10.0 vol% HClO₄, 90.0 vol% CH₃CH₂OH)中进行电解抛光。电解抛光的电压、电流和时间分别为 26 V、0.5 A 和 10 s 负极为不锈钢板。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)搭配电子背散射衍射装置(EBSD)对试样进行扫描。随后, 利用 HKL Channel5 软件对扫描得到的数据进行分析, 包括晶粒的平均尺寸、晶界的大小和角度含量, 以及晶粒的取向等方面的分析。

(2)透射电子显微镜观察

利用电火花线切割机切下尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm 的薄片, 分别用 400 #、600 #、800 #、1000 #、2000 #、砂纸精磨至 60-80 μm, 使用冲样机冲出直径为 3 mm 的圆形试样。在电解双喷减薄仪(Twin-jet electropolishing, Gatan 695, USA)上利用硝酸甲醇溶液(33.3 vol% HNO₃, 66.7 vol% CH₃OH)进行双喷减薄。减薄时电解液温度为-25 °C以下, 电压为 20~25 V。采用透射电子显微镜(Transmission

Electron Microscope, TEM, FEI Talos F200X, USA)观察合金内部析出相大小、形貌及晶体结构。

(3) X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD, XRD-7000, SHIMADZU, Japan)对不同状态的合金进行分析,获得合金的 XRD 衍射图谱。设备配有 $\geq 33 \times 10^5$ cps 的闪烁晶体探测器,射线发射功率为 2.2 kW。衍射角范围为 10° - 90° ,扫描速度为 $1.0^\circ/\text{min}$ 。采用 Jade 软件对获得的 XRD 衍射图谱进行物相鉴定分析。使用 Origin 软件对 XRD 图谱中峰值位置进行确定并计算合金内的位错密度。

(4) 原位拉伸同步 X 射线衍射分析

同步 X 射线原位衍射实验在上海第三代同步辐射光源(SSRF)的 BL14B1 高分辨衍射线站进行。光源中同步 X 射线的光束参数如下: X 射线能量为 18 keV,光斑尺寸为 $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$,透射深度为 1 mm。本文中所使用的同步 X 射线原位力学拉伸装置如图 2-3 所示。

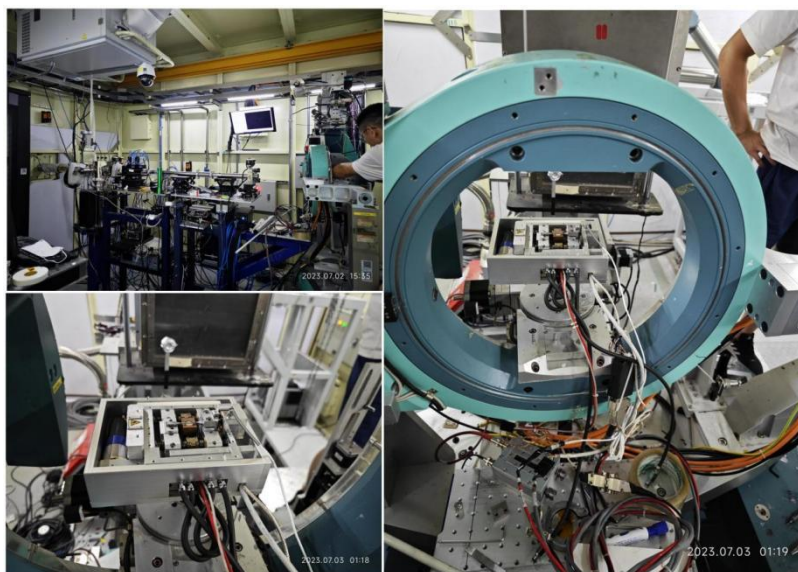


图 2-3 同步 X 射线衍射装置

拉伸样品通过夹具固定在原位拉伸装置上。高能 X 射线光束以透射的模式穿透样品,并在面探测器上得到反应样品结构信息的二维 Debye-Scherrer 环。在拉伸过程中,样品的实时位移信息通过力与位移传感器传输到相应的计算机软件上,通过软件分析得到力与位移的关系曲线。同时,样品的实时衍射信息被计算机软件记录下来,最终得到具有时间分辨的二维衍射信息。如图 2-4 所示为同步辐射原位拉伸衍射几何示意图,高能 X 射线光束(18 keV,对应衍射波长 0.688 nm)

以透射的模式穿透样品，在面探测器上得到一系列同心的 Debye-Scherrer 环。在衍射环中，轴向方向(Axial direction)与加载方向>Loading direction)平行，而横向方向(Vertical direction)则垂直于加载方向^[65, 66]。由衍射几何关系可知，轴向方向的衍射信号是由那些{hkl}晶面与衍射束入射方向近乎平行的特定晶粒所产生的，与此相反，垂直方向的衍射信号则是由那些{hkl}晶面与衍射束入射方向近乎垂直的特定晶粒产生^[65-67]。

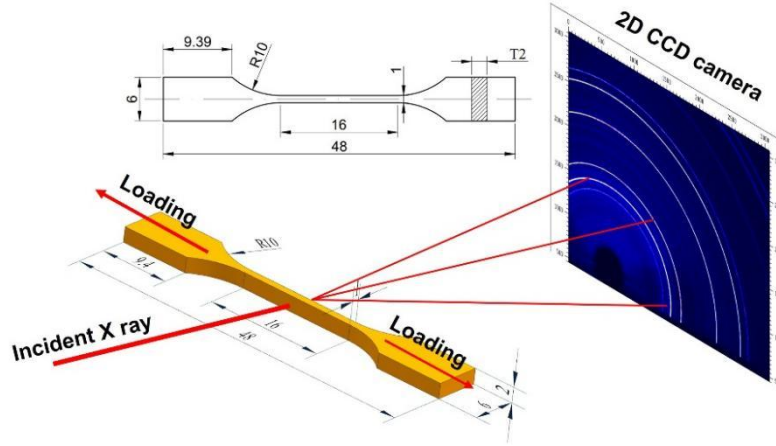


图 2-4 同步辐射原位拉伸衍射几何示意图

利用 FIT2D 软件将二维衍射环沿不同方向积分可以得到 XRD 图谱。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，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。晶格应变的计算公式用公式(2-1)表示^[66,67]：

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

式中 ε_{hkl} 表示{hkl}晶面的晶格应变， $d_{\sigma,hkl}$ 和 $d_{0,hkl}$ 分别表示加载前后{hkl}晶面的晶面间距。除了衍射峰偏移现象，变形还会伴随着衍射峰的宽化，衍射峰的宽化用衍射峰的半高宽值(FWHM)来量化。峰的宽化是由微结构宽化和仪器宽化两部分组成，其中微结构宽化由应变宽化(如位错类缺陷引起的微应变)和尺寸展宽(相干散射体的收缩)组成。仪器宽化所引起的半高宽变化可以通过扣除 LaB6 标样的半高宽得到。

(5) 三维重构同步 X 射线衍射分析

同步 X 射线三维重构实验在上海第三代同步辐射光源(SSRF)的 BL16U2 线站进行。光源中同步 X 射线的光束参数如下：X 射线能量为 19 keV，曝光时间

为 120 ms，样品-镜头距离为 0.115 m。实验装置如图 2-5 所示。实验样品尺寸如图 2-6 所示。样品上半部分尺寸为直径 1 mm、长为 5 mm 的圆柱，下半部分尺寸为直径 10 mm、长为 5 mm 的圆柱。实验中，首先将样品固定在样品架上，当样品在样品架中旋转 180 °时，能量为 19 keV 的单色平行光穿过直径为 1 mm 的实验样品，得到 1200 张高分辨率(0.65 μm /像素)投影图像。上述切片图像是使用 PTTER™系列软件从投影图像转换而来。使用 Avizo 3D™商业软件，通过上传 400 张连续切片图像，调整阈值后，选定孔洞缺陷，从而得到样品内部缺陷的尺寸及分布结果。如图 2-7 所示。



图 2-5 上海同步辐射光源 BL16U2 线站成像装置

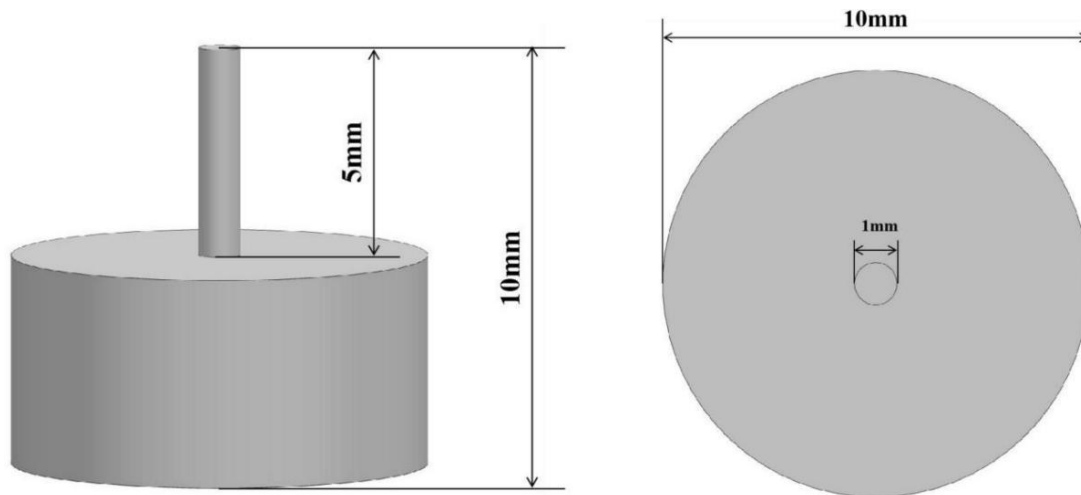


图 2-6 三维重构样品尺寸

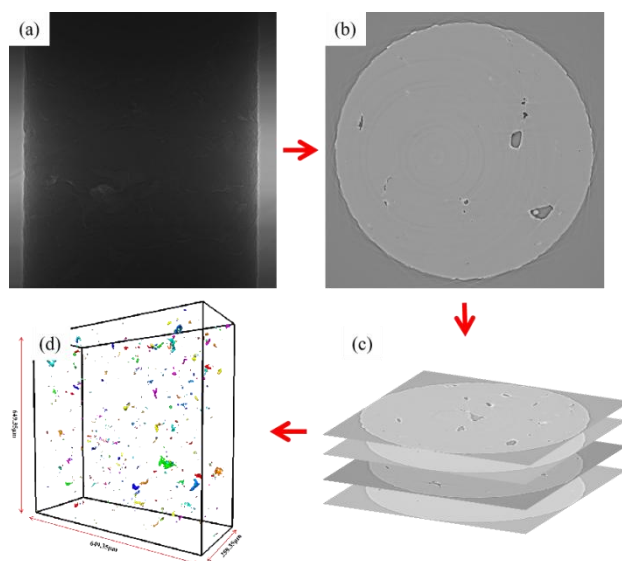


图 2-7 三维重构图像处理

其中孔洞的三维形貌用圆度 ψ ^[68],计算公式用(2-2)表示。其中 V_p 是孔洞的体积, A_p 是孔洞的表面积, 当 $\psi=1$ 时, 孔洞是一个典型的球形。

$$\psi = \left(\frac{36\pi V_p^2}{A_p^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-2)$$

孔洞的等效直径用 D_{ep} ^[69]表示, 其计算公式用(2-3)表示。

$$D_{ep} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad (2-3)$$

2.8 致密度测试

合金的致密度测试采用 ImageJ 软件处理。16 个打印样品在经过抛光处理后, 使用超景深显微镜进行大面积视场的金相拍摄, 将得到的金相图进行 RGB-32 bit 图片处理, 进行阈值处理, 如图 2-8 所示。通过 ImageJ 软件对比红色区域面积与浅色区域面积, 得到孔隙率比例, 即为合金致密度。

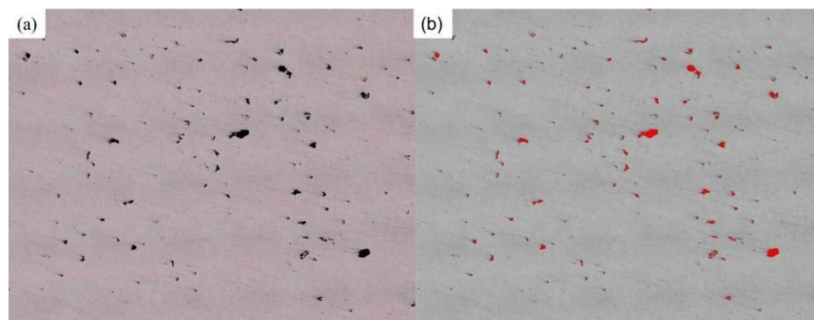


图 2-8 (a)合金金相原始 OM 图;(b)阈值化处理图

2.9 力学性能测试

(1) 室温拉伸

室温拉伸性能测试采用电子万能试验机(Instron 8890)对合金进行测试。合金的室温拉伸尺寸如图 2-9 所示。测试包括抗拉强度、屈服强度以及延伸率的测量。在测试过程中,采用的应变速率为 0.5 mm/min。为了提高数据的准确性,每个合金样品都准备了三根平行试样,然后取平均值。

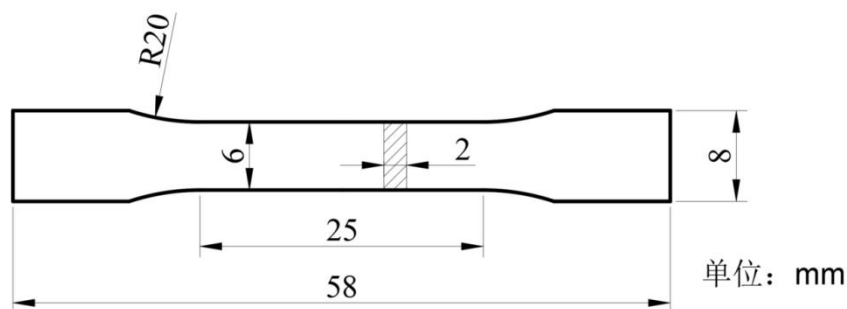


图 2-9 室温拉伸试样示意图

(2) 高温拉伸

高温拉伸采用电子万能试验机(力试科仪 LE5105)对合金进行高温拉伸性能测试。合金高温拉伸尺寸如图 2-10 所示,拉伸试样厚度为 1 mm。使用电子万能试验机分别测试合金在 250 °C、300 °C、350 °C 下的抗拉强度、屈服强度以及延伸率,同时设置一组在室温下进行的拉伸试验用于对照。测试应变速率为 0.5 mm/min。每个合金样品分别准备三根平行试样,取平均值,用以提高数据真实准确性。

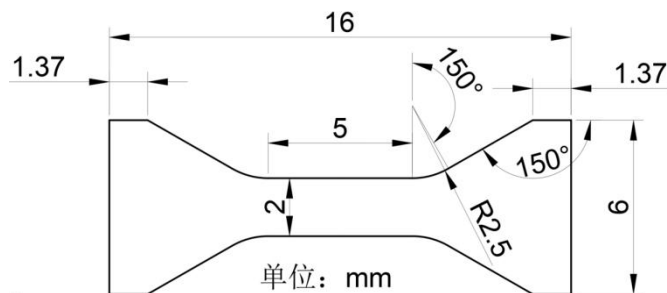


图 2-10 高温拉伸试样示意图

(3) 显微硬度

硬度测试使用数显显微维氏硬度计(TMVS-1),使用金刚石压头压入经过机械抛光的试样表面,加载力为 500 g,加载时间为 10 s。为了保证测试的数据准确性,对每个试样表面不同区域分别打入 10 个下压点,取平均值作为硬度值。

第3章 合金热力学设计与 SLM 成型

本章将采用 PANDAT 热力学计算分析 Sc、Zr 含量的变化对 Al-Ce-Sc-Zr 合金的强化能力以及打印成型性的影响。通过热裂敏感因子与固液温度区间的计算以评估材料抗热开裂的能力。通过 Sc、Zr 元素非平衡过饱和固溶度的计算以及第二相体积分数的计算评估材料的强化能力。基于热力学计算的结果，采用铸造方式获得合金铸锭，得到拟研究的目标合金成分。采用选区激光熔化的方式制备四元合金，通过同步辐射三维成像技术以及重构技术获得激光工艺参数与缺陷组态的量化关系，最终获得优化的激光工艺窗口。

3.1 合金设计

3.1.1 热力学计算

本文采用热力学相图计算，计算得到了不同 Sc/Zr 含量下 Al-10Ce 合金的热裂敏感因子、相体积分数等参数，评估了材料的强化能力与成型性。如图 3-1 所示是计算得到的 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金热裂敏感因子的影响，可以看出随着 Sc 含量在 0~0.7 wt.% 范围内逐渐增大时，Al-Ce 合金的热裂敏感性降低。从图中还可以看出，随着 Zr 元素含量从 0~0.6 wt.% 范围内逐渐增大时，Al-Ce 合金的热裂敏感性反倒会增加。

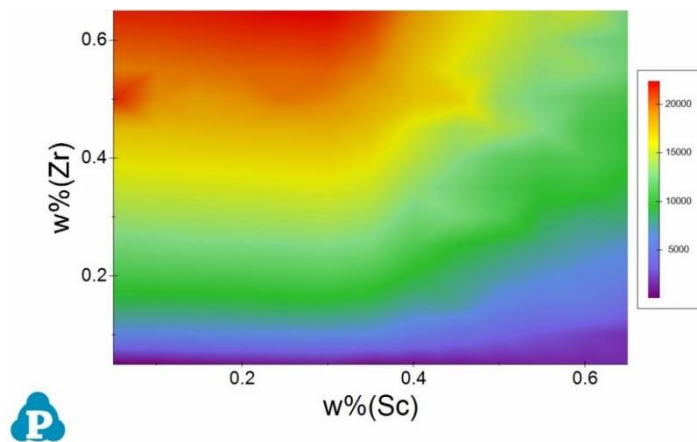


图 3-1 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金热裂敏感因子的影响

如图 3-2 所示是 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相体积分数的影响，

可以看出 Sc 的添加对体积分数的影响较为明显，而 Zr 的含量增大对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相体积分数几乎无影响。从图例中的体积分数来看，Sc 对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相体积分数的影响范围为 13.98 %~14.16 %。综上，可以看出尽管 Sc 对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相体积分数有一定的影响，但是对于金属的强化效果而言，这个影响几乎可以忽略。

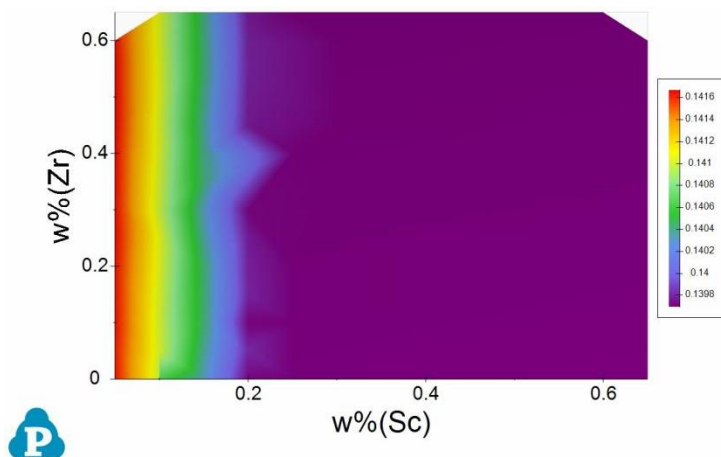


图 3-2 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相体积分数的影响

如图 3-3 所示是 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Al_3Sc 体积分数的影响。当 Sc 的含量在 0.2 wt.% 时，Sc/Zr 比值小于 1 时， Al_3Sc 的体积分数最小。因此，从热力学计算的结果来看，要想获得较高体积分数的 Al_3Sc 强化相，必须保证 Sc/Zr 的比例以及 Sc 的添加量。从图中可以看出，当 Sc 的含量大于 0.3 wt.% 时，具有较强的成分设计空间。

如图 3-4 所示是 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Al_3Zr 相体积分数的影响。从图中可以看出，在 Sc 含量固定在某一数值时，Zr 的含量变化对 Al_3Zr 相体积分数的变化微乎其微。

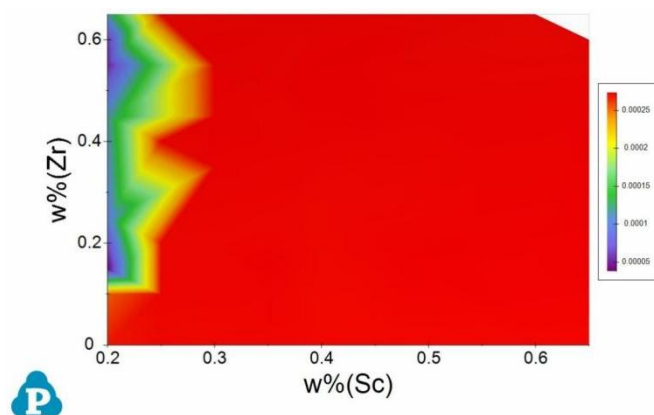


图 3-3 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Al_3Sc 体积分数的影响

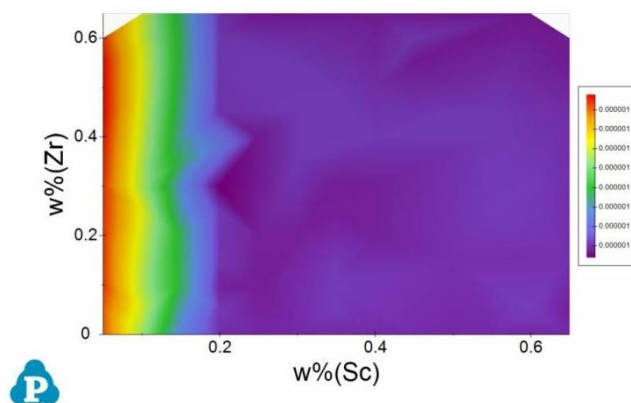


图 3-4 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Al_3Zr 体积分数的影响

铝合金中铝基体的固溶度大小反映了材料后续时效热处理后的时效硬化能力。采用 PANDAT 高通量计算的方法计算了不同 Sc/Zr 含量下 Al-10 wt.%Ce 合金中 Ce 元素、Zr 元素以及 Sc 元素的平衡固溶度。计算平衡固溶度所采用的温度为 100 °C。如图 3-5 所示是 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Ce 在 Al 中固溶度的影响($T=100\text{ °C}$)，可以看出随着 Sc/Zr 元素含量的增大，Ce 元素的固溶度逐渐降低。如图 3-6 所示是 Al-10Ce-xSc-yZr 合金中 Zr 在 Al 中固溶度的影响($T=100\text{ °C}$)，可以看出，Zr 在铝中的固溶度随 Sc 含量的变化影响不大，其主要受 Zr 的添加量的影响。当 Zr 的添加量达到 0.2 %时，计算得到的 Zr 的固溶度为 0.2 %，这说明 Zr 在 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相和铝基体中是均匀分布的。对于 Sc 元素的固溶度变化规律，如图 3-7 所示是 Al-10Ce-xSc-yZr 合金中 Sc 在 Al 中固溶度的影响($T=100\text{ °C}$)，随着 Sc 添加量从 0.1 wt.%增大到 0.7 wt.%，Sc 在 Al 中的固溶度从 0.1 wt.%增大到 0.25 wt.%。当 Sc 高于 0.2 wt.%时，Sc 的固溶度最大。综合以上热开裂分析、金属间化合物体积分数的分析以及时效硬化能力评估，我们初步选定合金元素的添加范围为 Sc: 0~0.4 wt.%, Zr: 0~0.4 wt.%。

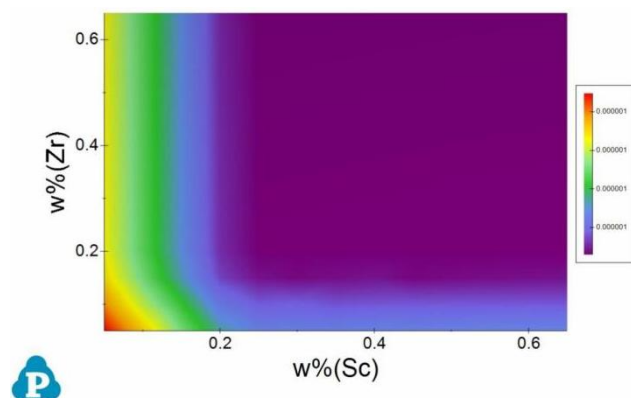


图 3-5 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Ce 在 Al 中固溶度的影响($T=100\text{ °C}$)

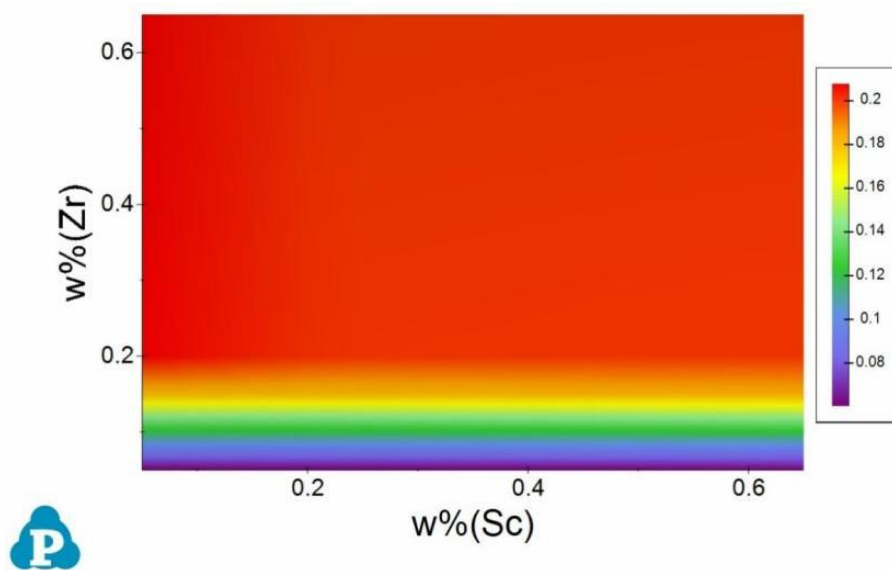


图 3-6 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Zr 在 Al 中固溶度的影响($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

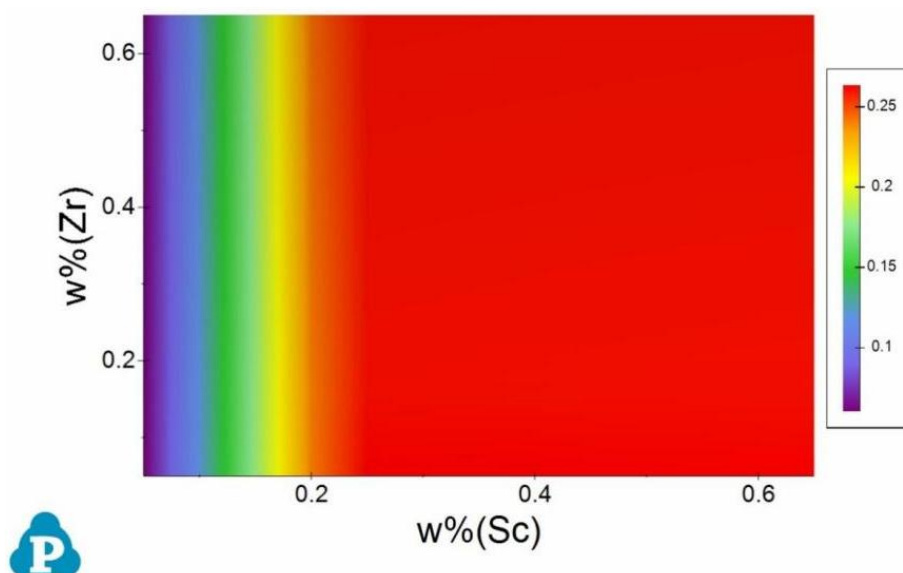


图 3-7 Sc/Zr 含量变化对 Al-10Ce 合金中 Sc 在 Al 中固溶度的影响($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3.1.2 铸态组织

在热力学计算的基础上,通过铸造实验来验证热力学计算的结果,进一步优化合金成分。本文拟设置以下合金成分的铸锭以验证计算结果,如下表 3-1 所示。如图 3-8 所示是四种合金材料的晶粒组织。可以看出,Al10Ce 合金的晶粒尺寸大小大约为 $777.8 \pm 129\text{ }\mu\text{m}$ (见图 3-8(a))。当添加了 0.3 wt.%Sc 后,晶粒尺寸明显减小。添加 0.25 wt.%Zr 也有晶粒细化的效果。如图 3-8(b)和 3-3(c)所示,晶粒尺寸大小在 $600\text{--}700\text{ }\mu\text{m}$ 。在 Al-10Ce 合金中,将 0.3 wt.%Sc 和 0.25 wt.%Zr 协同加入时,晶粒的细化效果最为显著,晶粒平均粒径大约为 $35.4 \pm 7\text{ }\mu\text{m}$,如图 3-8(d)所示。

表 3-1 设计铸锭的名义化学成分(wt.%)

	Al	Ce	Sc	Zr
Al10Ce	Bal.	10	0	0
Al10Ce0.3Sc	Bal.	10	0.3	0
Al10Ce0.25Zr	Bal.	10	0	0.25
Al10Ce0.3Sc0.25Zr	Bal.	10	0.3	0.25

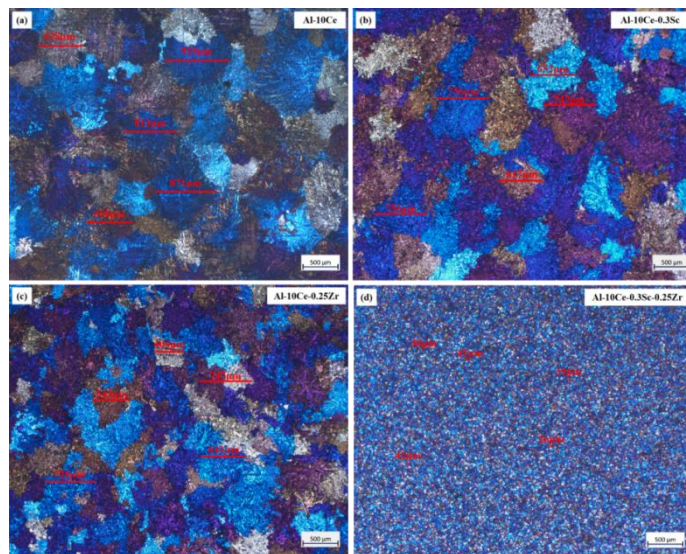


图 3-8 四种合金的阳极覆膜图:

(a)Al-10Ce; (b)Al-10Ce-0.3Sc; (c)Al-10Ce-0.25Zr; (d)Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr

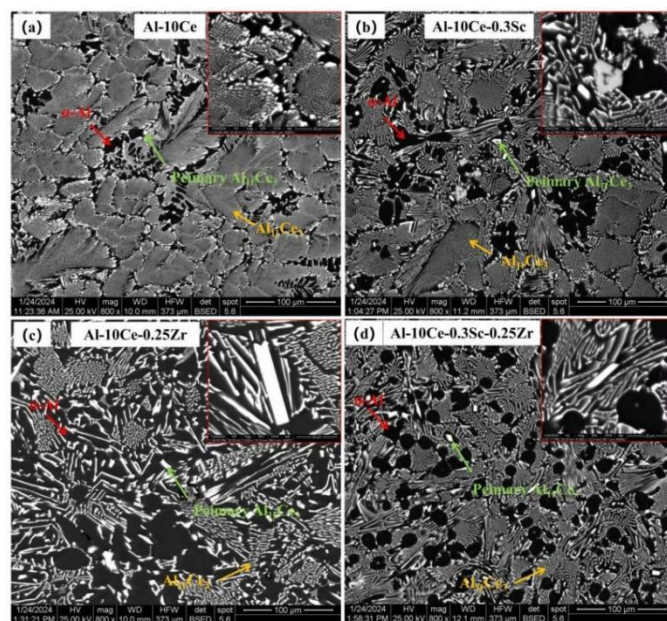


图 3-9 四种合金的 SEM 图:

(a)Al-10Ce; (b)Al-10Ce-0.3Sc; (c)Al-10Ce-0.25Zr; (d)Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr

如图 3-9 所示为 4 种合金的 SEM 背散射照片。在图(a)中可以看出不添加 Sc、Zr 元素时, Al-10Ce 合金由许多共晶胞组成, 图(a)中的内嵌图为共晶组织的局部放大图, 在放大图中可以看出, 共晶团之间存在 Ce 元素的偏析。图(b)为 Al-10Ce-0.3Sc 合金的 SEM 背散射照片。在图中可以看出, 除了白色高亮区域外, 还存在灰色区域, 这种灰色区域是另一种原子序数小的金属间化合物, 此处应该有 Sc 元素的富集, 在后面的 EDS 定量分析进行具体描述。如图(c)所示为 Al-10Ce-0.25Zr 合金的 SEM 背散射照片, 可以看出元素的偏析加重。通过对比图(b)和图(c)可以看出, 加入 Zr 元素后, 合金的偏析程度进一步加重。由图(c)中的内嵌图可以看出, 合金中生成了长条状的初生金属间化合物。当 Sc、Zr 元素协同加入时, 可以看出共晶团和 Al 基体的尺寸都有所减小。

为了进一步揭示合金材料中元素的分布规律, 采用 EDS-Mapping 对合金进行分析。由图 3-10(b4)可知, 在 Al-10Ce 合金中添加 Sc 元素后, 合金中形成了典型的富 Sc 区。但在 Al-10Ce 合金中添加 Zr 元素后, 可见 Zr 元素均匀分布, 没有发现富集区域, 如图 3-10(c4)所示。在 Sc、Zr 协同添加后, Sc 的富集区消失, 可见 Sc、Zr 的协同添加, 有利于改善合金的元素富集以及偏析的现象。

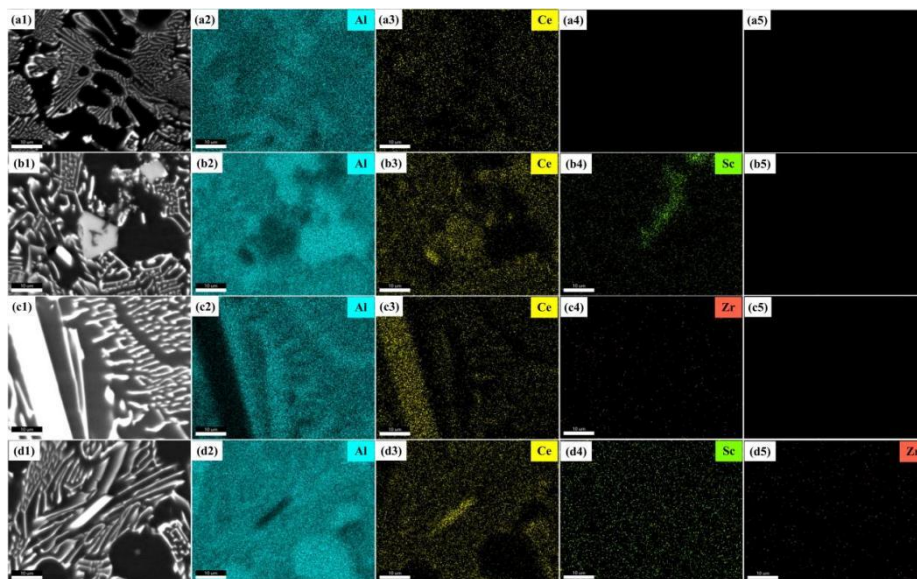


图 3-10 SEM-EDS 图: (a1-a3)为 Al-10Ce 合金; (b1-b4)为 Al-10Ce-0.3Sc 合金; (c1-c4)为 Al-10Ce-0.25Zr 合金; (d1-d5)为 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金

利用 EDS 点扫描对四种合金的相组成进行定量分析, 如图 3-11 所示。分别对四种合金的三处不同位置进行 EDS 点扫描分析, 分析结果如表 3-2 所示。由图 3-11 四种合金点扫区域与表 3-2 数据对应可知, 点 2、5、8 和 12 位置, Ce

元素含量均在 10 wt.%左右。这与 Al-Ce 合金共晶相图相吻合。在合金中添加 Sc 后，即在点 5 和点 12 中，在共晶处分别有 1.3 wt.%和 0.7 wt.%的 Sc。

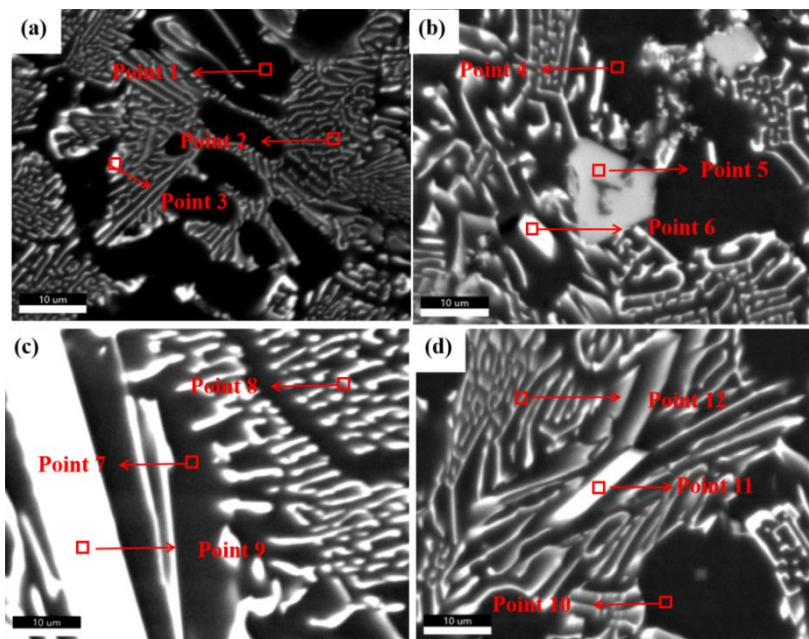


图 3-11 四种合金点扫区域：

(a)Al-10Ce; (b)Al-10Ce-0.3Sc; (c)Al-10Ce-0.25Zr; (d)Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr

表 3-2 四种合金点扫区域的结果

		Al(wt.%)	Ce(wt.%)	Sc(wt.%)	Zr(wt.%)	Phase
Al-10Ce	Point1	97.7	2.3	-	-	α -Al
	Point2	90.2	9.8	-	-	Eutectic
	Point3	86.1	13.9	-	-	$Al_{11}Ce_3$
Al-10Ce-0.3Sc	Point4	99.5	0.5	-	-	α -Al
	Point5	77.1	11.0	1.3	-	Eutectic
	Point6	78.8	21.2	-	-	$Al_{11}Ce_3$
Al-10Ce-0.25Zr	Point7	96.5	3.5	-	-	α -Al
	Point8	90.0	10.0	-	-	Eutectic
	Point 9	47.1	51.2	-	-	$Al_{11}Ce_3$
Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr	Point10	99.4	0.6	-	-	α -Al
	Point11	82.9	17.1	-	-	$Al_{11}Ce_3$
	Point12	89.4	9.9	0.7	-	Eutectic

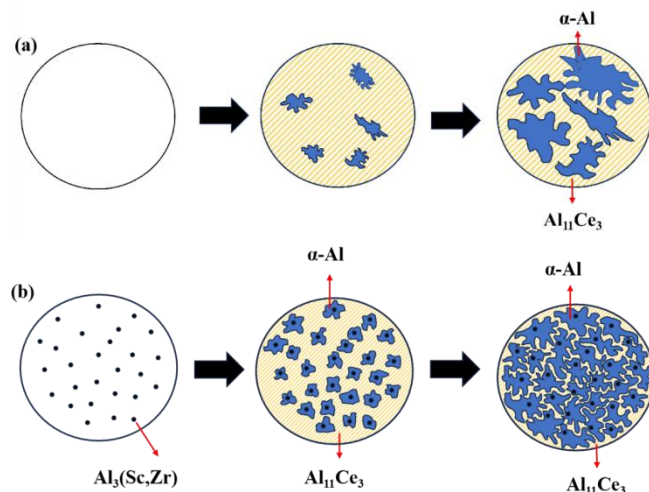


图 3-12 形核示意图: (a)Al-10Ce 合金; (b)Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金

综上所述, Sc、Zr 的协同加入, 主要起到以下三种效果:

(1)Sc、Zr 的协同加入, 显著细化了合金的晶粒组织, 如图 3-12 所示, 相较于图 3-12(a), 在图 3-12(b)中, Sc、Zr 添加到合金后所生成的 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$, 其作为形核核心, 增加了形核率, 从而减小了晶粒尺寸。

(2)Sc、Zr 的协同加入, 有利于晶粒的等轴化。这个效果对与增材制造而言, 是一个有力的条件, 可以降低合金打印的热裂敏感性, 从而提升合金的可打印性。

(3)Sc、Zr 的协同加入, 降低了 Sc 元素的偏析, 有利于合金成分的均匀性, 为后续合金打印亦提供了有利条件。

3.2 SLM 成型工艺制备 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金

3.2.1 粉体的化学组成

实验采用的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金粉末是由中体新材料科技有限公司通过气雾化制粉方法制备的。将制得的合金粉末, 借助电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICPP-AES, iCAP7600)进行化学成份测试, 如表 3-3 所示为粉体的化学成分。Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金粉体的主要化学成分为: Ce:10.4 wt.%, Sc: 0.314 wt.%, Zr: 0.254 wt.%, 以及 Cu、Fe、Mn 等微量元素。

表 3-3 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的化学成分(wt.%)

Ce	Sc	Zr	Cu	Fe	Mn	O	Al
10.4	0.314	0.254	0.003	0.131	0.012	0.021	余量

3.2.2 粉末的形貌与粒径分布

粉末的特性直接影响 SLM 打印过程中的稳定性以及成型件的品质和综合性能。在相同的 SLM 打印环境下，合金粉末的颗粒粒径越小，越有利于样品的打印成型。细小的颗粒粉末可以夹杂在大颗粒粉末中，填补粉末之间的空隙，提高金属粉末的松装密度。这有利于在打印成型过程中减少成型件的气孔、未熔合颗粒等打印缺陷。利用激光粒度仪(LPSA, Microtrac-S3500)测量粉末的粒径，测量结果如图 2-3 所示。粒径主要分布在 20~75 μm ，其中分布特性分别为为： $D_{10}=24.722\ \mu\text{m}$ ； $D_{50}=40.851\ \mu\text{m}$ ； $D_{90}=65.264\ \mu\text{m}$ 。利用智能粉体特性测试仪(BT1001)测试粉末松装密度，测量结果为松装密度为 $1.58\ \text{g}/\text{cm}^3$ ，振实密度为 $1.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。该 Al-Ce-Sc-Zr 合金粉体初步达到 SLM 打印要求。

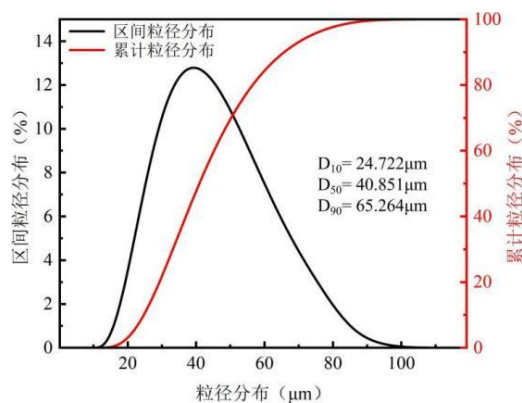


图 3-13 粉末的粒径分布图

利用扫描电子显微镜 (SEM, EM30AXP) 观察实验所用的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金粉末的形貌，如图 3-14 所示。其中，大部分粉末颗粒呈现近球形，同时也有少量的其他形貌，以“类损伤”、“类卫星形”的形貌为主。此类其他形貌不利于 SLM 打印成型。球形金属粉末的比例直接影响粉末的流动性、堆积密度和粉末层的均匀性，进而影响成型件的综合性能。如图 3-15 所示，金属粉体整体的球形度较好，少量的其他形貌粉体对打印的影响较轻。

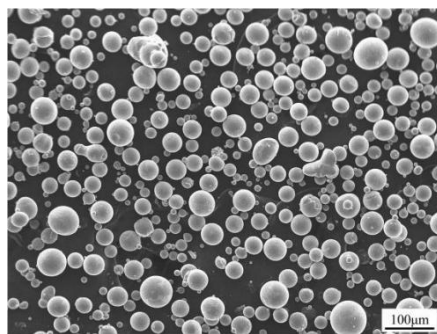


图 3-14 Al-Ce-Sc-Zr 合金粉末形貌 SEM 图

表 3-4 SLM 成型工艺参数方案设计

参数编号	激光功率/W	扫描速度/(mm/s)	扫描间距/mm	功率密度/(J/mm ³)
1	350	1300	0.13	69.03
2	350	1400	0.15	55.56
3	350	1500	0.17	45.75
4	350	1600	0.19	38.38
5	360	1300	0.15	61.54
6	360	1400	0.13	65.93
7	360	1500	0.19	42.11
8	360	1600	0.17	44.12
9	370	1300	0.17	55.81
10	370	1400	0.19	46.37
11	370	1500	0.13	63.25
12	370	1600	0.15	51.39
13	380	1300	0.19	51.28
14	380	1400	0.17	53.22
15	380	1500	0.15	56.30
16	380	1600	0.13	60.90

3.2.3 成型工艺参数

打印设备已经在 2.5 小结介绍过。具体的打印参数如表 3-4 所示，即激光功率为 350 W、360 W、370 W、380 W，扫描速率为 1300 mm/s、1400 mm/s、1500 mm/s、1600 mm/s，激光扫描间距为 0.13 mm、0.15 mm、0.17 mm、0.19 mm，固定激光扫描层厚度为 0.03 mm，基板预热温度为 80 °C，相邻两层间扫描方向为 67 °C，功率密度为 38.38 J/mm³-69.03 J/mm³，功率密度根据公式 1-1 计算得出。

3.3 SLM 成型工艺对合金性能的影响

SLM 成型工艺是一种近净成型工艺制造方法，有着不受零件结构设计约束、生产交付周期短、材料利用率高、产品质量稳定等诸多优点。SLM 成型工艺适用于多种金属材料，尤为适用于结构复杂、尺寸精度要求高、表面质量要求高的

金属元件。SLM 成型工艺的成型质量由各种打印参数影响，主要包括激光功率、扫描速率、层厚、扫描间距和扫描策略等。良好的打印参数有益于成型件获得优异的综合性能，反之则会形成诸多缺陷，如粉末未熔化、气孔、球化和裂纹等，严重影响打印成型件的综合性能。因此，SLM 成型工艺的工艺优化尤为重要。通过调整工艺参数以获得适合 SLM 成型 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的热温度梯度，使粉末在合适的激光能量下完全熔化，形成稳定良好搭接的熔池焊道，以此达到工艺优化。一般，高致密度打印件具有较为优秀的力学性能。因此，要提升打印件的综合性能，通常通过调整激光功率和扫描速率以获得具有高致密度的打印件。

3.3.1 工艺参数对金相组织的影响

将 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金通过 SLM 成型技术打印成型，具体的 SLM 成型工艺参数如上述表 3-4 所示。打印态 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的 X-Z 面的 OM 组织形貌如图 3-15 所示。

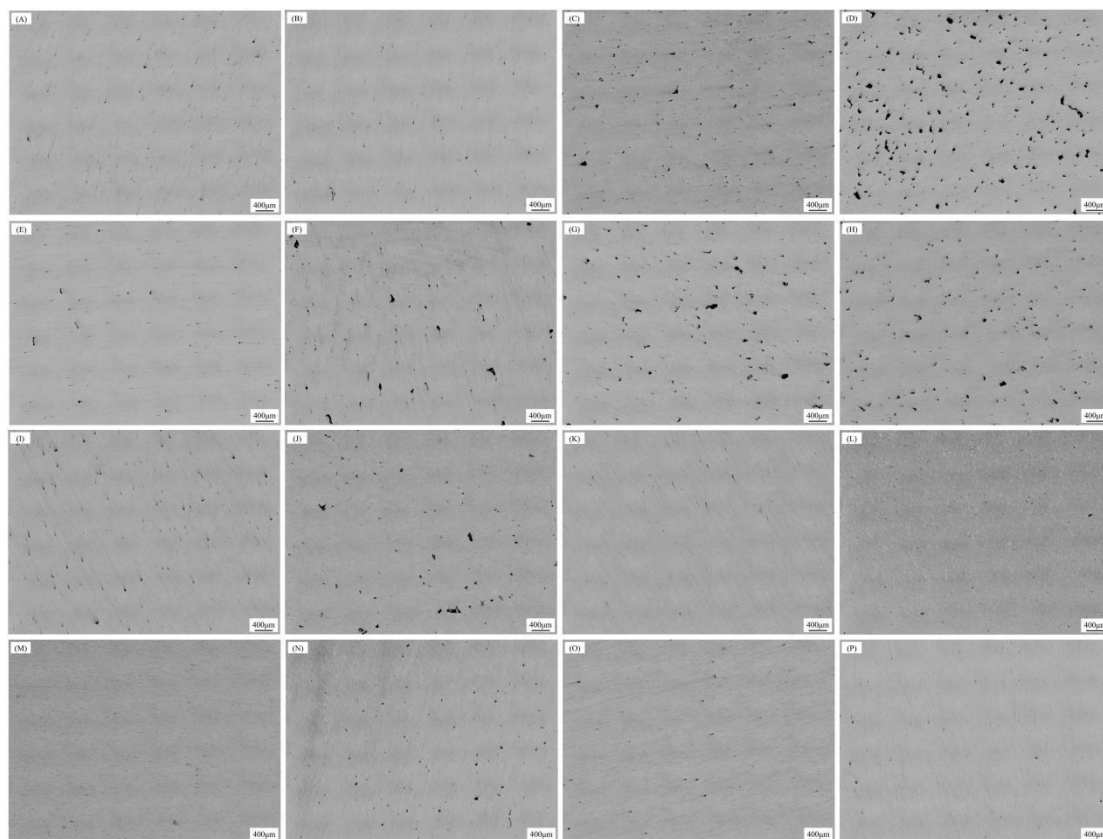


图 3-15 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金不同激光功率、
扫描速率和扫描间距下打印件 X-Z 面 OM 图片

通过将打印件成型工艺参数与合金成型件的组织形貌 OM 图片分析。合金中缺陷主要为未熔合的粉末以及气孔缺陷。结合图 3-16 中致密度变化规律对 SLM 成型工艺进行研究。工艺参数基于正交实验设计工艺参数。当功率密度低于 50 J/mm^3 时，合金表现出大量缺陷。以 4 号工艺参数为典型代表，在功率密度为 38.38 J/mm^3 时，合金出现大量未熔合缺陷，通过将 OM 图片放大可以看出未熔金属颗粒。同时，较低的功率密度导致金属熔化层与层之间无法充分结合，从而出现大量的孔洞甚至是开裂等缺陷。较高的功率密度会导致熔池产生较高的过热度，熔体会表现出较大的润湿性，容易汽化形成较大的飞溅并引入气孔，熔池粘结团聚趋于球化，形成球状缺陷，导致下一层粉末不均匀，SLM 制备的合金样品致密度降低。

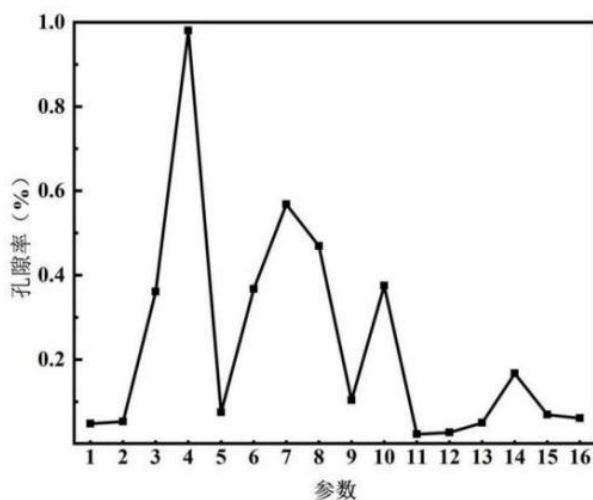


图 3-16 16 组工艺参数下合金成型件的孔隙率

通过对图 3-16 中致密度变化规律分析得到，在功率密度为 $50 \sim 65 \text{ J/mm}^3$ 时，合金的孔隙率为 0.075% 以下。当功率密度为 63.25 J/mm^3 时，合金的孔隙率仅为 0.023% 。

3.3.2 SLM 成型工艺对合金硬度的影响

对不同 SLM 成型工艺参数下 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金成型件进行显微硬度测试，硬度结果如图 3-17 所示。通过分析 16 组打印参数下的硬度变化规律结合 16 组打印参数下合金致密度的变化规律，硬度的变化规律与致密度的变化规律总体保持一致。SLM 成型工艺制备的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金硬度在 $116 \sim 133 \text{ HV}$ 范围内，显著高于传统铸态制备的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金。传统铸造 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金，受限于制造工艺，合金的冷却速率较低，Sc、

Zr 元素在 Al 基体中固溶度很低，无法实现固溶强化，因此传统铸造 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的机械性能一般。SLM 成型工艺下的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金具有极高的冷却速率，较大的温度梯度细化了晶粒。同时，SLM 成型工艺提高了 Sc、Zr 元素在 Al 基体中的溶解度，形成了过饱和固溶体，以此实现固溶强化，提升了 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的机械性能。在图 3-17 中可以看出，在 11 号工艺参数下，即激光功率为 370 W、扫描速率为 1500 mm/s、扫描间距为 0.13 mm 时，Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的硬度达到最高，约为 132.76 ± 1.9 HV。

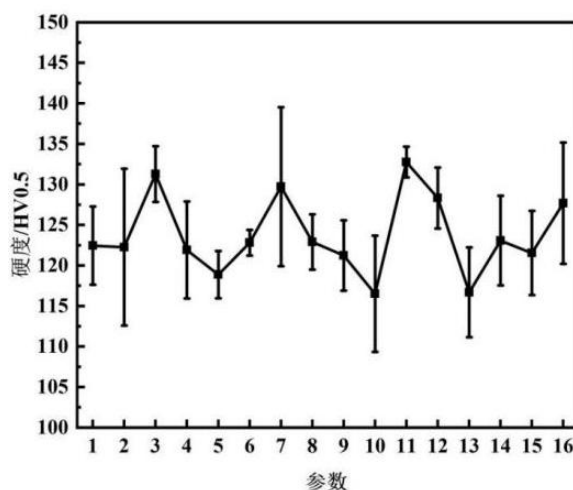


图 3-17 16 组工艺参数下 SLM 成型 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金硬度

合金显微硬度的高低一定程度上取决于合金晶粒尺寸的大小。在 SLM 成型工艺下，Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的晶粒尺寸发生明显细化，达到细晶强化的效果。根据 Hall-Petch 公式，Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的显微硬度与晶粒尺寸存在以下关系^[70]：

$$H_V = H_0 + K_H d^{-1/2} \quad (\text{式 3-1})$$

式 3-1 中， H_V 为合金的显微硬度， H_0 为合金的材料常数， K_H 为合金的 Hall-Petch 常数， d 为合金的晶粒尺寸。在 SLM 成型工艺下，Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的晶粒尺寸发生明显细化，因此 H_0 和 K_H 保持不变，晶粒尺寸减小，此时 H_V 与 d 成反比关系，故合金的显微硬度得到提升。

3.3.3 缺陷量化的同步辐射三维成像表征

为了更进一步确定合金打印过程的最优参数，本小节采用同步辐射 X 射线技术对三组较优打印参数下的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的三维孔洞进行分析。

实验在上海同步辐射光源(SSRF)BL16U2 线站进行, 具体参数见第二章。根据已有实验数据对 16 组打印合金样品进行初步筛选, 通过综合分析比较合金的金相照片、致密度以及 16 组合金的硬度等数据, 初步确定 11 号、12 号以及 16 号工艺参数下打印的合金具有较好的性能。现将三组工艺参数下打印成型的合金进行实验。具体的实验过程见第二章第七小结。

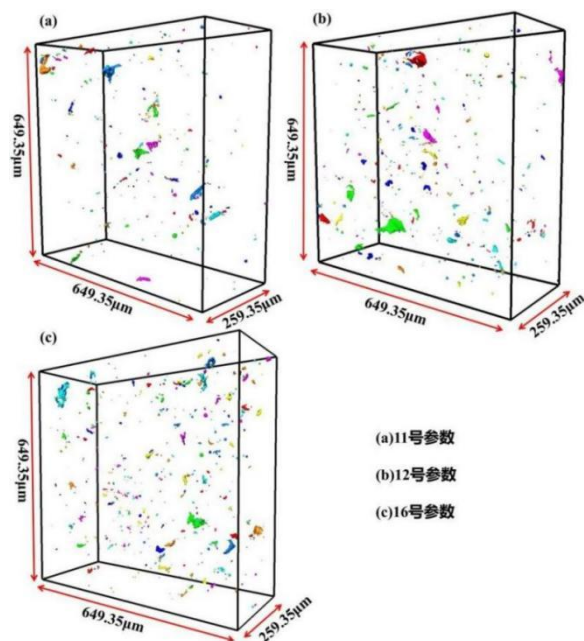


图 3-18 三种不同打印参数下合金的孔洞分布:

(a)11 号参数; (b)12 号参数; (c)16 号参数

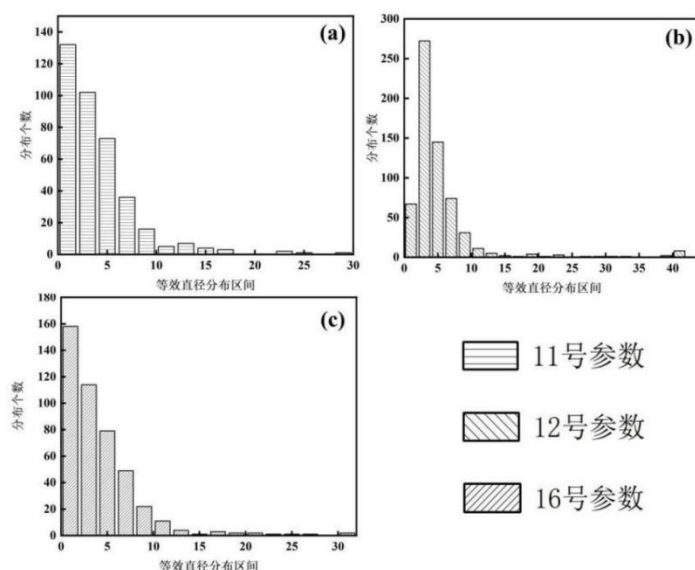


图 3-19 孔洞个数与等效直径的关系:

(a)11 号参数; (b)12 号参数; (c)16 号参数

经过软件处理得到三组打印工艺参数下的孔洞分布图,如图 3-18 所示。图中三维显示区域为长宽高分别为 $649.35\ \mu\text{m}$ 、 $649.35\ \mu\text{m}$ 和 $259.35\ \mu\text{m}$ 立方体。图中可以明显观察到图 3-18(a)的孔洞数量少于图 3-18(b)和图 3-18(c)。对三组打印工艺参数下的合金中孔洞的三维形貌进行进一步分析。将三张图片中孔洞的数量进行统计,同时对其体积使用公式(2-3)进行计算得到各个体积的等效直径,如图 3-19 所示。由图 3-19(a)可知,11 号工艺打印参数下的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金中孔洞的个数为 382 个,其中等效直径在 $0-2\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 132 个,等效直径在 $2-4\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 102 个,等效直径在 $4-6\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 73 个。12 号工艺打印参数下的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金中孔洞的个数为 630 个,其中等效直径在 $0-2\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 67 个,等效直径在 $2-4\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 272 个,等效直径在 $4-6\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 145 个。16 号工艺打印参数下的 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金中孔洞的个数为 450 个,其中等效直径在 $0-2\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 158 个,等效直径在 $2-4\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 114 个,等效直径在 $4-6\ \mu\text{m}$ 区间内的个数为 79 个。综上所述,11 号工艺打印参数下的合金具有最少的孔洞数量,同时大部分孔洞的等效直径分布在 $0-4\ \mu\text{m}$ 区间内。因此,11 号工艺打印参数是本次 16 组工艺打印参数下的最优参数。

3.4 本章小结

本文采用热力学相图计算,计算得到了不同 Sc/Zr 含量下 Al-10Ce 合金的热裂敏感因子、相体积分数等参数,评估了材料的强化能力与成型性,进而确定了合金成分范围。在热力学计算的基础上,通过铸造实验来验证热力学计算的结果,进一步优化合金成分。在确定合金成分后,对合金粉末进行正交打印实验,并得到最优打印参数,其主要结论如下:

(1)结合热开裂分析、金属间化合物体积分数、时效硬化能力以及合金铸造实验分析得出,合金成分为 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 时具有最优性能。

(2)Sc、Zr 的协同加入,显著细化了合金的晶粒组织,有利于晶粒的等轴化,同时可以降低 Sc 元素的偏析,有利于合金成分的均匀性。

(3)SLM 成型工艺下,当打印参数中激光功率为 370 W,扫描速率为 1500 mm/s,激光扫描间距为 0.13 mm 时,此时合金的孔隙率最低,硬度最高。

第 4 章 选区激光熔化铝合金的微观组织与力学性能

热力学计算和铸态组织表明,通过 Sc、Zr 元素的协同添加,能够获得均匀细小的晶粒组织。在选区激光熔化非平衡快速凝固的冶金条件下,材料的微观组织演变规律有待进一步深入揭示。本章拟研究选区激光熔化以及时效处理对 Al-10Ce-0.3Sc-0.25Zr 合金的快速凝固组织演变以及力学性能,拟通过硬度测试、力学拉伸测试、微观组织表征进一步建立微观组织与力学性能之间的关系。

4.1 拉伸力学性能

如图 4-1 所示为 300 °C 和 325 °C 下的 Al-Ce-Sc-Zr 合金的时效硬化曲线。可以看出在两个时效温度下,合金在短时间内都可以实现较强的时效硬化效果。在 1 h 左右,均达到硬度峰值。在 325 °C 下合金的时效峰值硬度在 138 HV 左右,在 300 °C 下合金的时效峰值硬度在 147 HV 左右。可以看出在 325 °C 时,合金已经发生了过时效。因此,本文的时效热处理制度为 300 °C-1 h。

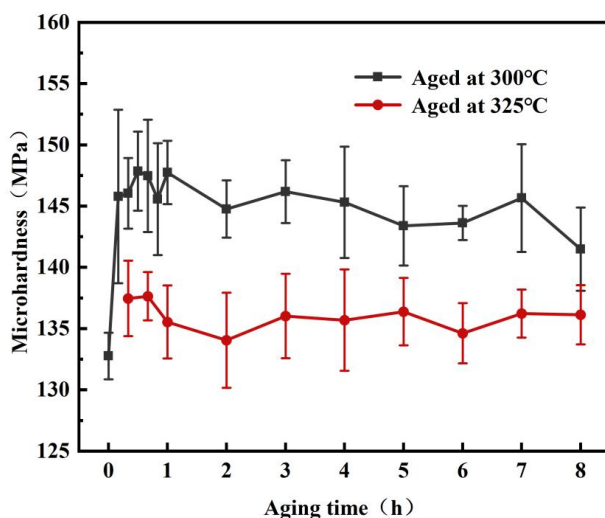


图 4-1 打印态合金的时效硬化曲线

如图 4-2 所示为打印态和时效态下 Al-Ce-Sc-Zr 合金应力应变曲线。可以看出经过 300 °C-1 h 时效处理后,合金的强度与塑性都得到了提升。相较于打印态下的强度与塑性,经过时效处理后,合金的屈服强度提升至 391.3 MPa,极限抗拉强度提升至 552.9 MPa,延伸率提升至 6.0 %。与主流 Al-Ce 系列合金相比,

Al-Ce-Sc-Zr 合金具有更为优异的力学性能，详见表 4-1。

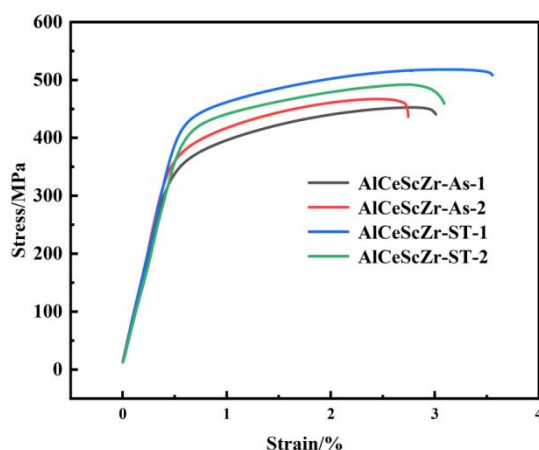


图 4-2 打印态和时效态下 Al-Ce-Sc-Zr 合金应力应变曲线

表 4-1 力学性能^[71]

Alloy	YS(MPa)	UTS(MPa)	El(%)
Al8Ce10Mg(200 W)	377	468.6	1.8
Al8Ce10Mg(200 W)	310	455.5	2.7
Al8Ce10Mg(As-Cast)	186	226	1.0
Al10Ce	222.1	319.3	10.8
Al11Ce7Mg	374	384	<1.0
Al11Ce7Mg(HIP)	360	550	4.5
Al10Ce8Mn	268	N/A	1.14
Al3Ce7Cu	274	459	4.4
Al9Cu6Ce	NR	400+	12+
Al9Cu6Ce1Zr	NR	500+	11+
AlCeScZr-As	334.2 ± 5.3	463.8 ± 1.6	5.5 ± 1.0
AlCeScZr-Aged	391.3 ± 6.1	552.9 ± 6.5	6.0 ± 0.9

4.2 打印态组织

图 4-3 为打印态的金相组织照片，如图 4-3(a)所示为使用 KELLER 试剂腐蚀过后的 XY 面的金相组织。可以看出扫描角度为 67°，熔池宽度为 70 μm，视野中缺陷较少。如图 4-3(b)所示为堆积方向 XZ 面的金相组织照片，可以看出鱼鳞状的熔池堆叠结构，在 XZ 面可见少量的孔洞缺陷。

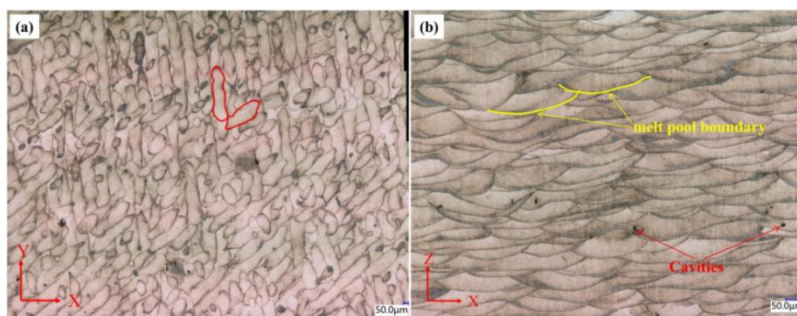


图 4-3 打印态合金金相组织照片：(a)XY 面的金相组织；(b)XZ 面的金相组织

为了进一步揭示打印态合金中相的组成，使用同步辐射获得 XZ 面的二维衍射图谱，如图 4-4 所示。图中二维图谱呈现出一系列的同心圆特点，特别是 DEBYE-SCHERR 衍射环在圆周方向呈现出连续分布的特点，说明打印态组织晶粒细小。如图所示，图中 1-11 系列数字为衍射环与 Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的各晶面族的对应关系。图中 Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的衍射环在圆周方向存在衍射强度不一致的现象，这是由织构所造成的。

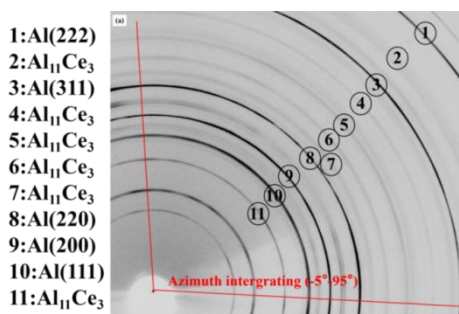


图 4-4 打印态合金 XZ 面同步辐射二维衍射图谱

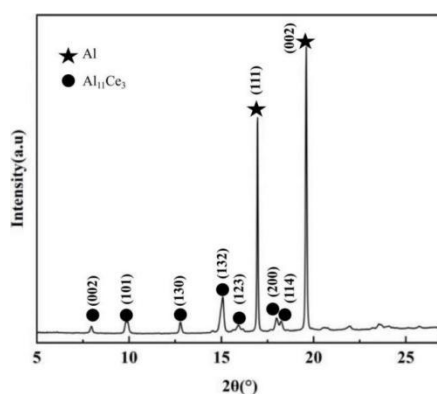


图 4-5 同步 XRD 衍射图谱

利用 FIT-2D 软件沿着衍射环圆周方向以 Azimuth 角 -5° - 95° 积分，得到一维的 XRD 图谱，如图 4-5 所示。可以看出合金组织由 α -Al 基体以及 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相所组成鉴于同步辐射的高信噪比，同步辐射能够检测到含量小于千分之一的析出相。

因此, Sc、Zr 元素的加入没有使合金的快速凝固组织中形成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 的先析出相。各晶面与衍射角的对应关系如表 4-2 所示。

表 4-2 打印态合金各晶面与衍射角的对应关系

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	相
7.92932	002	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
16.8928	111	Al
19.6015	002	Al
9.820337	101	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
12.81988	130	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
15.04195	132	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
15.89466	123	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
18.00638	200	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
18.22708	114	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$

如图 4-6 所示为打印态 XY 面的 SEM 形貌图, 图 4-6(b)为 4-6(a)图红色框选位置局部放大图。在图 4-6(b)中可以清晰看出熔池边缘形貌为细小均匀连续蜂窝状结构。图 4-7 所示为打印态 XZ 面的 SEM 形貌图, 图 4-7(b)为 4-7(a)图红色框选位置局部放大图, 在图 4-7(b)可以看出晶粒呈现出从熔池边缘指向熔池中心的组织形貌。

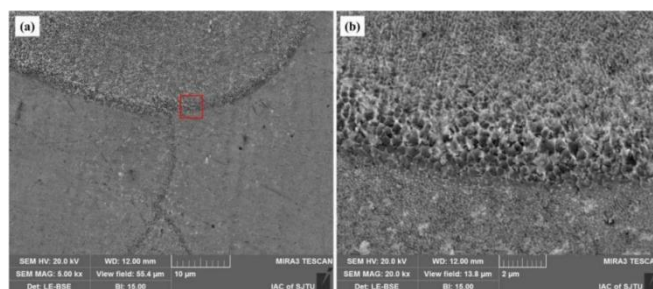


图 4-6 打印态合金 XY 面 SEM 形貌: (a)1000 X; (b)5000 X

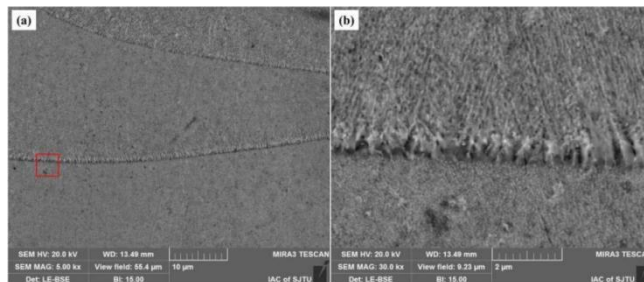


图 4-7 打印态合金 XZ 面 SEM 形貌: (a)1000 X; (b)5000 X

结合 XY 面和 XZ 面的组织可以看出，打印态的组织在立体空间中呈现出柱状晶形貌。图 4-8 所示为打印态 XZ 面的 EBSD 分析结果，其中图(a)是衍射衬度图，反映了菊池衍射信息的花样质量，可以看出花样质量较好，能够反映真实的微结构信息。图(b)所示为晶界图，其中，黑色表示大角度晶界，即相邻晶界取向角差大于 15° 。粉色表示小角度晶界，即相邻晶界取向角差大于 2° ，但小于 15° 。通过观察，可以发现打印状态下的组织呈柱状晶，其晶界为大角度晶界，而柱状晶内部的晶界为小角度晶界。图(c)所示为 XZ 面的 EBSD 反极图，可以看出柱状晶内部的微小取向差。图(d)所示为 XZ 面的 EBSD 反极图图例，可以看出柱状晶内部的微小取向差。

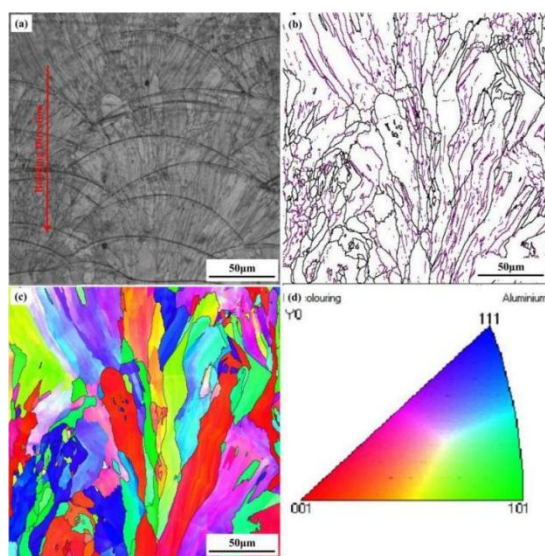


图 4-8 打印态合金 XZ 面的 EBSD 分析结果：(a)衍射衬度图；(b)晶界图；
(c)XZ 面的 EBSD 反极图；(d)反极图图例

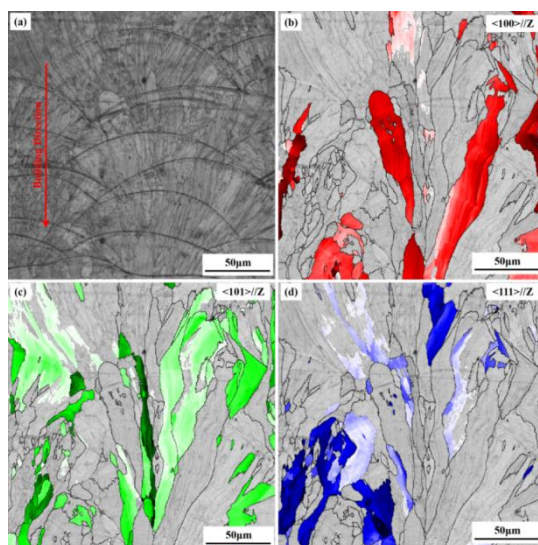


图 4-9 打印态合金组织的织构分析结果：

(a)衍射衬度图；(b)<100> // Z；(c)<101> // Z；(d)<111> // Z

图 4-9 所示为打印态组织的织构分析结果。图(b)、图(c)、图(d)分别表示 X-Z 面的生长织构。可以看出打印态的织构组成主要为： $\langle 100 \rangle // Z$ 、 $\langle 101 \rangle // Z$ 、 $\langle 111 \rangle // Z$ 。如图 4-10 所示是利用 TEM-EDS 分析获得的 Ce、Sc、Zr 元素在快速凝固组织中的元素分布图。可以看出 Ce 元素主要分布在 $Al_{11}Ce_3$ 共晶相中，在基体中分布较少。Sc 元素和 Zr 元素的偏析效果相较于 Ce 元素较小。为进一步揭示 Sc、Zr 元素在共晶中的元素分配规律，在共晶区获得了元素分布图，如图 4-11 所示。可以看出 Sc、Zr 元素仅在部分区域出现偏聚，相较于 Ce 元素偏聚较小。

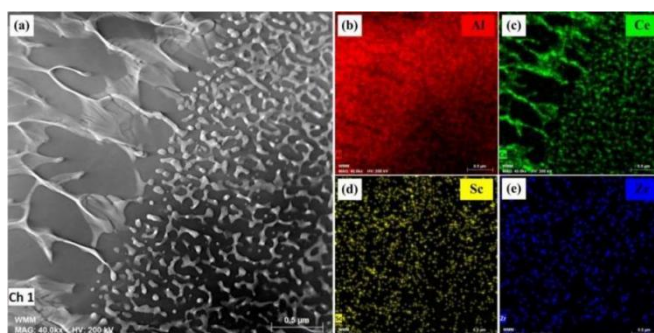


图 4-10 打印态合金组织的 TEM-EDS 元素分布图：

(a)熔池处背散射图；(b)Al 元素；(c)Ce 元素；(d)Sc 元素；(e)Zr 元素

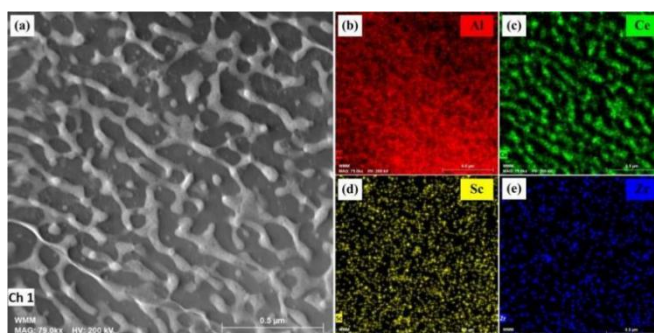


图 4-11 打印态合金组织的 TEM-EDS 共晶区元素分布图：

(a)背散射图；(b)Al 元素；(c)Ce 元素；(d)Sc 元素；(e)Zr 元素

如图 4-12 所示，熔池中心与熔池边界处形成的共晶形貌分别展现处长条状形貌以及网格状。值得注意的是熔池边界处的共晶相尺寸大于熔池中心。在 Al 基体中并未发现纳米级的 $Al_3(Sc, Zr)$ 析出相。图 4-12(c)所示为共晶 Al 的暗场像，可以看出在暗场像中存在白色亮点，这些白色亮点有两种可能，一种为位错露头，一种为纳米析出相。为进一步确定白色亮点的存在形态，采用选区电子衍射花样来确定，如图 4-12(d)所示为 A 区域共晶 Al 的选区电子衍射花样图。可以看出衍射花样中并未出现 $L12-Al_3(Sc, Zr)$ 的超点阵衍射，说明打印态下没有纳米相的析出。

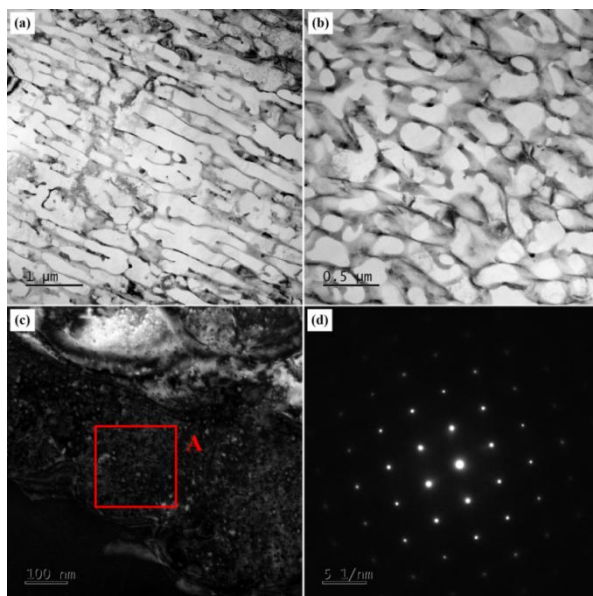


图 4-12 打印态合金组织的 TEM 形貌与衍射花样：

(a)熔池中心；(b)熔池边界；(c)暗场像；(d)A 区域共晶 Al 的选区电子衍射花样

4.3 时效态组织

如图 4-13 所示为时效态合金 XZ 面同步辐射二维衍射图谱。使用 Retriv 结构精修方法获得的同步 XRD 结构精修结果，如图 4-14 所示。可以看出合金组织由 α -Al 基体以及 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相所组成，晶胞参数分别为： $a=b=c=4.052 \text{ \AA}$ ； $a=4.396 \text{ \AA}$ ， $b=13.015 \text{ \AA}$ ， $c=9.970 \text{ \AA}$ 。鉴于同步辐射的高信噪比，同步辐射能够检测到含量小于千分之一的析出相。然而由于纳米级的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 与 Al 基体是共格的，其衍射峰与 Al 的衍射峰是重合的，因此在时效态下没有标注 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 。Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的各晶面与衍射角的对应关系见表 4-3 所示。

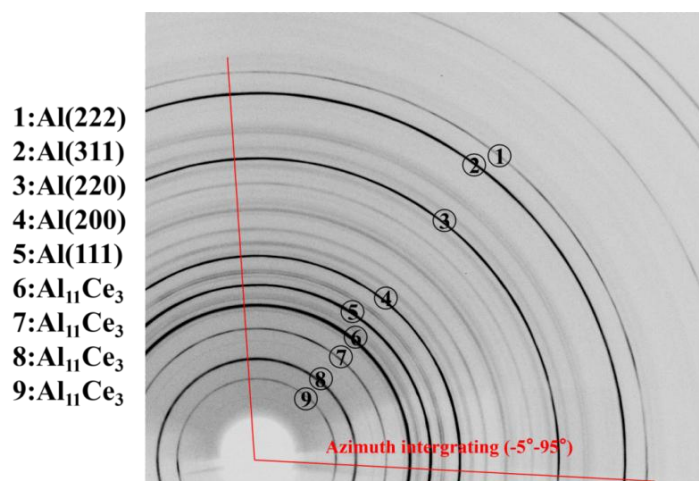


图 4-13 时效态合金 XZ 面同步辐射二维衍射图谱

表 4-3 各晶面与衍射角的对应关系($\lambda=0.6887 \text{ \AA}$)

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	相
7.833	(002)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
9.907	(031)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
12.828	(130)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
15.077	(132)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
16.969	(111)	Al
18.067	(200)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
18.277	(060)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
19.610	(002)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
20.676	(231)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
21.842	(213)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
23.672	(006)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
25.738	(260)	$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$
27.813	(022)	Al
32.625	(113)	Al
34.273	(222)	Al

图 4-15 所示为经过 300°C -1 h 时效后的 EBSD 分析结果，可以看出时效后并没有发生再结晶，晶粒的形貌仍然为柱状晶。其中，如图 4-15(b)所示为合金材料的时效组织的织构由 $\langle 100 \rangle // Z$ 、 $\langle 101 \rangle // Z$ 、 $\langle 111 \rangle // Z$ 织构组成。

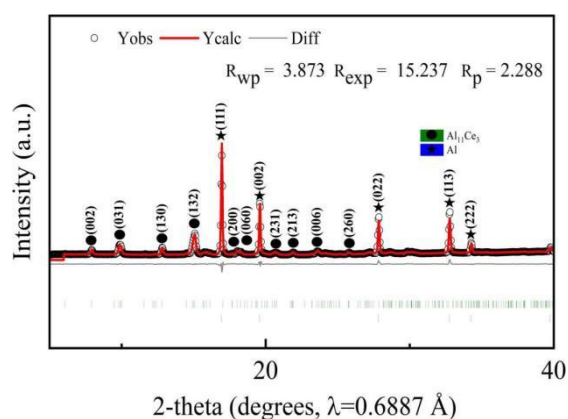


图 4-14 利用 RETRIVEL 结构精修方法获得的同步 XRD 结构精修结果

从图 4-15(c)反极图中可以看出，时效后的柱状晶仍然存在微小的取向差。以上结果表明，经过 300°C -1 h 时效处理后，没有发生再结晶和晶粒的合并长大。

为进一步揭示时效后 Sc、Zr 元素的分布规律，使用 TEM-EDS 获得了如图 4-16 所示的元素面分布图。从图中可以看出在共晶组织中存在 100 μm 左右的无析出区域。在无析出区中发现了 Sc、Zr 元素的富集区。

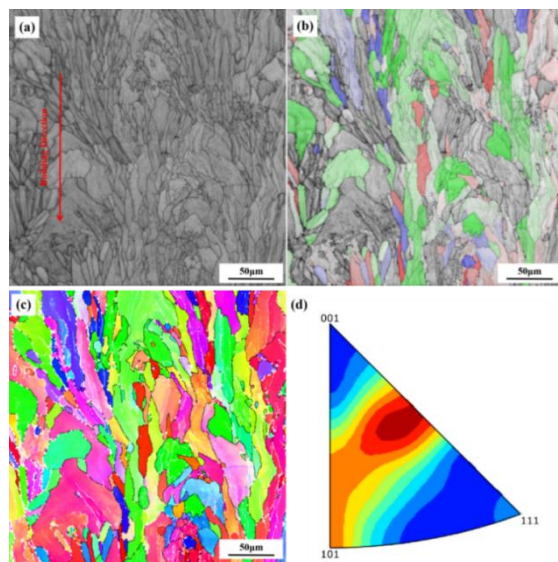


图 4-15 300 °C-1 h 时效后的 EBSD 分析结果：

(a)衍射衬度图；(b)织构分布图；(c)反极图；(d)反极图图例

为进一步观察共晶界面处的溶质分布，在更高倍数下采集元素的分布，如图 4-17 所示。可以看出在 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 中发现了 Sc 的富集。叶洁云等^[72]研究了 Sc、Zr 对 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的初生相的细化作用，也发现了在 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶体内部存在 Sc 的富集。

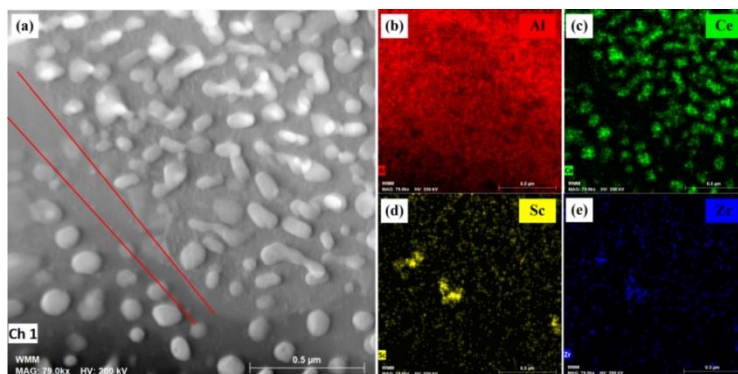


图 4-16 时效组织无析出区的 EDS 元素面分布图：

(a)背散射图；(b)Al 元素；(c)Ce 元素；(d)Sc 元素；(e)Zr 元素

如图 4-18 为时效共晶组织的 TEM 组织图，可以看出时效后形成了“微米共晶+纳米析出相”的多层极组织。图 4-18(b)为 A 区域的局部放大图，可以看出纳米析出相的尺度为 10 nm 左右，且从高分辨图中可以看出纳米析出相与 Al 基体呈现出共格的关系。

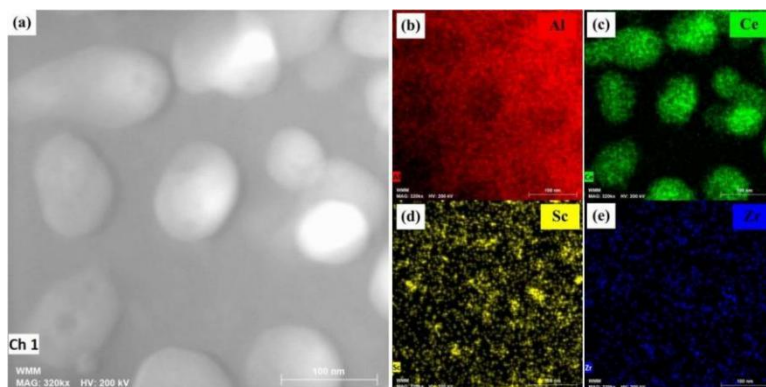


图 4-17 时效后共晶的溶质元素分布图：

(a)背散射图；(b)Al 元素；(c)Ce 元素；(d)Sc 元素；(e)Zr 元素

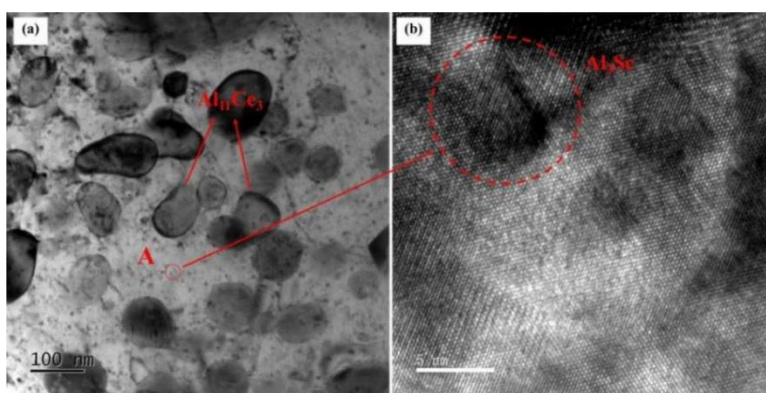


图 4-18 时效共晶组织的 TEM 组织：(a)明场像；(b)A 区域高分辨像

通过选区电子衍射进一步确定纳米析出相的晶体结构与物相组成,如图 4-19 所示。图 4-19(b)为图 4-19(a)中 A 区域红色框选区域的反傅里叶变换图。其中纳米析出相为 Al_3Sc , Al_3Sc 和 Al 的衍射花样呈现出超点阵结构,黄色点代表 Al_3Sc 的衍射花样,红色点代表 Al 的衍射花样,Al 和 Al_3Sc 的取向关系为 $[011]\text{Al} // [011]\text{Al}_3\text{Sc}$ 。如图 4-19(c)所示,在 Al 中晶格中还存在条带状结构,利用选区电子衍射来确定条带状结构。如图 4-19(d)所示为 B 区域红色框选区域的反傅里叶变换图, $\text{Al}(-11-1)$ 与 $\text{Al}(1-11)$ 衍射斑点间存在拉长的现象,两点的连线与条带的方向垂直。

以上特征表明,时效态的 Al 基体中存在着层错结构。Al 是高着层能金属,相比于其他面心立方金属,如 Cu、Ni、Ag 等金属,Al 中很难形成层错,课题组前期研究表明[73],在轧制 Al-Y 共晶合金中由于共晶界面处应力梯度的激发,诱导了层错现象。值得注意的是,本工作中 Al 中层错可以在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下稳定存在,这也是 AlCeScZr 合金具有良好的综合力学性能原因。

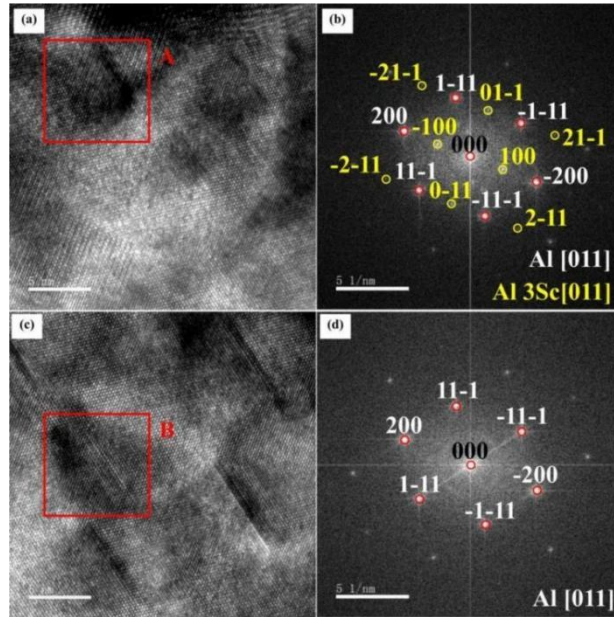


图 4-19 时效态 Al 基体的高分辨 TEM 照片：

(a)纳米析出相；(b)A 区域红色框选区域的反傅里叶变换图；

(c)Al 中的层错结构；(d)B 区域红色框选区域的反傅里叶变换图

4.4 本章小结

本章节主要研究了选区激光熔化 Al-Ce-Sc-Zr 合金的微观组织。主要研究了打印态和时效态下合金的力学性能，打印态和时效态下合金的微观组织的差异。为后文进一步研究合金的强韧化机制奠定基础。

(1)合金在短时间内可以实现较强的时效硬化效果。在 300 °C-1 h 时效处理后，合金的硬化效果达到峰值。同时，经过 300 °C-1 h 时效处理后，合金的强度塑性均有所提升。

(2)在打印态下,合金沿堆积方向形成了柱状晶组织。柱状晶之间多为大角度晶界(相邻晶界取向角差大于 15 °)，柱状晶内部为小角度晶界(相邻晶界取向角差大于 2 °，小于 15 °)。打印态组织存在一定的择优取向，主要的织构组分为<100> // Z、<101> // Z、<111> // Z。

(3)300 °C-1 h 时效处理后，合金组织沿堆积方向仍然呈现柱状晶形貌，柱状晶内部仍然存在微小的取向差异。时效处理没有改变晶粒的形貌与晶界结构。时效处理后，共晶从连续的网格结构转变成链珠状，形成了“微米共晶相+纳米析出相+纳米层错”的多层级微观结构。

第 5 章 选区激光熔化铝合金的强韧化机理

通过力学性能研究可以发现, 经过 300 °C-1 h 时效处理后, 材料的强度与塑性得到了同时提升。一般来说, 材料的强度与塑性是相互矛盾的两个力学指标, 即强度的增加势必会带来塑性的下降。传统的金属强化机制模型, 如 Orwan 强化、晶界强化、固溶强化以及时效强化。在本文中很难定量描述材料的强韧化行为。本文中由于第二相大多分布在晶界处, 因此 Orwan 机制不在适用。晶界强化认为大角度晶界是阻碍位错跨晶粒运动的屏障, 然而本文中晶界处存在大量的第二相。因此, 基于 Hall-Petch 模型的晶界强化计算, 在本文中同样也不适用。除此之外, Al-Ce-Sc-Zr 合金在时效析出后形成了“微米共晶相+纳米析出相+纳米层错”的多层级微观结构, 这就加大了强韧化基理的解析。

5.1 原位拉伸力学性能

为进一步揭示合金强韧化机制, 采用同步辐射原位拉伸的方式分别研究打印态以及时效态的力学性能。图 5-1(a)所示为上海光源 BL14B1 线站配备的原位拉伸试验台。图 5-1(b)所示为晶格应变的示意图。在拉伸力的作用下, 平行于 X 光入射方向(垂直于拉伸方向)的晶面由于受到拉应力, 晶面间距增大, 晶格应变增大。晶格应变的计算公式见实验方法部分, 见公式(2-1)。晶格应变线性增大说明材料处于弹性变形阶段, 当晶格应变从弹性增大变为缓慢增大时, 这是由于材料发生了多系滑移的塑性变形。当晶格应变突然减小时, 此时材料内部出现微裂纹, 应力发生松弛。

图 5-2 所示为原位拉伸应力应变曲线, 可以看出经过 300 °C-1 h 时效后, 材料的强度塑性综合性能都得到了提升。值得注意的是, 与第四章应力应变图 4-2 相比, 强度的数值有所增大, 这是由于拉伸样品的尺寸效应所造成的。从两次拉伸试样的结果来看, 时效能够提升 Al-Ce 合金的力学性能。

5.2 二维衍射演变规律

图 5-3 和图 5-4 分别为打印态和时效态下 Al-Ce-Sc-Zr 合金的同步辐射二维衍射图随拉伸应变的演变规律。从图中可以看出，打印态下合金中 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的衍射环在圆周方向上呈现出不连续的衍射信号，说明 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相呈现出一定的择优取向。而在时效态下，衍射环表现出较为连续的环状结构，说明在时效态下 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的择优取向减弱。

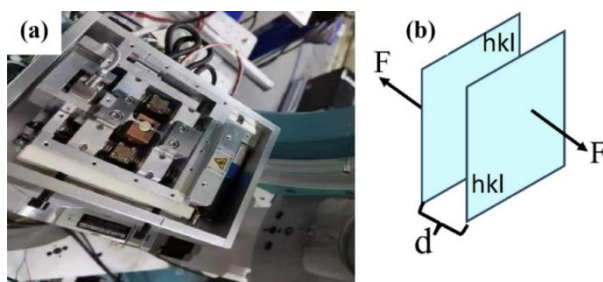


图 5-1 同步辐射原位拉伸：(a)原位拉伸试验台；(b)晶格应变示意图

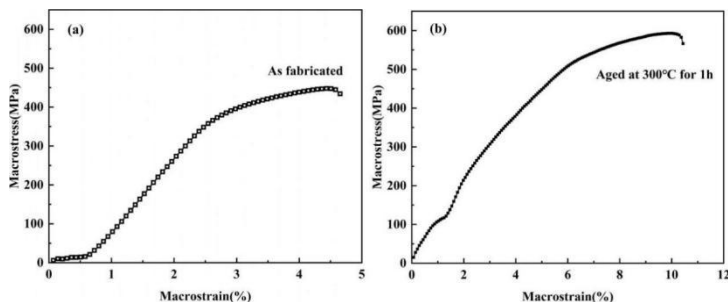


图 5-2 原位拉伸应力应变曲线：(a)打印态；(b)时效态

如图 4-18 所示，时效后 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相发生了球化现象，与同步辐射的结果相一致。除此之外，打印态下和时效态下 Al 的衍射环都发生了从连续状向不连续状转变的趋势，说明随着应变的增大，Al 基体发生了位错的滑移、位错的交互作用以及小角度晶界的形成。

5.3 晶格应变演变规律

利用 Fit-2D 软件沿图 5-3 和图 5-4 所示积分方向分别做轴向方向(AZIMUTH 角 -5° ~ 5°)和垂直方向(AZIMUTH 角 85° ~ 95°)积分达到一维 XRD 的衍射图谱。如图 5-5 所示为打印态下合金的 XRD 随应变的演变规律。

由图 5-5(a)和 5-5(c)可以看出，随着应变的增大，衍射峰的强度、峰位角以及峰宽都发生了相应的演变。具体的如 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ (132)衍射峰，在平行于拉伸方向，

其衍射角向小角度方向移动，同时伴随着衍射峰的宽化。与此相对应，Al(111)的衍射峰也发生了峰位角左移，衍射峰宽化的现象。这说明在平行于拉伸方向，这些晶面与拉伸轴方向垂直的晶粒族受到拉应力。在垂直于拉伸方向上，Al(111)和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ (132)衍射峰的峰位角右移，衍射峰也发生了宽化。然而，从衍射峰强度的变化来看，在两个特征方向上，衍射峰强度随着应变的变化不显著，说明打印态下没有发生如晶粒转动等明显的塑性变形，这与打印态下较差的合金塑性相吻合，如图 4-2 拉伸曲线所示。

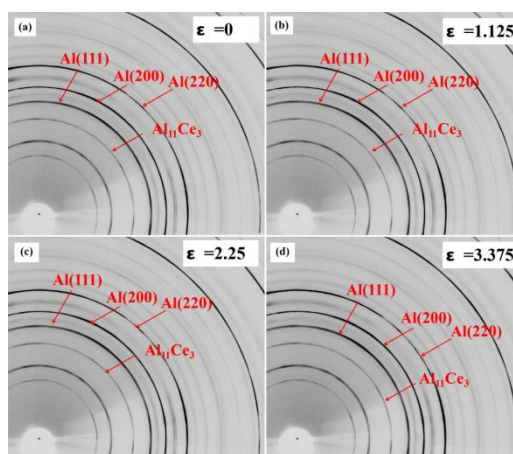


图 5-3 打印态合金同步辐射二维衍射环随应变的演变：

(a) $\epsilon=0$; (b) $\epsilon=1.125$; (c) $\epsilon=2.25$; (d) $\epsilon=3.375$

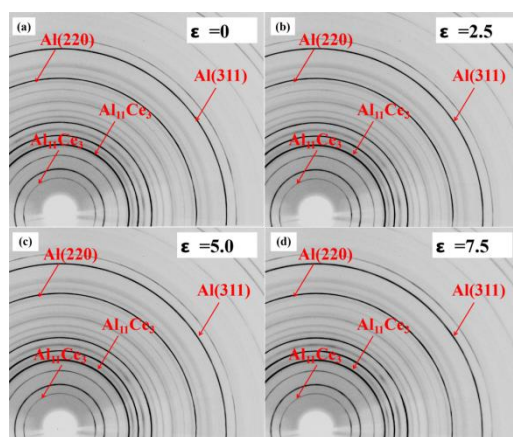


图 5-4 时效态合金同步辐射二维衍射环随应变的演变：

(a) $\epsilon=0$; (b) $\epsilon=2.5$; (c) $\epsilon=5.0$; (d) $\epsilon=7.5$

如图 5-6 所示为时效态下合金的 XRD 随应变的演变规律。可以看出，在 LD 方向，衍射峰发生了左移，同样伴随着峰的宽化。与打印态不同的是，时效态下的衍射峰强度变化较为显著，说明材料发生了较为明显的塑性变形。图 5-7 所示为打印态下和时效态下 Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶格应变演变图，可以看出，在 LD 方向

上晶格应变为正，而在 TD 方向上晶格应变为负。在 LD 和 TD 方向上，晶格应变的绝对值并不相等，这是由于材料的泊松比所决定的。

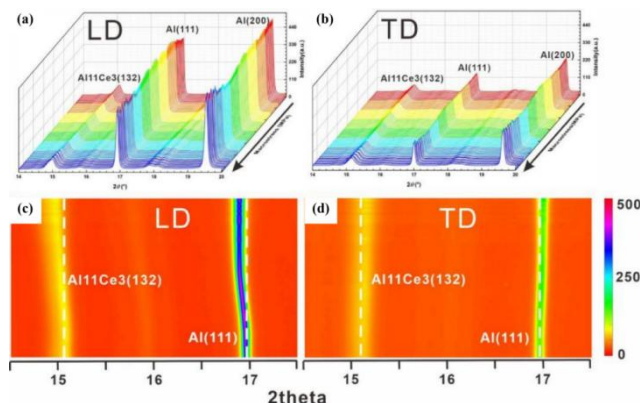


图 5-5 打印态下合金的 XRD 随应变的演变规律：

(a)和(c)为 LD 方向的 XRD 演变图；(b)和(d)为 TD 方向的 XRD 演变图

以 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 和 $\text{Al}(111)$ 为例，时效态下 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ LD 的最大值达到 0.009 左右，而打印态下的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ LD 的最大值仅为 0.007，这说明时效态下 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的应力承载能力增强。

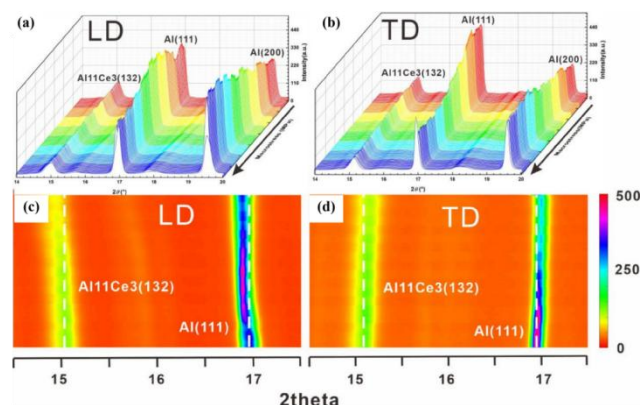


图 5-6 时效态下合金的 XRD 随应变的演变规律：

(a)和(c)为 LD 方向的 XRD 演变图；(b)和(d)为 TD 方向的 XRD 演变图

相比于 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ，时效态和打印态下的 $\text{Al}(111)$ LD 晶格应变的最大值都在 0.004 左右，说明时效热处理对于 Al 的应力承载能力作用不大。关于应力承载的量化计算详见后文，此处不再赘述。

5.4 半高宽的演变规律

衍射峰半高宽的变化反映了材料变形的微结构信息。图 5-8 所示为打印态和时效态下的半高宽随应力的演变规律，可以看出当过了屈服点以后， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和

Al(111)的半高宽都有明显增大的趋势。通过对比时效态和打印态下的 Al(111)半高宽,可以看出时效态下 Al 的半高宽的变化最为显著,说明时效态下 Al 中位错的运动更为显著,其塑性变形也更为明显。

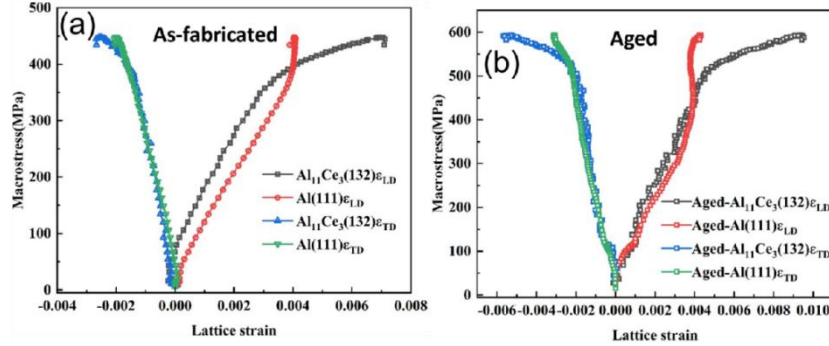


图 5-7 打印态下和时效态下 Al 和 Al₁₁Ce₃ 的晶格应变演变:

(a)打印态; (b)时效态

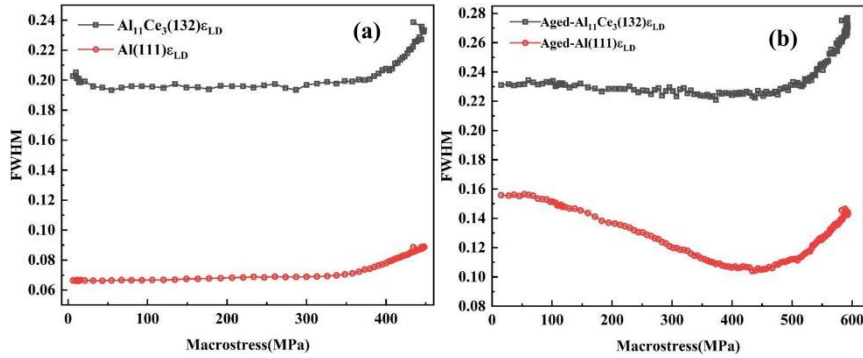


图 5-8 半高宽随应力的演变规律: (a)打印态; (b)时效态

5.5 应力承载分析

如上文所述,晶格应变的变化反映了晶粒受拉应力和压应力的。晶粒所承受的力的大小与晶格应变之间的关系,可用公式(5-1)描述。

$$\sigma = \varepsilon \times E_{hkl} \quad (\text{公式 5-1})$$

其中, σ 表示晶粒所承受的力的大小, E_{hkl} 表示 hkl 晶面的模量, ε 表示 hkl 晶面族的晶格应变。Al 的各个晶面的晶面模量如表 5-1 所示。可以看出 Al(111)晶面的模量最大为 75.321 GPa, 而 Al(001)晶面的模量最小为 62.733 GPa。Al₁₁Ce₃ 属于正交点阵结构, 关于其晶面模量的研究目前国内外尚未发现。本文基于 Material Studio 的第一性原理计算, 计算得到了 Al₁₁Ce₃ 的各晶面模量。图 5-9 所示为优化后的 Al₁₁Ce₃ 的晶胞结构模型, 表 5-2 所示为优化后 Al₁₁Ce₃ 的晶胞参数。

通过计算 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的弹性常数(见表 5-3), 得到相的弹性性质, 如表 5-4 所示。表中使用了 Vogit、Reuss 和 Hill 模型计算了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的体积模量、剪切模量以及杨氏模量, 可以看出三种模型下的计算结果呈现出较小的差异性, 说明计算的结果具有充足的可靠性。本文中我们选用 Hill 模型的数值来计算晶格应力。

表 5-1 Al 各晶向的理论模量

晶向	E/MPa	晶向	E/MPa
[001]	62733	[111]	75321
[013]	65698	[113]	73285
[012]	68205	[115]	71723
[011]	71723	[117]	68094
[133]	72734	[135]	65014
[122]	73679	[123]	71723
[355]	74226	-	-

表 5-2 优化后 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶胞参数

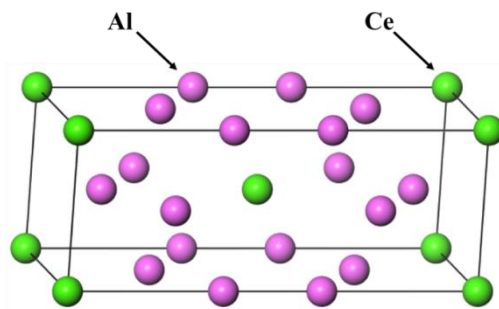
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 晶胞优化					
α	β	γ	a	b	c
90	90	90	4.239	12.672	11.398

表 5-3 计算得到的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的弹性常数

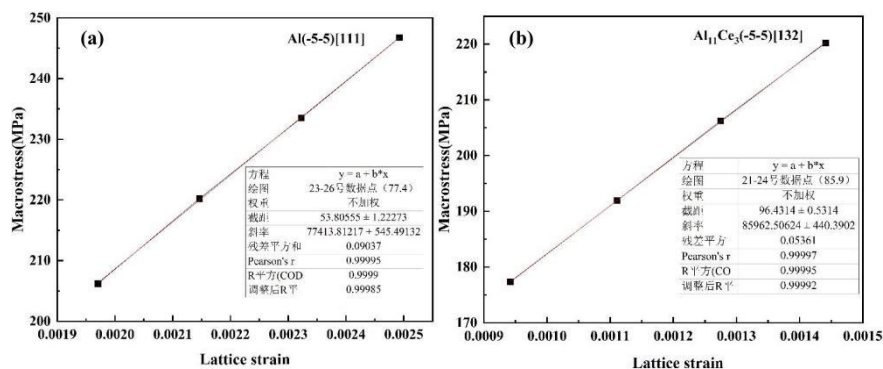
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 弹性常数计算结果									
Crystal	C11	C12	C13	C22	C23	C33	C44	C55	C66
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	105.30 6	54.635	54.575	103.169	57.869	125.467	32.627	31.656	51.543

表 5-4 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的模量

$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 模量计算结果			
	Vogit	Reuss	Hill
体积模量	74.23326	73.60763	73.92044
剪切模量	34.28945	32.29260	33.29102
杨氏模量	89.14287	84.51807	86.83701

图 5-9 优化后的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶胞模型

为得到 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 以及 Al 各个晶面的晶面模量，基于图 5-7 中力-晶格应变曲线的弹性段计算得到各个晶面的模量。由公式 5-1 可知，晶面的弹性模量等于晶面所承载的力除以晶格应变，图 5-10 所示为使用最小二乘法拟合所得到的 Al(111) 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 的晶面模量。表 5-5 总结出了使用该方法得到打印态和时效态下的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 和 Al(111) 各晶面的弹性模量。可以看出 Al(111) 的弹性模量从打印态下的 77.4 GPa 提升至时效态下的 82.89 GPa， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 的弹性模量从打印态下的 85.96 GPa 提升至时效态下的 87.98 GPa。通过对比表 5-1 所示的 Al(111) 的理论模量，可以看出 Al 的弹性模量计算结果接近于其理论模量。通过对比表 5-4 所示的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的杨氏模量，可以看出二者数据值接近，进一步说明了同步辐射测得的模量数据具有可靠性。

图 5-10 最小二乘法拟合所得到的 Al(111)和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3(132)$ 的晶面模量表 5-5 实验得到的 Al 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的晶面模量

晶面	E/MPa	处理状态
Al(111)	77413 ± 545	As-built
Al(111)	82891 ± 3172	Aged
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3[132]$	85962 ± 440	As-built
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3[132]$	87989 ± 7672	Aged

根据公式 5-1, 图 5-7, 以及表 5-5 计算得到时效态和打印态下 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相和 Al 基体的应力承载, 如图 5-11 所示。可以看出 Al 的应力承载能力基本维持在 350 MPa 左右, 尽管时效析出了纳米 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相, Al 的应力承载能力基本不变。这可能是由于 Sc、Zr 过饱和固溶引起的固溶强化效果与 Sc、Zr 析出引起的析出强化效果相当所导致的。 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 时效后展现出了更强的应力承载能力, 时效态下最大承载应力达到 800 MPa 左右, 而打印态下的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 最大承载应力达到 600 MPa 左右。

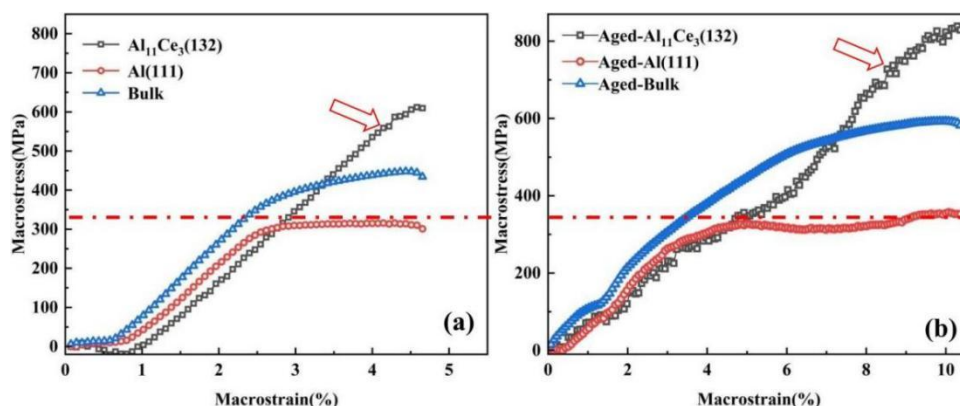


图 5-11 应力承载的计算: (a)打印态; (b)时效态

5.6 本章小结

本章节主要通过同步辐射原位拉伸的方式分别研究了打印态以及时效态的力学性能, 进一步揭示合金强韧化机制, 其主要结论如下:

(1)打印态和时效态下,随着应变的增大, Al 基体发生了位错的滑移、位错的交互作用以及小角度晶界的形成。

(2)相比于合金的打印态,时效态下 Al 的半高宽的变化最为显著,即时效态下 Al 中位错的运动更为显著,其塑性变形也更为明显。

(3)在强化能力提升方面,时效态相比于打印态,其强度提升主要由 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的应力承载能力所决定,时效后 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的应力承载能力增强。 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的最大应力承载从 600 MPa 提升至 800 MPa。

(4)在塑性提升方面,时效态下,在共晶间析出了纳米级的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 析出相。当材料发生微观屈服后,位错在与纳米析出相发生交互作用,增大了晶内位错的密度,减小了位错向 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ -Al 共晶界面处的塞积,进而提高了加工硬化率,这是材料塑性提升的物理本质。

第 6 章 结论

本文基于热力学计算与 SLM 成型工艺,设计制备了一种 Al-10 wt.% Ce-0.3 wt.% Sc-0.25 wt.% Zr 合金,系统研究了时效处理对合金快速凝固组织及力学性能的影响。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,得到的总结如下:

(1)采用热力学相图计算,得到了不同 Sc/Zr 含量下 Al-10Ce 合金的热裂敏感因子、相体积分数、非平衡元素固溶度,评估了四元合金的强化能力与打印成型性。在合金成分为 Al-10 wt.% Ce-0.3 wt.% Sc-0.25 wt.% Zr,合金具有较小的热裂敏感因子,具有共晶与纳米析出双重强化的效果。

(2)基于热力学计算的结果,采用铸造实验验证了理论计算结果。铸态组织表明,Sc、Zr 的协同加入,显著细化了合金的晶粒组织,平均晶粒尺寸从 $777.8 \pm 129 \mu\text{m}$ 降低至 $35.4 \pm 7.0 \mu\text{m}$ 。

(3)本文中 Al-Ce-Sc-Zr 合金 SLM 打印的最优参数为:激光功率为 370 W,扫描速率为 1500 mm/s,激光扫描间距为 0.13 mm。此打印参数下,合金的平均抗拉强度为 $463.8 \pm 1.6 \text{ MPa}$,延伸率为 $5.5 \pm 1.0 \%$ 。经过 300 °C-1 h 时效处理后,合金的平均抗拉强度为 $552.9 \pm 6.5 \text{ MPa}$,延伸率为 $6.0 \pm 0.9 \%$ 。

(4)300 °C-1 h 时效处理后,合金组织沿堆积方向仍然呈现出柱状晶形貌,柱状晶内部依旧存在微小的取向差异。时效处理没有改变晶粒的形貌与晶界结构。时效处理后,共晶从连续的网格结构转变成链珠状,形成了“微米共晶相+纳米析出相+纳米层错”的多层级微观结构。

(5)利用同步辐射原位拉伸实验结合微观组织分析,揭示了材料的强韧化机制。打印态和时效态下,随着应变的增大,Al 基体发生了位错的滑移、位错的交互作用,同时形成了小角度晶界。

(6)在强化能力提升方面,时效态相比于打印态,其强度提升主要由 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的应力承载所决定,时效后 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的最大应力承载从 600 MPa 提升至 800 MPa。

(7)在塑性提升方面,时效态下,在共晶间析出了纳米级的 $\text{Al}_3(\text{Sc}、\text{Zr})$ 析出相。当材料发生微观屈服后,位错与纳米析出相发生交互作用,增大了晶内位错

的密度，减小了位错向 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3\text{-Al}$ 共晶界面处的塞积，从而提高了加工硬化率，这是材料塑性提升的物理本质。

参考文献

- [1]张琪. 耐热铝合金的研究及应用现状与展望[J]. 有色金属加工, 2021, 50(1): 1-4+27.
- [2]付俊伟, 崔凯, 王江春. Al-Cu 系耐热铝合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1827-1841.
- [3]李权, 王福德, 王国庆, 等. 航空航天轻质金属材料电弧熔丝增材制造技术[J]. 航空制造技术, 2018, 61(3): 74-82.
- [4]聂德键, 罗铭强, 陈文泗, 等. 交通运输用铝合金材料研究进展[J]. 有色金属加工, 2016, 45(5): 15-18.
- [5]王艳艳, 吴茂永, 曲华, 等. 特种铝合金精密成型技术及其在国防科技领域中的应用[J]. 精密成型工程, 2017, (3): 51-54.
- [6]卢秉恒, 李涤尘, 王磊作. 增材制造前沿技术增材制造技术专利分析 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2021, 88-112.
- [7]常坤, 梁恩泉, 张韧, 等. 金属材料增材制造及其在民用航空领域的应用研究现状 [J]. 材料导报, 2021, 35: 3176-3182.
- [8]程宗辉, 刘桐, 陶靖等. 选区激光熔化 Al-Mg-Sc 系高强铝合金的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(31): 13605-13614.
- [9]Uddin S. Z., Murr L. E., Terrazas C. A., et al. Processing and characterization of crack-free aluminum 6061 using high-temperature heating in laser powder bed fusion additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 405-415.
- [10]Mishra A. K., Kumar A. Numerical and experimental analysis of the effect of volumetric energy absorption in powder layer on thermal-fluidic transport in selective laser melting of Ti6Al4V [J]. Optics & Laser Technology, 2019, 111: 227-239.
- [11] Fang Z. C., Wu Z. L., Huang C. G., et al. Review on residual stress in selective laser melting additive manufacturing of alloy parts [J]. Optics & Laser Technology, 2020, 129: 106283.
- [12]王黎. 选择性激光熔化成型金属零件性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学,

2012.

[13]常成,郭一帆,卓伟伟.激光选区熔化适配型铝合金的研究及应用现状[J].中国有色金属学报, 2024,30(1): 03-18.

[14]Mar L, Peng C Q, Cai Z Y. ,et al.Effect of bimodal microstructure on the tensile properties of selective laser melting Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 815: 152422.

[15]Chen B, Moon S K, Yao X.,et al. Strength and strain hardening of a selective laser melted AlSi10Mg alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 141: 45–49.

[16]史玉升, 闫春泽, 周 燕, 吴甲民, 汪 艳, 余圣甫. 3D 打印材料:下册[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2019.

[17]Rometsch P. A., Zhu Y., Wu X., et al. Review of high-strength aluminium alloys for additive manufacturing by laser powder bed fusion [J]. Materials & Design, 2022, 219: 110779.

[18]Zhou, Le, et al.Laser powder bed fusion of Al-10 wt.% Ce alloys: microstructure and tensile property[J].Journal of Materials Science,2020, 55 : 14611-14625.

[19]Shi, Yi, et al. "Fatigue performance of laser powder bed fusion manufactured TiB₂/AlSi10Mg composite: Experimental investigation and fracture mechanics-based life prediction model for defect tolerance analysis[J]. International Journal of Fatigue, 2024, 180 : 108100.

[20]Olakanmi E. O., Cochrane R. F. Dalgarno K. W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties [J]. Progress in Materials Science, 2015, 74: 401-477.

[21]Babu A. P., Kairy S. K., Huang A., et al. Laser powder bed fusion of high solute Al-Zn-Mg alloys: Processing, characterisation and properties [J]. Materials & Design, 2020, 196: 109183.

[22]Wang D., Wang Y., Yang Y., et al. Research on design optimization and manufacturing of coating pipes for automobile seal based on selective laser melting [J]Journal of Materials Processing Technology, 2019, 273: 116227.

[23]Wu S., Lei Z., Li B., et al. Hot cracking evolution and formation mechanism in 2195 Al-Li alloy printed by laser powder bed fusion [J]. Additive Manufacturing,

2022, 54: 102762.

[24]Zhang X., Zheng H., Yu W. A review on solidification cracks in high-strength aluminum alloys via laser powder bed fusion [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 70: 465-469.

[25]DebRoy T., Wei H. L., Zuback J. S., et al. Additive manufacturing of metallic components-Process, structure and properties [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 112-224.

[26]Martin J. H., Yahata B. D., Hundley J. M., et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys [J]. *Nature*, 2017, 549: 365-369.

[27]S. Kou, A criterion for cracking during solidification [J]. *Acta Mater.* 2015, 88 : 366-374.

[28]Han Y M, Samuel A M, Samuel F H, et al. Effect of solution heat treatment type on the dissolution of copper Phases in Al-Si-Cu-Mg type alloys[J]. *Transactions of the American Foundry Society*, 2008, 116: 79-89.

[29]Sjolander E, Seifeddinne S. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210: 1249-1259.

[30]Martine R, Larouche D, CAILLETAUD G, et al. Simulation of the concomitant process of nucleation-growth-coarsening of Al₂Cu particles in a 319 foundry aluminum alloy[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering: A*, 2015, 23: 045012.

[31]Ikhmayies S. Phase Diagrams of Al-Si System [J]. *The Minerals, Metals and Materials Series*, 2019, 231-237.

[32]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,

[33]Czerwinski F., Aniolek M., Li J. Strengthening retention and structural stability of the Al-Al₃Ni eutectic at high temperatures [J]. *Scripta Materialia*, 2022, 214: 114679.

[34]Sun Y., Hung C., Hebert R. J., et al. Eutectic microstructures in dilute Al-Ce and Al-Co alloys [J]. *Materials Characterization*, 2019, 154: 269-276.

[35]Wang X. H., Dong D., Yang X. H. Effect of high pressure on the solidification of Al-Ni Alloy [J]. *Crystals*, 2021, 11, 478.

[36]Zhang M., Lewis R. J. Gibeling J. C. Mechanisms of creep deformation in a

- rapidly solidified Al-Fe- V-Si alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 805: 140796.
- [37]Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys [J]. Journal of Materials Science, 2019, 55: 24-72.
- [38]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.
- [39]Kozakevich, J.R.; Stroh, J.; Sediako, D.; Weiss, D. Solidification Kinetics of an Al-Ce Alloy with Additions of Ni and Mn. Metals 2023, 13, 955.
- [40]Sims Z C,D Weiss,S McCall,et al.Cerium-based,intermetallic-strengthened aluminum casting alloy: high-volume co-product development [J]. Jom, 2016, 68 (7): 1940-1947.
- [41]Weiss D.Improved high-temperature aluminum alloys containing Cerium [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2019, 28: 1903-1908.
- [42]Sims Z C, O R Rios, D Weiss, et al. High performance aluminum-cerium alloys for high-temperature applications [J]. Materials Horizons, 2017, 4(6): 1070- 1078.
- [43]罗子康.试析铝合金应用现状及发展趋势[J].中国设备工程,2019(02):119-120.
- [44] J. Davis, ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1993.
- [45]房洪杰,刘慧,孙杰等.5×××系铝合金研究现状及发展趋势[J].材料导报, 2023,20(1): 01-15.
- [46]樊振中,袁文全,王端志等.压铸铝合金研究现状与未来发展趋势[J].铸造,2020,69(02):159-166.
- [47]伍志铭.铝合金加工技术的现状与发展趋势[J].世界有色金属,2021(09):111-112.
- [48]Pan D,Wenfeng M,Zuoqiong O, et al. Mechanical properties and corrosion behaviors of (Sc, Zr) modified Al-Cu-Mg alloy[J]. Materials Characterization, 2023, 196 : 136-147.
- [49]Haitao L,Kai Z,Qilong L, et al. Microstructural Characterization of the As-Cast and Homogenized Al-Cu-Mg-Ag Alloy[J]. Materials, 2023, 16 :13-21.
- [50]Wahyono S,Zuliantoni,Hadi P S, et al. Corrosion Resistance Analysis of Al-Cu,

- Al-Zn and Al-Cu-Zn Alloys[J]. Key Engineering Materials, 2022, 16 :6699.
- [51] A. Plotkowski, K. Sisco, S. Bahl, A., et al. Nandwana, A.M. Rossy, R. Dehoff. Microstructure and properties of a high temperature Al-Ce-Mn alloy produced by additive manufacturing [J]. Acta Mater. 2020, 196: 595-608.
- [52]Manca, D. R., et al. "Microstructure and properties of novel heat resistant Al-Ce-Cu alloy for additive manufacturing[J].Metals and Materials International2019,25 : 633-640.
- [53]Sisco K, Plotkowski A, Yang Y, et al. Microstructure and properties of additively manufactured Al-Ce-Mg alloys[J]. Scientific reports, 2021, 11(1): 1-14.
- [54]刘莉. 铝合金 Sc、Zr 微合金化效应与微观机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [55]Han X., Wang S., Wei B., et al. Influence of Sc addition on precipitation behavior and properties of Al-Cu-Mg alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 35: 948-960.
- [56]陶辉锦, 李绍唐, 刘纪立, 等. Sc 在铝合金中的微合金化作用机理 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13: 249-259.
- [57]Dorin T., Babaniaris S., Jiang L., et al. Precipitation sequence in Al-Sc-Zr alloys revisited [J]. Materialia, 2022, 26: 101608.
- [58]Zhang J. Y., Gao Y. H., Yang C., et al. Microalloying Al alloys with Sc: a review [J]. Rare Metals, 2020, 39: 636-650.
- [59]陈卓, 方华婵, 祝昌军, 等. L12 型 $Al_3(Yb, Zr)$ 相结构的第一性原理计算和实验研究 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25: 1-10.
- [60]潘海成, 苗进. Sc、Zr 对 Al-4Fe 合金组织的细化作用 [J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36: 328-331.
- [61]Liu L., Jiang J. T., Cui X. Y., et al. Correlation between precipitates evolution and mechanical properties of Al-Sc-Zr alloy with Er additions [J]. Journal of Materials Science Technology, 2022, 99: 61-72.
- [62]Cordova L., Bor T., Smit M., et al. Effects of powder reuse on the microstructure and mechanical behaviour of Al-Mg-Sc-Zr alloy processed by laser powder bed fusion (LPBF) [J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101625.
- [63]Qbau N., Nam N. D., Ca N. X., et al. The crack healing effect of scandium in

aluminum alloys during laser additive manufacturing [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 50: 241-246.

[64]Mehta A., Zhou L., Huynh T., et al. Additive manufacturing and mechanical properties of the dense and crack free Zr-modified aluminum alloy 6061 fabricated by the laser-powder bed fusion [J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 41: 101966.

[65]B. Zhou, L. Wang, G. Zhu, et al. Understanding the Strengthening Effect of $\beta 1$ Precipitates in Mg-Nd Using In Situ Synchrotron X-ray Diffraction [J]. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2018, 70(10): 2315-2320.

[66]J. Wang, L. Wang, G. Zhu, et al. Understanding the High Strength and Good Ductility in LPSO-Containing Mg Alloy Using Synchrotron X-ray Diffraction [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(11): 5382-5392.

[67]L. Wang, Z. Huang, H. Wang, et al. Study of slip activity in a Mg-Y alloy by in situ high energy X-ray diffraction microscopy and elastic viscoplastic self-consistent modeling [J]. *Acta Materialia*, 2018, 155: 138-52.

[68]Toda H., Maire E., Yamauchi S., et al. In situ observation of ductile fracture using X-ray tomography technique[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 1995-2008.

[69]Zhang W.W., Lin B., Luo Z., et al. Formation of Fe-rich intermetallic compounds and their effect on the tensile properties of squeeze-cast Al-Cu alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(16): 2474-2484.

[70]Armstrong R.The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties ofmaterials [J].*Metallurgical and Materials Transactions B*,1970,1(5):1169-1176.71.

[71]Hyer H, Mehta A, Graydon K, et al. High strength aluminum-cerium alloy processed by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 52: 102657.

[72]叶洁云.基于合金成分与凝固控制的 Al-Ce 合金组织与性能调控[D].江西理工大学,2023.

[73]Wang. Mengmeng, 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.

攻读学位期间发表的学术论文目录

学术论文

- [1]杨爽, 黄仲佳.Sr 元素对压铸 A360 铝合金组织及力学性能的影响[J].安徽工程大学学报(已录用)
- [2]杨爽, 吴峻杰, 王朦朦, 等.5G 基站散热器用高导电(热)压铸 Al-Si-Fe 铝合金的热力学设计与实验研究[J].特种铸造及有色合金(已录用)
- [3]Wang, Mengmeng, Junjie Wu, **Shuang Yang**.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.28 (2024): 2898-2908.
- [4]Wang, Mengmeng, Junjie Wu, **Shuang Yang**.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: 890 (2024): 145950.

发明专利

- [1]王朦朦,杨爽,黄仲佳,等.一种高强韧耐热铝合金材料及其制备方法和热处理方法[P].安徽省:CN202211457160.X,2024-03-22.
- [2]王朦朦,杨爽,鲍正浩,等.一种块体纳米层错铝合金材料及其制备、冷轧方法[P].安徽省:CN202211473431.0,2024-04-05.

致 谢

时间飞逝，岁月如歌。短暂的三年研究生生活即将结束，回忆起研一的自己，仿佛就在昨日，看似漫长的三年却是非常短暂。在这千日的学习生涯中，我学到了知识，懂得了事理，更收获了幸福。在这短暂的几年研究生学习中，正如在研究铝合金的强韧化机理中，同时我也强化了自己的能力，更韧化了自己的性格。

首先要感谢安徽工程大学对我的培养。从本科四年，到研究生三年，我在安徽工程大学里度过了我人生中最重要的七个年头。在这七年里，学习到知识的同时，更加收获到了生活的幸福与快乐。

感谢我的导师黄仲佳教授在我学业上的帮助与指导。在黄教授身上，我懂得了科研需要静下心，做事需要沉住气，踏踏实实做学问，真真实实做自己。这不仅是在学习期间需要如此，在以后的工作生活中更当做到。

感谢我的指导老师王朦朦老师。非常幸运，在读研期间能够获得王老师的指导与教诲。在这三年里，王老师不仅让我学习到了非常多的理论知识，更让我开阔了眼界，学习了科研知识的同时，更教会了我许多书本、校园以外的，足以受益终身的知识。刚开始开展实验时，总是会碰到各种出乎意料的问题，王老师耐心的指导，细心的传授让我成长了许多，懂得了很多。

幸福，在每个时代都是如金子般闪耀的。读研的三年，我是充实收获的，更是幸福成长的。在这三年里，因为老师们的悉心指导，耐心传授，我是幸福成长的，更因为同学，朋友们的热性帮助，我是幸福成长的。感谢我的师弟吴俊杰、师妹陶文惠在我科研期间的帮助，感谢我的室友张振猛和蒋建在我实验上以及生活上的热心帮助。因为你们，让我收获了幸福的三年；因为你们，让我收获了美满的三年；因为你们，让我收获了终身难忘的三年。期间还有许多老师和同学以及师弟师妹们都给予了许多帮助，感谢你们。

感谢我的父亲和母亲，以及我的妹妹。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。未来光明璀璨，我定当努力前行。