

分类号: TG146.2
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2210210102

新型耐热 Al-Ce-Ca-Mn 合金选区激光熔化成型工艺及
组织性能研究

Study on microstructure and properties of a new
aluminum alloy Al-Ce-Ca-Mn by selective
laser melting

学生姓名: 吕四振

指导教师: 黄仲佳

专 业: 材料科学与工程

研究方向: 增材制造

论文答辩日期: 2024 年 5 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：吕四振
日期：2024年6月7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：吕田振

指导教师签名：黄中纯

日期：2024年6月7日

日期：____年____月____日

新型耐热 Al-Ce-Ca-Mn 合金选区激光熔化成型工艺及组织性能研究

摘 要

近年来,选区激光熔化成型技术(SLM)发展成为了工业制造领域中一种的重要成型方式。选区激光熔化具有材料利用率高,成型方式简单等优点,并且选区激光熔化成型技术在打印过程中具有很高的冷却速度,会使微观组织明显细化,这为提高成型合金的性能提供了可能性。铝合金具有较高的比强度、高的导热性和良好的耐腐蚀性,在航空航天和汽车等领域有着广阔的发展前景;目前,选区激光熔化成型的耐热铝合金主要以铝镁钕锆合金为主,一方面,材料价格高;另一方面,限制了选区激光熔化成型在耐热铝合金领域的进一步发展。因此,开发耐热铝合金应对高温环境下服役这一挑战,是本文的主要研究目的。

本文以 Al-Ce-Ca-Mn 合金作为研究对象,采用选区激光熔化对 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行一系列实验,研究快速冷却对合金的凝固行为和微观组织的影响;采用相同成分的铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行对比研究。研究打印参数对 Al-Ce-Ca-Mn 合金的维氏硬度,拉伸性能的影响。主要研究内容和结果如下:

(1) 打印速度和激光功率是影响打印的两个重要参数。实验方式:设定扫描间距 0.13 mm、铺粉层厚 0.03 mm、转角 67° 等工艺参数,激光功率在 290 W-370 W 范围内变化,扫描速度在 1200

mm/s-1400 mm/s 范围内变化，研究激光功率和扫描速度对打印样品的影响。结果表明，当激光功率较低，而扫描速度较高时，此时能量密度较小，会产生未熔合缺陷和裂纹；当激光功率较高，扫描速度较低时，能量密度过大，温度过高会导致部分元素气化，从而产生气孔；当扫描间距 0.13 mm 和铺粉层厚 0.03 mm 时，最优的激光功率为 370 W 和扫描速度为 900 mm/s，此工艺参数，可以打印出相对致密度为 99.96% 的无裂纹合金试样。

(2) 为了探明选区激光熔化打印 Al-Ce 合金的性能优势，本实验将选区激光熔化打印的 Al-Ce-Ca-Mn 合金和相同成分的铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行比较研究。使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对微观组织进行分析，采用万能试验机进行力学性能测试。结果表明，Al-Ce 合金的铸造样品是一个平衡凝固的过程，组织为亚共晶，以初生 α -Al 相为主， α -Al 相中存在片层状/棒状的共晶组织。选区激光熔化工艺成型的 Al-Ce 合金样品，其微观组织在不同区域呈现不同的形貌，在熔池边缘为细小的等轴晶，熔池的中部为柱状晶，这是由于凝固过程中不同区域具有不同的热历史的结果。选区激光熔化工艺成型合金晶粒尺寸整体比铸造合金小很多，这是由于选区激光熔化工艺冷却速度很快，晶粒来不及生长。

(3) 对打印的试样进行力学性能的测试，以扫描间距 0.13 mm 和铺粉层厚 0.03 mm 时，最优的激光功率为 370 W 和扫描速度为 900 mm/s 的工艺参数打印样品，选区激光熔化成型的 Al-Ce-Ca-Mn 合金的平均硬度达到 103.5HV_{0.2} 左右；Al-Ce-Ca-Mn 合金的常温屈服强度

可以达到 337.38MPa 左右，极限抗拉强度可以达到 435.85MPa，断后延伸率平均可以达到 12%，表现出良好的力学性能。在常温下屈服强度(YS)、抗拉强度(UTS)和延伸率($\epsilon_{0.2}$)分别为 $321.12 \pm 14.89\text{MPa}$ 、 $428.57 \pm 7.78\text{MPa}$ 和 $10.96 \pm 2.25\%$ 。随着环境温度的升高，屈服强度从 $321.12 \pm 14.89\text{MPa}$ 逐渐降低到 153.90MPa ，抗拉强度也从 $428.57 \pm 7.78\text{MPa}$ 逐渐降低到 $160.69 \pm 22.17\text{MPa}$ ，温度越高，强度损失就越大，但在高温下合金延伸率相较于常温下提升了 153.02%。综合合金的组织及力学性能分析，晶粒尺寸的降低，有利于提高晶界强化，固溶强化等强化机制。

关键词：选区激光熔化，Al-Ce-Ca-Mn 新型铝合金，工艺参数，微观组织，力学性能

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF A NEW ALUMINUM ALLOY AL-CE-CA-MN BY SELECTIVE LASER MELTING

ABSTRACT

In recent years, selective laser melting molding (SLM) has become another important molding method different from traditional casting. Selective laser melting has the advantages of a high material utilization rate, a simple molding method, etc. Moreover, selective laser melting molding technology has a high cooling rate in the printing process, which will refine the microstructure, and provide the possibility for improving the properties of the molded alloy. Aluminum alloy has high specific strength, high thermal conductivity, and good corrosion resistance, and has a broad development prospect in the aerospace and automobile fields. At present, the development of aluminum alloy is faced with the challenge of not being able to serve in high-temperature environments. In this paper, the problem of the high-temperature service of aluminum alloy is studied.

In this paper, Al-Ce alloy was taken as the research object, and a series of experiments were carried out on Al-Ce-Ca-Mn alloy by selective laser melting technology. The solidification behavior and

microstructure of the alloy under the condition of rapid cooling were studied, and compared with the cast Al-Ce-Ca-Mn alloy with the same composition. The hardness and tensile properties of Al-Ce-Ca-Mn alloy with different printing parameters were analyzed. The main research contents and results are as follows:

(1) Printing speed and laser power are two critical parameters that affect printing. The experimental process parameters are: scanning distance of 0.13mm, powder coating thickness of 0.03mm, turning angle of 67, laser power of 330-370W, and scanning speed of 1200-1400mm/s. The influence of parameters on printed samples is studied by changing the laser power and scanning speed. By comparison, it is found that when the laser power is low and the scanning speed is high, the energy density is low, resulting in incomplete fusion defects and cracks. When the laser power is high and the scanning speed is low, the energy density and the temperature are too high, which will cause some elements to gasify, resulting in pores. In this process, the optimal parameters are laser power of 370W, scanning speed of 1300mm/s, scanning interval of 0.13mm, and powder coating thickness of 0.03mm. Under these parameters, crack-free alloy samples with a relative density of 99.69% can be printed.

(2) To highlight the advantages of additive manufacturing, this experiment compares the Al-Ce-Ca-Mn alloy printed by selective laser melting with the traditional cast Al-Ce-Ca-Mn alloy with the same

composition. Scanning electron microscope and transmission electron microscope were used to analyze the microstructure. Traditional casting is equilibrium solidification, and its composition is hypoeutectic. The primary α -Al phase formed during solidification can be observed, and then the lamellar/rod eutectic structure can be observed. The microstructure of the alloy formed by the laser selective melting process presents different morphologies in different areas, with fine equiaxed crystals at the edge of the molten pool, columnar crystals slightly inside, and cellular crystals at the center of the molten pool, which is the result of different thermal history in different areas during solidification. The grain size of SLM molding alloy is much smaller than that of casting alloy as a whole. This is because the cooling speed of the SLM process is very fast, and the grain can't grow up. The reduction of grain size is beneficial to improving grain boundary strengthening, solution strengthening, and other strengthening mechanisms.

(3) The mechanical properties of the printed sample were tested, and the optimal laser power was 370 W and the scanning speed was 900 mm/s when the scanning distance was 0.13 mm and the powder layer thickness was 0.03 mm. The average hardness of Al-Ce-Ca-Mn alloy formed by selective laser melting is about 103.5HV_{0.2}. The yield strength of Al-Ce-Ca-Mn alloy at room temperature can reach 337.38MPa, the ultimate tensile strength can reach 435.85MPa, and the average

elongation after fracture can reach 12%, showing good mechanical properties. At normal temperature, the yield strength (YS), tensile strength (UTS), and elongation ($\epsilon_{0.2}$) are $321.12 \pm 14.89\text{MPa}$, $428.57 \pm 7.78\text{MPa}$, and $10.96 \pm 2.25\%$, respectively. With the increase in ambient temperature, the yield strength gradually decreases from $321.12 \pm 14.89\text{MPa}$ to 153.90MPa , and the tensile strength also gradually decreases from $428.57 \pm 7.78\text{MPa}$ to $160.69 \pm 22.17\text{MPa}$. The higher the temperature, the greater the strength loss. However, the elongation of the alloy at high temperature is increased by 153.02% compared with that at normal temperature. Based on the analysis of the microstructure and mechanical properties of the alloy, the decrease of grain size is beneficial to improve the strengthening mechanism of grain boundary strengthening and solution strengthening.

Lvsizhen (Materials Science and Engineering)

Supervised by Huang Zhongjia

KEY WORDS: selective laser melting, new aluminum alloy Al-Ce-Ca-Mn, process parameter, microstructure, mechanical properties

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 选区激光熔化 (SLM) 研究现状	2
1.2.1 SLM 的原理及应用	2
1.2.2 SLM 打印工艺参数的研究现状	3
1.3 耐热铝合金的研究现状	4
1.3.1 Al-Ce 耐热共晶合金的研究现状	6
1.3.2 Al-Ce 耐热共晶合金面临挑战	7
1.4 研究内容	8
第 2 章 实验材料、方法及设备	9
2.1 实验流程	9
2.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末	9
2.2.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的制备	9
2.2.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的物理性能测试	10
2.3 铸态样品和打印态样品制备	11
2.3.1 铸造样品制备	11
2.3.2 打印样品制备	11
2.4 Al-Ce-Ca-Mn 合金打印工艺参数	12
2.5 样品表征	13
2.5.1 光学显微镜分析	13
2.5.2 扫描电子显微镜分析	14
2.5.3 电子背散射衍射分析	14
2.5.4 透射电子显微镜分析	14
2.5.5 X 射线衍射分析	14
2.6 Al-Ce-Ca-Mn 合金的性能测试	15
2.6.1 合金电导率测试	15
2.6.1 合金室温拉伸及高温拉伸性能	15
2.6.2 显微硬度	15
2.6.3 摩擦磨损性能	16

第 3 章 Al-Ce-Ca-Mn 合金 SLM 工艺参数探究	17
3.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末	17
3.1.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的特性	17
3.1.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的显微形貌	18
3.1.3 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的物相分析	19
3.2 工艺参数对 Al-Ce-Ca-Mn 粉末 SLM 成型致密度的影响	20
3.2.1 扫描速度对 Al-Ce-Ca-Mn 粉末 SLM 成型致密度的影响	20
3.2.2 激光功率对 Al-Ce-Ca-Mn 粉末 SLM 成型致密度的影响	24
3.3 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的缺陷研究	25
3.3.1 未融合缺陷	26
3.3.2 孔隙	26
3.3.3 裂纹	27
3.4 本章小结	28
第 4 章 Al-Ce-Ca-Mn 合金微观组织研究	29
4.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金物相组成	29
4.2 打印态合金微观组织	30
4.2.1 建造方向微观形貌分析	30
4.2.2 水平方向微观形貌分析	31
4.2.3 合金内部晶粒生长形貌	32
4.2.4 打印态合金相结构及其分布	33
4.3 铸态合金微观组织研究	36
4.3.1 铸态合金的微观组织	36
4.3.2 铸态合金的相结构及其分布	37
4.4 铸态和打印态合金晶粒尺寸和晶粒生长取向	38
4.5 本章小结	40
第 5 章 Al-Ce-Ca-Mn 合金性能研究	42
5.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金的电导率	42
5.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金的显微硬度	43
5.3 Al-Ce-Ca-Mn 合金的摩擦磨损	44
5.3.1 铸造和打印态合金摩擦磨损性能测试	44
5.3.2 铸造和打印态合金摩擦磨损组织分析	45
5.4 Al-Ce-Ca-Mn 合金的拉伸性能	46

5.4.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金的室温拉伸性能	46
5.4.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金的高温拉伸性能	47
5.5 Al-Ce-Ca-Mn 合金断裂机制	48
5.6 Al-Ce-Ca-Mn 合金强化机理研究	49
5.6.1 固溶强化	50
5.6.2 细晶强化	50
5.6.3 第二相强化	51
5.7 本章小结	52
第 6 章 结论	54
参考文献	56
攻读学位期间发表的学术论文目录	63
致 谢	64

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

铝和铝合金具有质量轻、延展性好、导热性好、高的比强度、导热性和耐腐蚀等优点，广泛应用于航空航天、汽车、军工、船舶、模具、医疗等领域，例如发动机转子、活塞和飞机叶片等零部件。近年来，铝合金的研究主要分为两部分，一部分是军用铝合金，应用于航空航天和船舶等领域，这些产品对材料有着高强、轻质、耐腐蚀、耐高温等性能要求。二是研究不同性能的民用铝合金，主要是改性、焊接和表面处理相关内容^[1-5]。目前铝合金成型一般采用铸造、锻造和粉末冶金等传统方法，但传统方法与选区激光熔化工艺方法相比，材料利用率较小，无法制造复杂零件和周期长等缺点^[6-9]。目前铝合金材料的高温性能不是很理想，当铝合金在高温环境下服役时，微观组织会出现长大的现象，导致合金的力学性能显著下降，这种缺点导致无法在发动机和飞机等结构进行使用。因此，研究开发新型耐高温铝合金，在高温环境下微观结构稳定的铝合金是很有必要的。

增材制造（Additive manufacturing, AM）是不同于铸造的另一种成型方式，铸造是将金属材料熔化成金属液体，然后倒入打印零件对应的模具，然后待其冷却获得零件或者毛胚的方法。选区激光熔化相较于铸造，是一种直接成型的过程，采用激光束作为热源，根据预先做好的模型，根据数据有选择性的对选定部分进行熔化-凝固，是一种逐层打印的成型方式^[10-12]。选区激光熔化(SLM)是增材制造中比较成熟的一种工艺。选区激光熔化技术的出现，能够以很高的自由度对产品结构进行打印。铝合金是选区激光熔化研究中备受关注的材料体系，在许多领域备受青睐。目前，适合选区激光熔化的铝合金种类很少，许多打印铝合金存在许多缺陷。开发适合选区激光熔化的新型铝合金成为目前的一个主流方向。

在现有研究的基础上，研究学者们进一步探索耐热铝合金。查阅资料发现，目前 Al-Ce 共晶合金是目前高温铝合金领域备受关注的一种合金。故本课题通过设计一种新型 Al-Ce-Ca-Mn 合金，主要研究了工艺参数对选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的显微组织和力学性能影响规律；以及选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的强化机理，可为我国在高温铝合金领域的研究提供理论依据，

促进我国航空航天向轻量化，低成本方向发展。

1.2 选区激光熔化（SLM）研究现状

1.2.1 SLM 的原理及应用

金属 3D 打印是目前增材制造（AM）技术中最具潜力和最前沿的技术，选区激光熔化（selective laser melting, SLM）就是其中一个重要分支。如图 1-1 所示，选区激光熔化机器由激光发生器，X-Y 扫描振镜、F- θ 聚焦镜和成型工作室组成。激光发射光束经过扩束镜放大，然后通过 X-Y 振镜偏转角度来控制激光扫描方向的移动，然后在经过聚焦镜将光束聚焦，聚焦方式分为焦点打印，上离焦打印和下离焦打印。操作步骤为：首先对打印试样进行建模，三维模型经过切片，设置各种工艺参数，然后经过铺粉、调平、充气以及基板加热等步骤，最终开始打印，每熔化一层，料仓会上升一个层厚的高度，然后刮刀将上升的粉末均匀的刮到成型缸，然后进行下一层打印，剩余的粉末还可以循环利用，大大提高了材料的利用率。

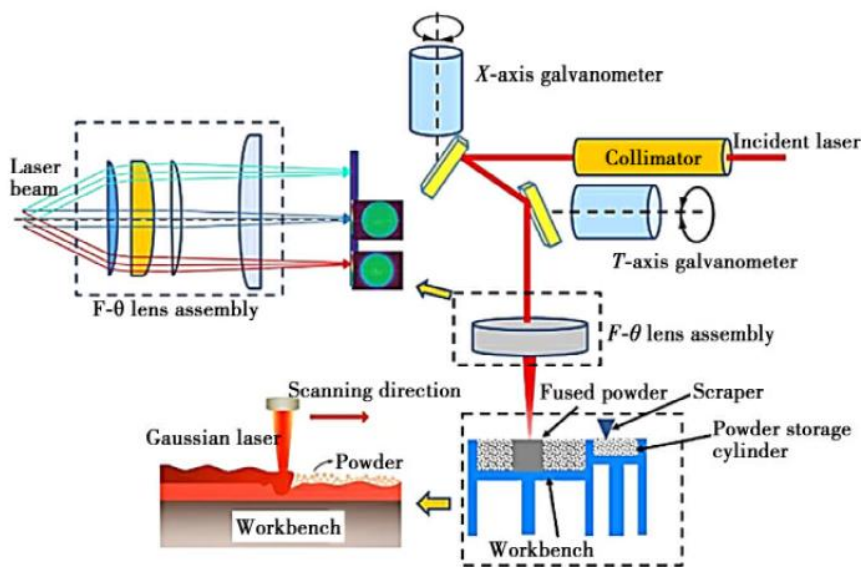


图 1-1 SLM 技术原理^[13]

选区激光熔化常用金属材料包含铝合金、钛合金以及钢^[14,15]。选区激光熔化技术在很多领域都有应用，如图 1-2（a-b）所示，美国的 CE 公司在多年前，利用选区激光熔化工艺制备出了喷气飞机专用的发动机组件；同时选区激光熔化技术在医学领域的应该用也十分广泛，图 1-2（c）为西班牙 Salamanca 大学打印出

的钛合金胸骨和肋骨，并成功植入了患者体内；选区激光熔化技术还可以制造具有复杂结构的零件，如图 1-2（d）的具有蜂窝结构的内环；在牙科领域也有很广泛的应用，通过对患者的口腔进行扫描，得到牙齿的模型，然后使用 Co-Cr 合金进行打印，即可对患者进行手术，安装牙齿^[16-19]。

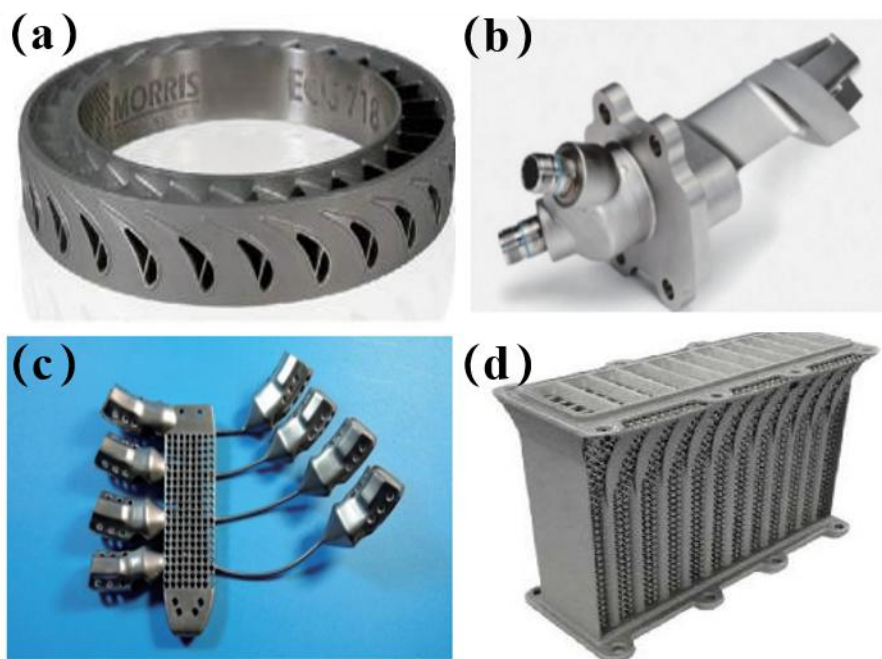


图 1-2^[16-19] (a) 美国 CE 选区激光熔化的航空发动机叶轮 (b) 美国 CE 选区激光熔化的燃料喷嘴 (c) 西班牙 Salamanca 大学的钛合金胸骨和肋骨 (d) 蜂窝结构内环

1.2.2 SLM 打印工艺参数的研究现状

选区激光熔化工艺过程中，许多因素都会影响试样的最终成型效果。例如，激光功率决定了熔化金属粉末所需的能量，而扫描速度则影响了熔池的大小和形状。研究表明，适当的激光功率和扫描速度组合可以获得良好的打印质量和较高的成形效率。粉末层厚度是影响打印精度和表面质量的重要因素。较小的粉末层厚度可以获得更高的打印精度，但也会降低成形效率。扫描间距和填充密度决定了熔池之间的重叠程度和零件的实体性。适当的扫描间距和填充密度可以确保零件具有良好的力学性能和外观质量。预热温度可以影响金属粉末的熔化和凝固行为，而气氛控制则可以防止氧化和保证零件的纯净度。研究表明，适当的预热温度和气氛控制可以提高打印质量和零件的力学性能。

优化工艺参数的过程中，主要是通过改变与体积能量密度有关的 4 个参数来进行设计，然后通过计算相对致密度来判断工艺参数是否适合合金的打印。

$$\text{能量密度} = \frac{\text{激光功率}(W)}{\text{扫描速度}(mm/s) * \text{层厚}(mm) * \text{扫描间距}(mm)} \quad (1-1)$$

由公式 1-1 可知，体积能量密度主要与激光功率、扫描速度、铺粉层厚和扫描间距有关，不同的参数都对打印效果有一定的影响。

SAXENA P 等人^[20]改变铺粉层厚探究 616 不锈钢的硬度发现，其他参数不变，铺粉层厚在 40 μm 时，硬度达到最大值 219HV_{0.2}，当小于或者大于 40 μm ，硬度都会变小，层厚的改变还有助于生长出长柱状晶结构，从而提高屈服强度。Jóźwik B^[21]等人通过改变激光功率和扫描速度来设置不同的工艺参数，制备出多组 CuNi₃Si₁ 合金，研究建立了 CuNi₃Si₁ 合金相对致密度和抗拉强度之间的线性关系，发现致密度最高的样品往往是极限抗拉强度的最高的样品。

1.3 耐热铝合金的研究现状

铝合金存在高温中软化的问题，在高温环境下，力学性能大幅度下降，导致许多传统铝合金在许多高温环境下无法适用。近年来，全球变暖和能源问题的日益突出，各国对汽车的能耗和污染问题的更为重视。而降低汽车本身重量就是节约燃料的一种方法。对于铝合金也有了一些特性的要求，例如汽车发动机活塞，一般顶部温度可达 400℃，故需要铝合金具有耐热疲劳的性能。耐热铝合金是一种在高温环境下具有较好稳定性的铝合金材料。其主要特点是在高温下具有较高的强度、良好的抗氧化性和耐腐蚀性。因此，各国车企行业都着重开发新型耐热铝合金。如图 1-3 所示，耐热铝合金目前可以分为 3 类^[22-24]。

一、铸造耐热铝合金^[25-28]，主要有 Al-Si、Al-Cu 系和 Al-Mn 系合金。铸造耐热铝合金中常用的合金元素包括铜、镁、硅、锌等。其中，铜是最常用的合金元素之一，它可以提高铝合金的高温强度和热稳定性。镁也能提高铝合金的耐热性能，但是镁的加入可能会导致铸造性能变差，因此需要合理控制其含量。

Al-Si 系铸造铝合金是目前使用最广泛的铸造铝合金，生产总量可达到铸造铝合金的 90% 以上。研究人员通过微合金化提高其高温性能。铸造耐热铝合金的组织结构通常包括 α -Al 基体、共晶相和强化相等。其中， α -Al 基体是铝合金的主要组成部分，共晶相和强化相则起到提高材料性能的作用。在铸造过程中，通过控制合金成分和铸造工艺参数，可以优化材料的组织结构，提高材料的性能。

COLOMBO M 等人^[29]发现 Er 元素可以细化晶粒尺寸并改性共晶 Si、Er 元

素添加到 Al-Si-Mg 合金中会促使共晶 Si 破碎和球化、细化组织并生成抗粗化的含 Er 金属间化合物，热处理之后，Al-Si-Mg-Er 合金的室温和高温拉伸强度分别为 165.8 MPa 和 115.7 MPa。

二、快速凝固耐热铝合金^[30-31]，代表合金为 Al-Fe 系合金。快速凝固耐热铝合金的传统制备工艺主要有三种：1、平面流铸造法，这是一种制备金属粉末的方法，主要适用于制备金属基复合材料粉末。它通过将熔融的金属液流引入到一个水平放置的、具有特定形状的冷却辊上，使金属液流在辊面上迅速冷却并凝固成薄片状。随后，这些薄片被破碎成粉末颗粒。这种方法可以制备出高纯度的金属粉末，并且可以控制粉末的粒度和形状；2、气雾化法，气雾化法是一种常用的金属粉末制备方法。这种方法通过将熔融的金属液流暴露在高速气流中，使金属液流迅速冷却并破碎成细小的粉末颗粒。气雾化法可以制备出粒度细小、均匀、球形度好的金属粉末，适用于多种金属材料，包括铁、铜、铝等。由于粉末颗粒细小，因此制备出的金属粉末具有较高的烧结活性和成形性能。3、喷射沉积法，喷射沉积法是一种将熔融的金属液流通过喷嘴喷射到基材表面，然后迅速冷却并凝固成涂层或粉末的方法。这种方法可以用于制备金属涂层、复合材料以及金属粉末。喷射沉积法制备的金属粉末通常具有较高的密度和结合强度，适用于制备高性能的金属基复合材料。这三种工艺的冷却速度较快。Fe 元素被认为是铝合金中的一种有害物质，容易在缓慢的冷却下生成粗大而且脆性的金属间化合物 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 等。但通过快速冷却发现，Fe 元素具有不错的热稳定性能，因为 Fe 相较于其他合金元素（Si、Cu 和 Mg）具有较小的扩散系数。快速凝固的特点可以使 Fe 元素在铝基体上生成在高温下较为稳定的金属间化合物。目前的合金有 Al-Fe-V-Si 合金、Al-Fe-Ni 合金和 Al-Fe-Ce 合金等，这些合金共同点都是通过生成高温下稳定的金属间化合物，并且抑制粗大脆性的相来强化合金性能。

三、增材制造耐热铝合金，相较于快速凝固技术，选区激光熔化冷却速度至少增加了 1-2 个数量级，具有更高的冷却速度，可以获得更加细小的微观组织。增材制造耐热铝合金目前研究主要向铝合金中添加一些过渡金属元素（如 Mn、Cr、Ce 等），眼前研究方向有 Al-Fe、Al-Ni 和 Al-Ce 共晶合金。在 Al-Fe、Al-Ni 和 Al-Ce 共晶合金中，通过控制合金成分和增材制造过程中的工艺参数，可以细化共晶组织，从而提高合金的强度和塑性。细化的共晶组织可以提高材料的晶界

强度，减少晶界处的应力集中，从而提高材料的整体强度。同时，细化的共晶组织还可以提高材料的塑性，使材料在受到外力作用时能够更好地发生塑性变形，从而避免脆性断裂。过渡金属元素的添加还可以影响铝合金的相变行为和热稳定性。通过合理控制合金成分和热处理工艺，可以获得具有优异高温持久强度和抗蠕变性能的耐热铝合金材料。

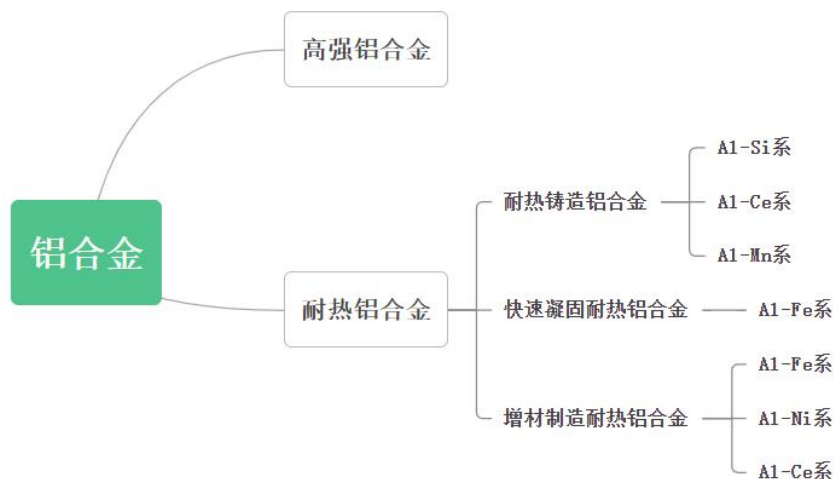


图 1-3 铝合金分类图

1.3.1 Al-Ce 耐热共晶合金的研究现状

Al-Ce 系合金是一种新型的铝合金，在未来有着很大的发展前景，Al-Ce 合金不仅具有良好的凝固特性和流动性，而且会形成高温下稳定的相 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ，可以在 300°C 下长期使用，而且强度保持率较高，在结构材料领域有着很广阔的应用前景。而且铈元素是含量最多的一种稀土金属，供应充足，价格低廉，不会提高铝合金的成本。

铈（Ce），原子序数 58，原子量为 140.115，密度为 6.657g/cm^3 。其在地壳中的含量约为 0.0046%，是丰度最高的一种稀有金属，存在于独居石这样的矿物质中。铈是一种银灰色的活泼金属，有延展性，熔点为 799°C 。

图 1-4 为 Al-Ce 二元合金的热力学相图。根据相图分析，Al-Ce 合金的共晶温度在 600°C 左右，10%Ce 是 Al-Ce 合金的共晶成分。Ce 含量在 0-10% 区间内，凝固过程中会首先生成面心立方结构（FCC）的初生 Al 相，然后在发生共晶反应得到 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织。当 Ce 含量超过 10%，凝固过程中会先生成初

生的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相，然后产生共晶组织。

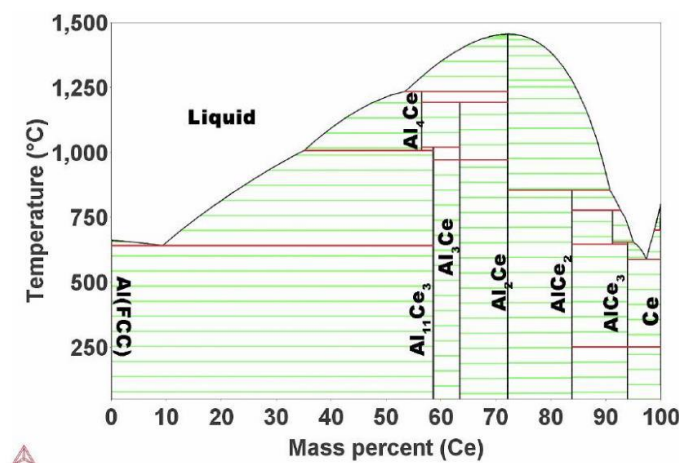


图 1-4 Al-Ce 二元合金相图^[32]

A. Plotkowski^[32]，Yueling Guo^[33]等人研究发现，Al-Ce 铸造合金会生成 $\alpha\text{-Al}/\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织，过共晶成分的 Al-Ce 合金凝固过程中会生成粗大复杂的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 组织，但是 ASRM 过程中凝固速率较快，会使过共晶组织向共晶组织转变，可以很好的抑制粗大的初生 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 组织产生。

与现有合金相比，Al-Ce 合金的室温力学性能可以媲美商用 $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$ ，相较于其他铝合金在高温下发生软化，Al-Ce 系合金在高温下组织较为稳定。目前主流的高强 Al-Mg-Sc-Zr 合金在高温下其强化相 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 会变的粗大，从而影响强化相的作用效果，进而导致合金在高温下力学性能降低。而 Al-Ce 系合金微观组织为 $\alpha\text{-Al}/\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织，且 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相在高温下较为稳定，在高温下可以保持良好的性能。

1.3.2 Al-Ce 耐热共晶合金面临挑战

Al-Ce 共晶合金具有良好的耐热性能，能够在 400°C 具有良好的组织热稳定性。选区激光熔化技术快速凝固的冶金特性 (10^7K/s) 使得 Al-Ce 合金具备发展成为高强度耐热铝合金的潜力。然而，作为结构材料，选区激光熔化制备的 Al-Ce 共晶合金的强度不足。通过合金化设计可以进一步提升强度，却极大地牺牲了塑性。

Hyer H.^[34]等人通过激光粉末床熔合 (LPBF) 打印 $\text{Al}_8\text{Ce}_{10}\text{Mg}$ 合金，在激光功率为 200 W 时，屈服强度为 (YS) 377MPa ，极限抗拉强度 (UTS) 为 468.6MPa ，但其延伸率仅仅只有 1.8%。Zhou L^[35]等人发现 LPBF 工艺制备的 Al_{10}Ce 共晶合

金，延伸率可达 10.8%，但合金的 YS 和 UTS 仅仅只有 222.1MPa 和 319.3MPa。Manca D. R.^[36]等人通过选区激光熔化技术制备的 $\text{Al}_3\text{Ce}_7\text{Cu}$ 合金，打印态的 YS 和 UTS 分别为 274MPa 和 459MPa，延伸率只有 4.5%。因此，解决 Al-Ce 合金室温强度和塑性倒置的问题是当前 Al-Ce 合金进一步应用中亟待解决的难题。

1.4 研究内容

本研究旨在研究 Ca、Mn 对 Al-Ce 合金的选区激光熔化成型件性能的影响因素，完善该合金在成分设计、打印参数以及性能测试方面实验数据，改变该合金相较于其他合金，数据不完善，严重限制了 Al-Ce 合金在增材制造领域的应用局面。本文具体研究内容如下：

（1）选区激光熔化用 Al-Ce-Ca-Mn 耐热共晶铝合金粉末的制备、粉末成分的测试以及粉末物相表征。

（2）Al-Ce-Ca-Mn 合金在选区激光熔化成型过程中缺陷产生的机制。并以此调节工艺参数，找到适合 Al-Ce-Ca-Mn 合金打印的最优工艺参数。

（3）采用光学显微镜、扫描电子显微镜以及透射电子显微镜等仪器，对合金进行微观组织分析，探明其强化机理。采用相同成分铸造 Al-Ce 合金组织进行对比研究，探明选区激光熔化和铸造两个不同工艺对试样微观组织和性能的影响。

（4）在常温、250℃、300℃和 350℃不同温度条件下，对 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行拉伸性能的测试，测出其在不同温度条件下的强度塑性变化情况。并对拉伸断口进行观察，分析其断裂机理。探索选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的强化相的种类以及强化机制。

第 2 章 实验材料、方法及设备

2.1 实验流程

本文实验流程如图 2-1 所示，首先在实验前对实验材料进行分析，然后对粉末进行参数设计，因为激光功率和打印速度是对成型影响较大的两个参数，故本实验主要通过改变激光功率和打印速度两个参数，来研究其致密度以及力学性能变化。然后对其致密度较好的样品进行显微组织分析。然后与相同成分的铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行组织以及性能的对比，探讨其强化机理，得出选区激光熔化合金相较于铸造合金的优点。

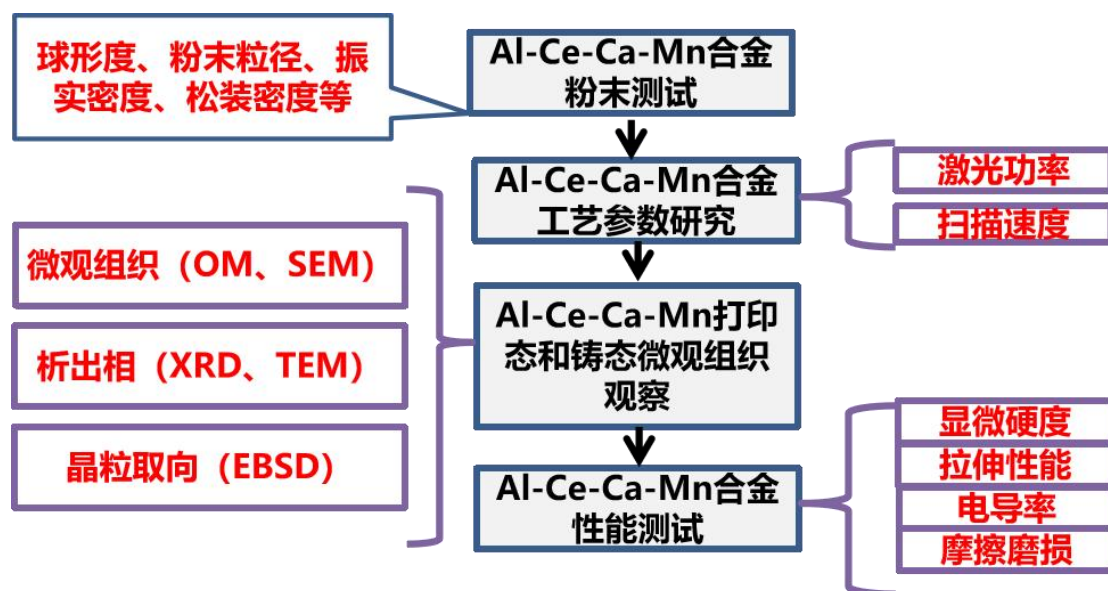


图 2-1 实验流程图

2.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末

2.2.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的制备

实验采用气雾法制备 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末。图 2-2 为气雾化法制粉设备，气雾化法^[37-39]是以快速运动的流体（氮气或者氩气）冲击或其他方法将金属液体破碎为细小液滴，然后金属液体在表面张力的作用下转变为球形颗粒，然后冷凝成固体粉末的制备方法。

气雾化制粉技术具有制备粉末粒度均匀、化学成分均一、形态可控等优点，广泛应用于航空航天、医疗、材料等领域。其制备陶瓷和高温合金粉末：纯度高，如氧化铝、氧化锆、钨合金等，是 3D 打印高温部件和高强度结构件的主要材料。



图 2-2 制粉设备

2.2.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的物理性能测试

增材制造所用粉末的粒径，振实密度，流动性等物理性能对成型样品的质量和性能有着重要的影响。例如流动性能可以保证在铺粉过程之后，粉末可以均匀的铺在表面，防止铺粉不均匀。使用激光粒度仪（Mastersizer 3000E）对粉末的粒径进行测试，通过智能粉体特性测试仪（BT1001）测得粉末物理性能，通过霍尔流速计测得粉末的霍尔流速。

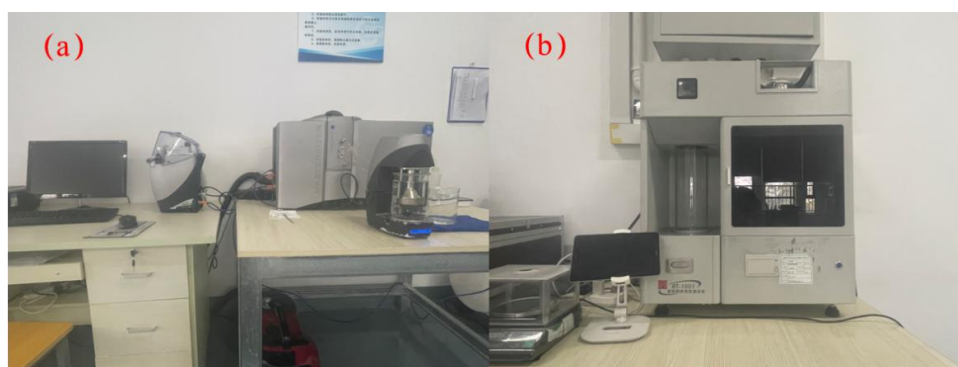


图 2-3 粉末特性测试仪器 (a) Mastersizer 3000E 激光粒径分析仪 (b) 智能粉体特性测试仪 (BT1001)

2.3 铸态样品和打印态样品制备

2.3.1 铸造样品制备

以气雾法制备的粉末成分为标准, 选用纯 Al, Al_{20}Ce , Al_{20}Mn , Al_5Ca 合金为原料, 计算元素配比与合金比重, 将原材料按次序投入熔炼炉(如图 2-4 (a)), 待熔炼完成, 将金属液缓慢倒入石墨坩埚(如图 2-4 (b)), 在室温下进行冷却, 待冷却结束, 可以得到如图 2-4 (c) 的铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金。然后通过机加工的方式, 将其加工成金相块和拉伸条的尺寸, 然后对其进行组织分析和力学性能的测试。

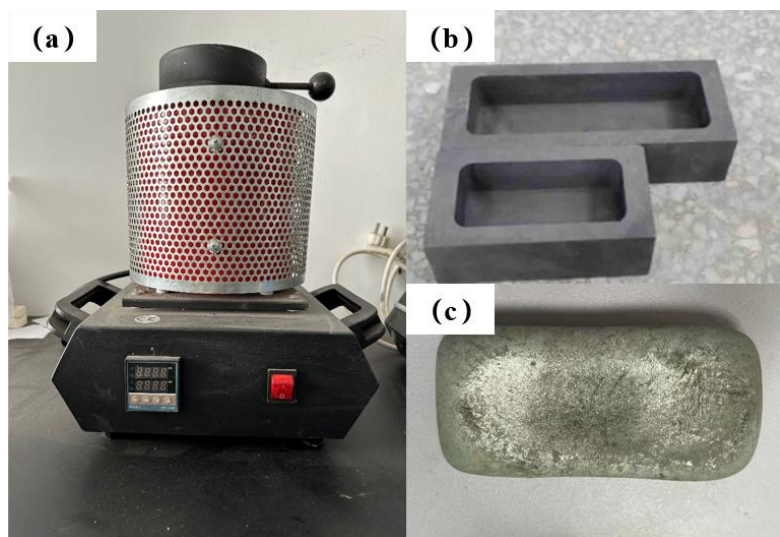


图 2-4 铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金熔炼 (a) 加网熔炼炉; (b) 石墨坩埚; (c) 铸态 Al-C-Ca-Mn 合金

2.3.2 打印样品制备

打印合金设备为德国生产的 EOS M280 SLM 打印机器, 该机器配备一个 400W 激光器, 如图 2-5 (a) 所示。先使用切片软件对打印的模型进行参数设置, 然后使用软件进行切片, 将最终的打印文件导入 EOS M 280 机器, 如图 2-5 (b)。然后将粉倒入仓内, 对建筑平台基板进行调平, 防止铺粉时不均匀。然后用粉将四周缝隙填充, 以防打印时粉尘下落至缝隙里, 然后铺粉至表面只有薄薄的一层。铺粉之后将基板加热, 充入氩气并放入挡风板, 该机器基板温度可加热至 80°C , 打印在氩气气氛下进行。当基板温度加热到 80°C 并且氧气含量小于 0.02% 时, 即可开始打印, 打印过程如图 2-5 (c), 成型试样如图 2-5 (d) 所示。

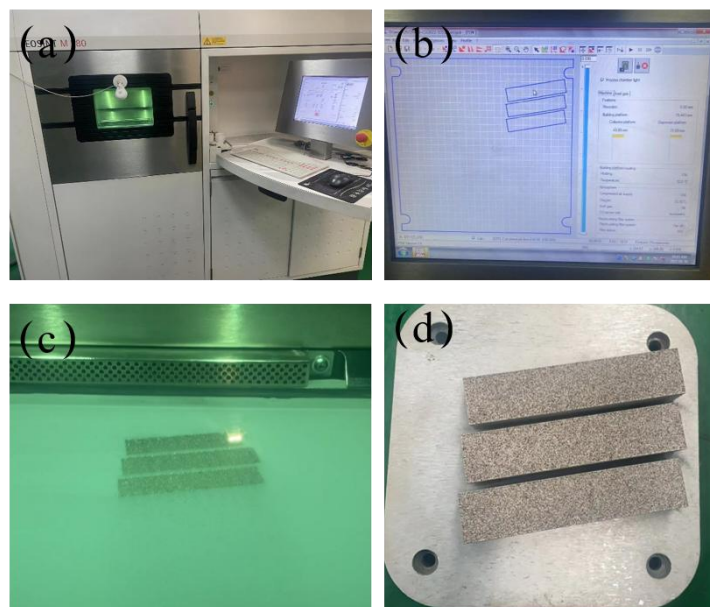


图 2-5 (a) 打印设备 (b) 打印界面 (c) 打印过程 (d) 打印成品

2.4 Al-Ce-Ca-Mn 合金打印工艺参数

EOS M280 型号 SLM 打印机器激光功率最高为 400W, 根据体积能量密度公式 1-1 可知, 体积能量密度主要与激光功率、扫描速度、层厚和扫描间距有关。本文主要研究激光功率和扫描速度这两个参数。正交实验工艺参数如表 2-1 所示, 设定激光功率范围为 290 W-370 W, 激光功率间距为 20 W, 扫描速度为 900 mm/s-1500 mm/s, 扫描速度设计间距为 100 mm/s, 铺粉层厚 $30\ \mu\text{m}$, 扫描间距 0.13 mm, 扫描策略如图 2-6 所示。

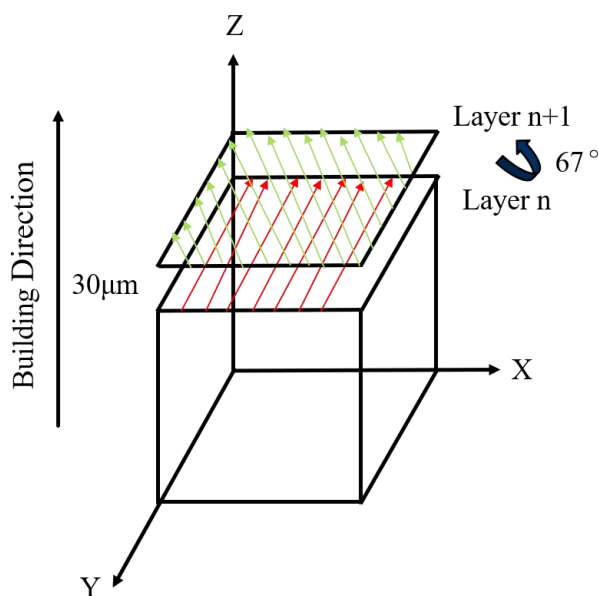


图 2-6 SLM 打印策略

表 2-1 打印参数及样品编号

激光功率/ 扫描速度	290 W	310 W	330 W	350 W	370 W
900 mm/s	A1	B1	C1	D1	E1
1000 mm/s	A2	B2	C2	D2	E2
1200 mm/s	A3	B3	C3	D3	E3
1300 mm/s	A4	B4	C4	D4	E4
1400 mm/s	A5	B5	C5	D5	E5
1500 mm/s	A6	B6	C6	D6	E6

2.5 样品表征

2.5.1 光学显微镜分析

打印完成后将试样取出，使用线切割将试样从基板上切下，然后将表面扫描轮廓区域切除，分别用 100#、400#、800#、1200#、1500#砂纸和 3.5 μm 粒径的金刚石抛光剂进行抛光，最后使用金相显微镜在 100X 下拍照，每个金相块拍 15 张图片，并用拼图软件将其拼接，使用计算软件得到孔隙率，最终得到试样相对致密度，金相法处理如图 2-7 所示。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 15-25s，然后在酒精中进行超声清洗，随后立即用吹风机进行干燥，然后立即使用光学显微镜和扫描电子显微镜观察熔池和缺陷。

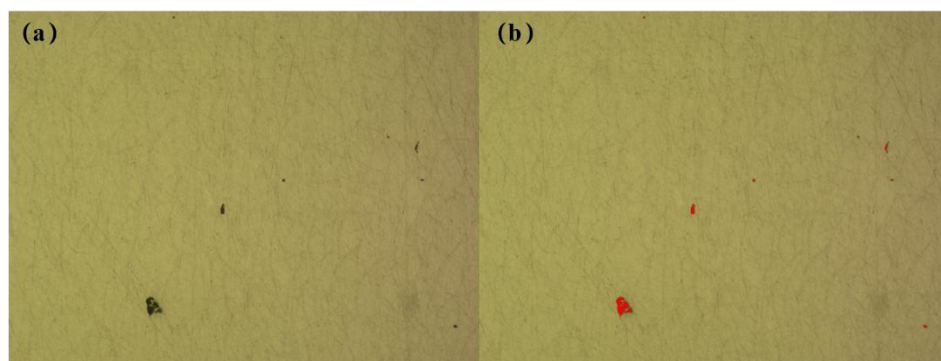


图 2-7 (a) 金相法原始 OM 图 (b) 软件处理图

2.5.2 扫描电子显微镜分析

使用 EM30AXP 型扫描电子显微镜对打印试样的腐蚀熔池形貌、铸造合金的腐蚀形貌进行观察；以及拉伸试样的断裂面，并使用能谱仪对合金内部的元素种类和含量进行测量。

2.5.3 电子背散射衍射分析

使用带有电子背散射衍射系统(EBSD)的扫描电子显微镜 (Tescan Mira3S) 对样品微观结构进行分析，使用氩离子抛光，观察面为建造方向 (Y-Z 方向)，EBSD 分析步长为 50nm。

2.5.4 透射电子显微镜分析

使用 FEI Talos F200X 型透射电子显微镜对合金内部组织结构进行分析，加速电压为 200KV，电子枪为超稳定肖特基场发射电子枪，具备 HAADF 探头和轴向 BF/DF 探头。

透射样品首先切割成 1mm 厚度的薄片，手工打磨至 50 μm 左右，然后在 Gatan 691 离子减薄设备上进一步进行减薄。然后通过透射电子显微镜对样品微观形貌和析出第二相进行观察，确定析出相和铝基体的位向关系，以及析出相的强化机理。通过拍摄高分辨图片 (HRTEM)，对析出相进行选区电子衍射 (SAED)，使用 DigitalMicrograph 软件对 HRTEM 图片进行傅里叶变换 (FFT) 分析，与 MDI Jade 软件进行比对，得出析出相的具体种类。

2.5.5 X 射线衍射分析

使用德国布鲁克 D8 系列 X 射线衍射仪对 Al-Ce-Ca-Mn 原始粉末、铸造合金和打印态试样进行物相分析，所使用靶材为铜靶材，微区束斑 1mm，扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ ，扫描角度为 10° - 90° 。将衍射图谱与 MDI Jade 软件中标准衍射峰和标准 PDF 卡片进行对比，测定 Al-Ce-Ca-Mn 合金的物相组成以及晶体结构变化。

2.6 Al-Ce-Ca-Mn 合金的性能测试

2.6.1 合金电导率测试

使用 FD-102 型号涡流电导率仪对打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行电导率测试。首先将试样进行打磨抛光，去除试样表面氧化皮，然后对不同参数的合金进行测试三次，得到其均值和误差。

2.6.1 合金室温拉伸及高温拉伸性能

打印出 80 mm*18 mm*18 mm 的长方体试样，打印过程如图 2-4，将其加工为图 2-8 所示的尺寸，图 2-8 (a) 为室温拉伸试样，标距为 25 mm，厚度 2 mm，总长 58 mm，宽度为 8 mm；图 2-8 (b) 为高温拉伸试样，标距为 30 mm，厚度 3 mm，总长 78 mm，宽度为 16 mm。

室温和高温拉伸所用拉伸机为 E45.305 电子万能试验机，应变速率为 0.5mm/min，每个试样测试三次，得到其均值和标准差。

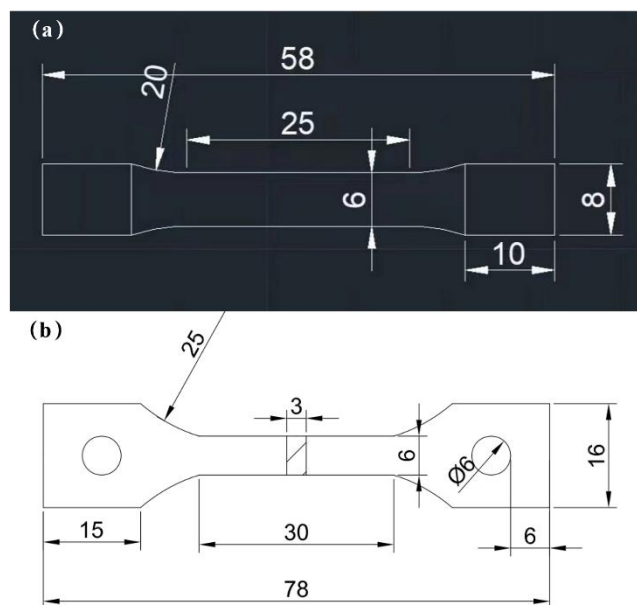


图 2-8 拉伸尺寸 (a) 室温拉伸尺寸 (b) 高温拉伸尺寸

2.6.2 显微硬度

使用标准维氏显微硬度计 HV-1000Z 测量，使用金刚石压头压入金相块抛光表面，在 200 g 和 10 s 的负载条件下进行 5 次测量，然后软件通过计算压痕深度，

并将结果去除最大最小值，来计算出平均值。

2.6.3 摩擦磨损性能

分别对铸造和打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行室温摩擦磨损实验。仪器使用 MRH-5000W 的微机控制高温环块摩擦磨损试验机，对摩材料为 Si_3N_4 ，电机频率为 50.00HZ，摩擦半径为 3.00mm，摩擦方式为环形摩擦。实验过程中载荷为 500 N，时间为 20 min，并根据实验结果绘制摩擦系数-时间的曲线，并对磨损形貌进行分析。

第3章 Al-Ce-Ca-Mn 合金 SLM 工艺参数探究

选区激光熔化打印成型合金的质量由很多因素决定,其中工艺参数是影响选区激光熔化技术成型合金组织和力学性能的重要原因之一^[40]。

经研究,影响打印样品组织合力学性能的主要影响参数为:激光功率,激光扫描速度,铺粉层厚,扫描间距这4个参数^[41-44]。工艺参数会影响未熔合缺陷,气孔,球化和热裂纹等缺陷产生。激光功率是决定激光束能量密度的关键参数,激光功率过高可能导致材料过度熔化并产生过多的熔池,容易出现气孔和裂纹,而激光功率过低则可能使熔池温度不足以使金属粉末完全熔化,导致形成的覆盖层结构致密性较差。激光扫描速度,即激光束在基体表面上移动的速度,也会影响覆盖层的微观组织和相变行为。扫描速度过低可能导致激光束停留时间过长,使熔池出现过度熔化和堆积现象,增大覆盖层的晶粒尺寸并降低显微硬度;而扫描速度过高则可能使熔池无法完全熔化,导致覆盖层结构松散且附着力较弱。

本章主要研究了扫描速度和激光功率对 Al-Ce-Ca-Mn 合金成型的影响以及确定最适合 Al-Ce-Ca-Mn 合金的最佳工艺参数。本文正交实验工艺参数设计为:激光功率为 290 W、310 W、330 W、350 W、370 W,扫描速度为 900 mm/s、1000 mm/s、1200 mm/s、1300 mm/s、1400 mm/s 和 1500 mm/s。本章实验扫描间距固定为 0.13 mm,铺粉层厚为 0.03 mm,基板预热温度为 80℃,层与层之间扫描转角为 67°,整个打印过程在氩气气氛下进行。在打印之前,首先对气雾法制备的 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末进行测试,证明 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末进行打印的可行性。

3.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末

3.1.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的特性

粉末成分通过电感耦合等离子体法(ICP-AES)测得,具体成分如表 3-1 所示。经过测试,合金中 Ce 的含量为 3.0%,Mn 元素含量为 1.9%,Ca 元素含量为 0.8%,还有极其微量的 Fe、Cu 元素,可以忽略不计。粉末粒径测量结果如图 3-1 所示,粉末粒径分布 $D_{10}=24.508\ \mu\text{m}$, $D_{50}=42.488\ \mu\text{m}$, $D_{90}=72.177\ \mu\text{m}$ 。测得

粉末振实密度为 1.77 g/cm^3 ，松装密度为 1.55 g/cm^3 ，以及 50g 粉末下落时间为 62.31 s，总体符合金属增材制造的要求。

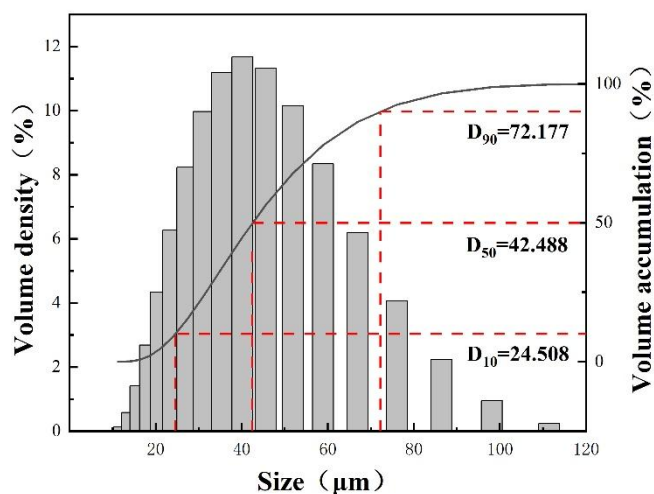


图 3-1 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末粒径分布

表 3-1 Al-Ce-Ca-Mn 合金成分

元素	Al	Ce	Mn	Ca	Fe	Cu
含量(wt%)	余量	3.0	1.9	0.8	<0.2	<0.03

3.1.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的显微形貌

实验所用 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末形貌以及空心粉形貌如图 2-3 所示，通过图 3-2 (a-b) 可以观察到粉末球形度较好，大部分粉末呈现为球形，但是仍有少部分其他形状粉末，如图 3-2 (a) 中黄色方框以及图 3-2 (b) 中红色方框内的卫星粉，这些不规则形状粉末会影响粉末的流动性，并对打印的铺粉过程造成一定的影响，进而影响打印试样的性能^[45-47]。

通过图 3-2 (c-d) 可以观察到有少量粉末内部存在孔洞，如蓝色方框中的粉末，孔洞的形成主要是在气雾法制粉的过程中，惰性气体吹进金属液体中，然后金属液体凝固过程中，气体包裹在里气体来不及逃逸，从而形成气泡。在打印过程中，空心粉熔化之后会有气体产生从而进入试样内部，会导致气孔缺陷，还可能引起打印合金的成分异于原始粉末，从而影响工件的致密度和力学性能。

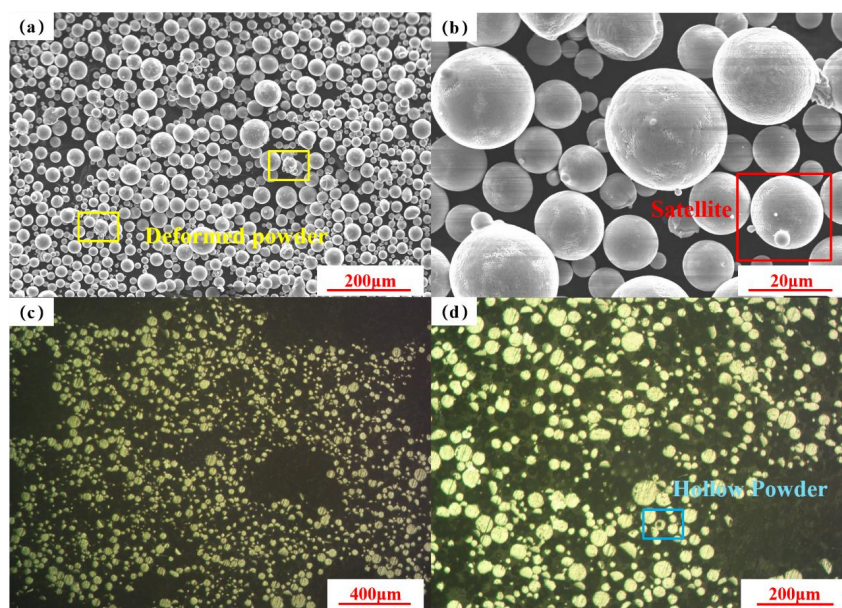


图 3-2 (a-b)Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末 SEM 形貌(c-d)粉末截面形貌

使用能谱仪对合金粉末进行测试，图 3-3 为 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的 SEM 形貌以及粉末各元素的分布情况。从面扫元素分布可以发现，合金粉末主要元素为 Al、Ce、Ca 和 Mn，合金粉末各元素分布较为均匀，各个元素均匀的分布在铝基体中。

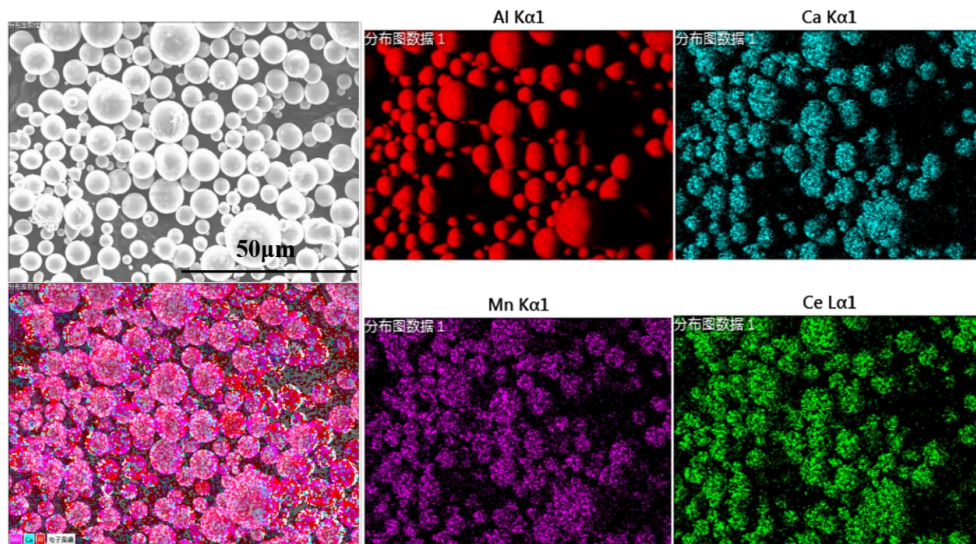


图 3-3 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末 SEM-EDX 图谱

3.1.3 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的物相分析

图 3-4 为 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的 XRD 图谱。通过图谱峰值与标准 PDF 卡片 04-0787 对比可知，Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末的主要物相为 α -Al，主要峰值为 (111) α -Al，(200) α -Al，(220) α -Al，(311) α -Al，(222) α -Al，与标准 PDF 卡

片面心立方结构（FCC）的 Al 的峰值相吻合，表明主要物相为面心立方铝的固溶体。合金粉末最强峰为（111），而且发现（111） α -Al 处峰值处 2θ 比标准 α -Al 峰值 2θ 值偏大，根据布拉格方程 3-1：

$$2d\sin\theta=n\lambda, n=1,2,\dots \quad (3-1)$$

其中， d 为晶面间距， θ 为入射角与相应晶面的夹角， λ 为 X 射线的波长， n 为衍射级数。 2θ 偏大，说明晶面间距增大，而铝为面心立方结构，晶格常数较大，说明其他元素 Ce、Ca 和 Mn 主要以固溶体的形式存在于铝基体中，与粉末 EDX 能谱元素分布相吻合。

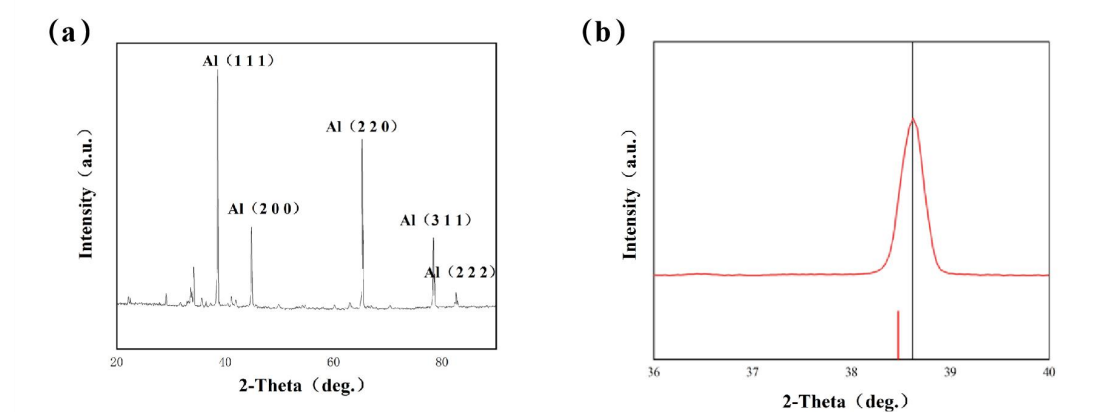


图 3-4 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末 XRD 图谱

3.2 工艺参数对 Al-Ce-Ca-Mn 粉末 SLM 成型致密度的影响

3.2.1 扫描速度对 Al-Ce-Ca-Mn 粉末 SLM 成型致密度的影响

图 3-5 到图 3-9 给出了合金粉末在 290 W、310 W、330 W、350 W 和 370 W 激光功率条件下，不同扫描速度 900 mm/s、1000 mm/s、1200 mm/s、1300 mm/s、1400 mm/s 和 1500 mm/s 的工艺参数下，选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金试样的表面金相图，在不同工艺参数下，都存在不同程度的缺陷，大部分试样的相对致密度为 99.0%。当扫描速度为 1500 mm/s 时，能量密度太小，试样（A6、B6）内部存在大量未熔合缺陷。扫描速度为 900 mm/s 时，试样（A1、B1、C1、D1、E1）组织相对致密度均高于 99.80%，接近致密。在功率 370 W，扫描速度 900 mm/s 工艺参数下，试样致密度达到 99.96%，体积能量密度为 105 J/mm³。此能量密度下，激光足以将 Al-Ce-Ca-Mn 粉末完全熔化，熔池与熔池之间可以充分

结合，空隙可以得到填充，致密度得以提高。

表 3-2 工艺参数及其致密度

功率/速度	290 W	310 W	330 W	350 W	370 W
900 mm/s	99.82	99.90	99.93	99.88	99.96
1000 mm/s	99.52	99.77	99.66	99.84	99.92
1200 mm/s	99.70	99.65	99.36	99.92	99.91
1300 mm/s	99.13	99.53	99.72	99.52	99.69
1400 mm/s	98.81	98.47	99.65	99.75	99.87
1500 mm/s	96.35	98.59	99.62	99.23	99.35

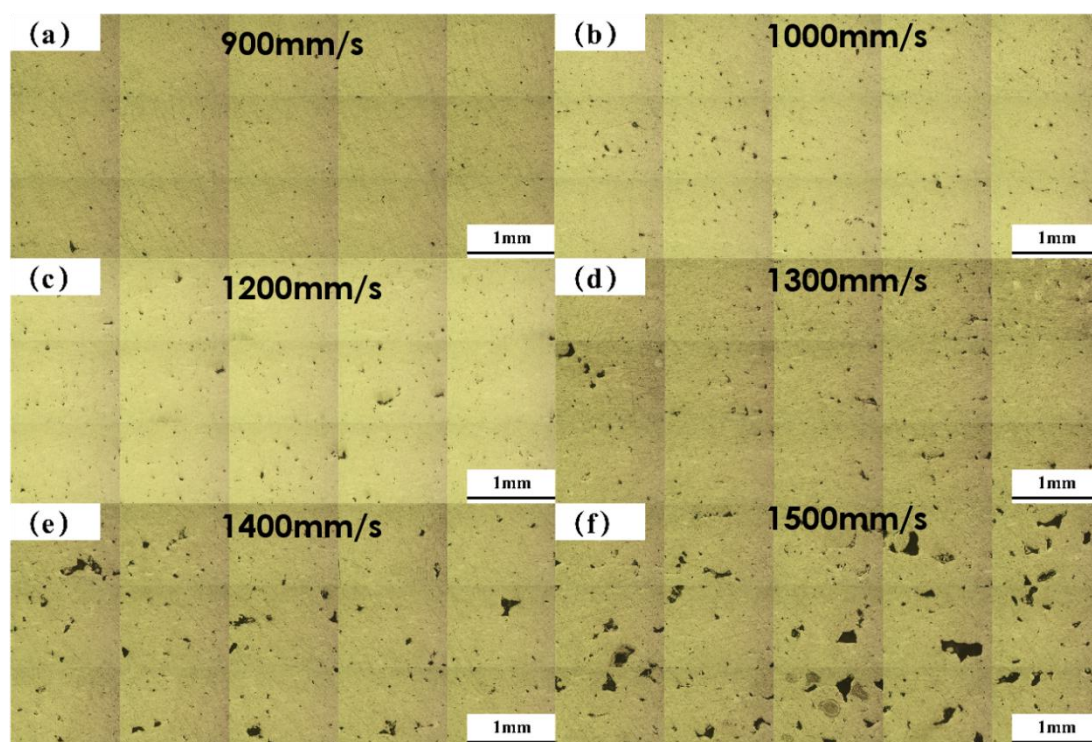


图 3-5 290 W 的功率参数下不同扫描速率下样品横截面 OM 图

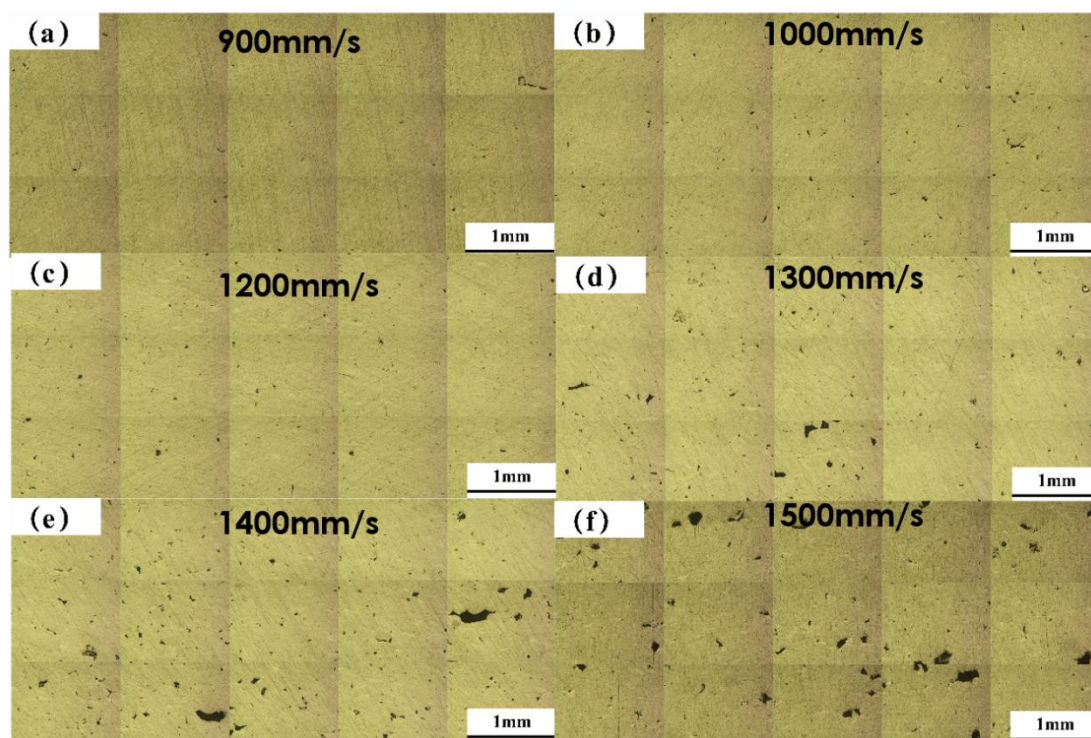


图 3-6 310 W 的功率参数下不同扫描速率下样品横截面 OM 图

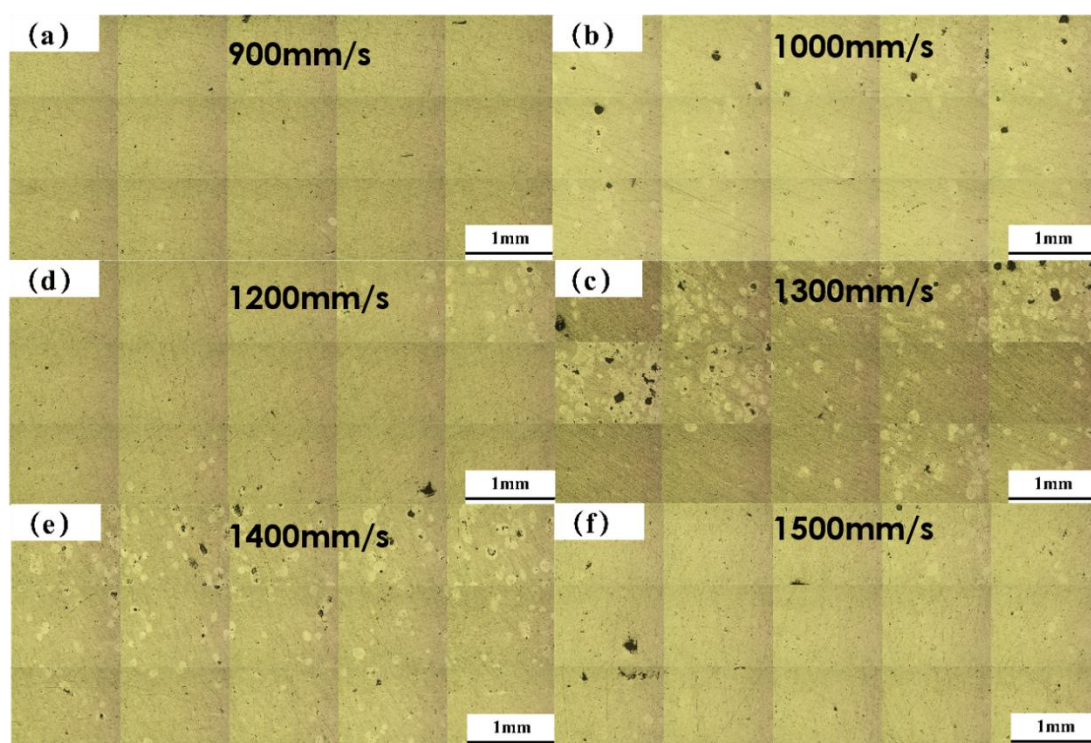


图 3-7 330 W 的功率参数下不同扫描速率下样品横截面 OM 图

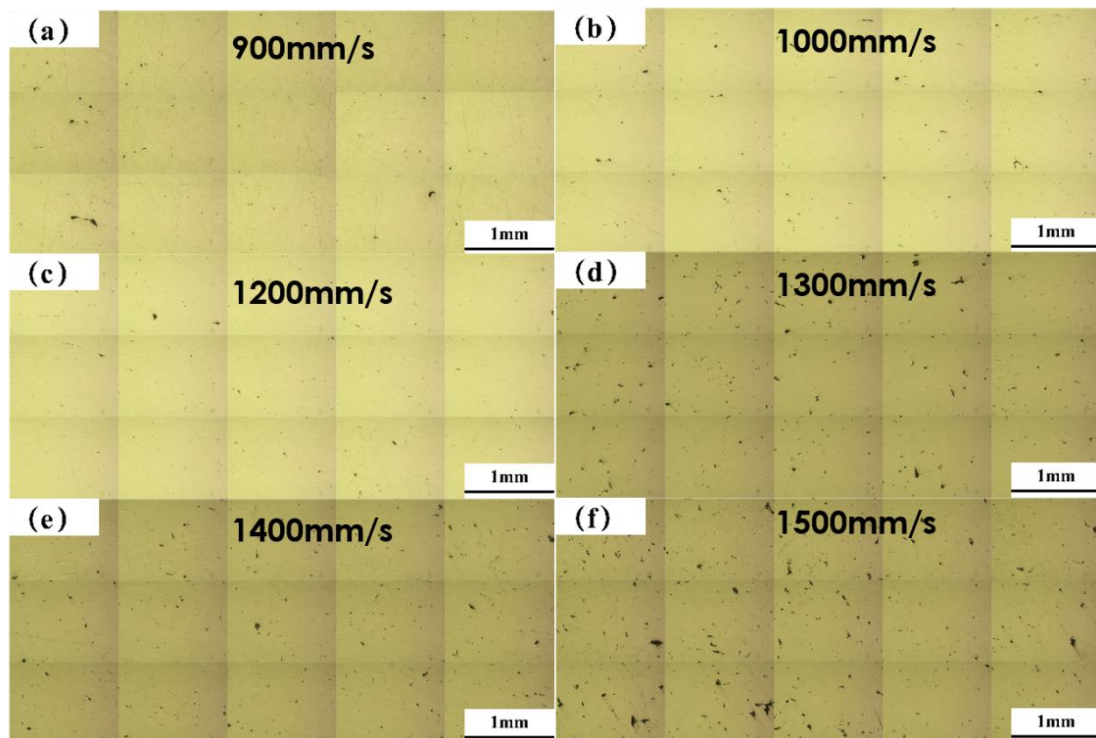


图 3-8 350 W 的功率参数下不同扫描速率下样品横截面 OM 图

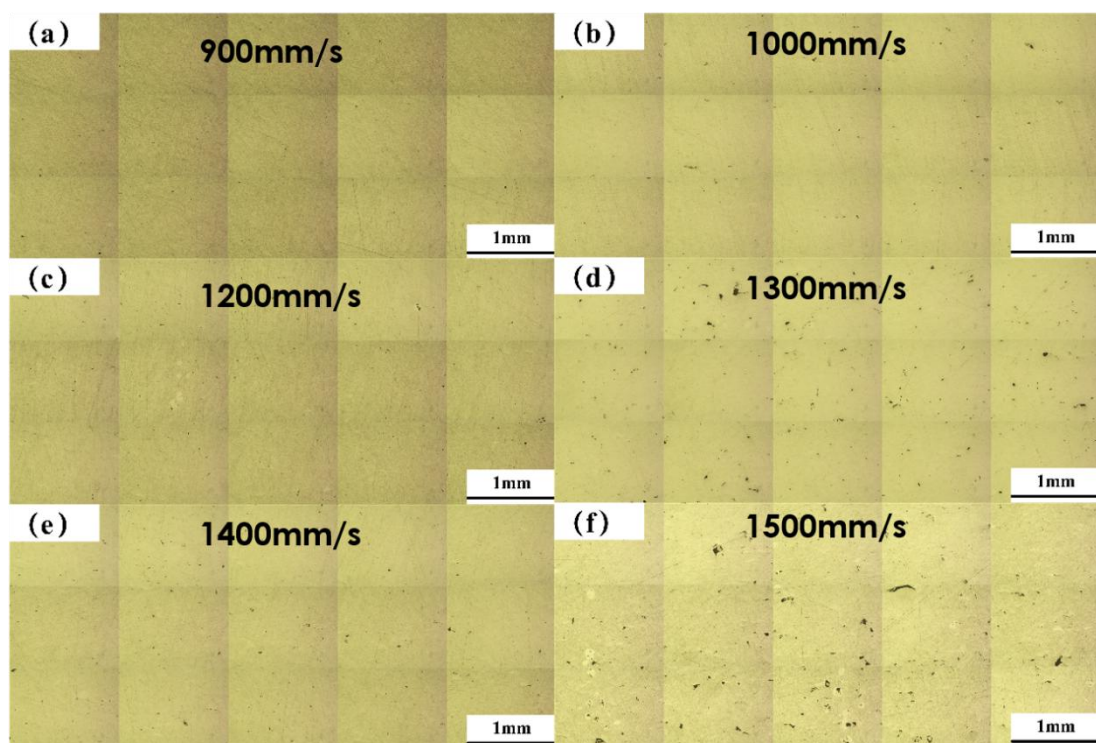


图 3-9 370 W 的功率参数下不同扫描速率下样品横截面 OM 图

图 3-10 给出了相同功率下，致密度随扫描速度的变化趋势。随着扫描速度的增加，试样致密度呈现降低-升高-降低的趋势。正交实验中 A6 试样（激光功率为 290 W，扫描速度为 1500 mm/s）能量密度最低，可以明显看出合金内部出现大量的未熔合缺陷，致密度仅为 96.35%，激光功率较低，扫描速度过快，激

光作用在粉末上作用的时间较短,粉末没有完全熔化,从而出现大量孔隙等缺陷。

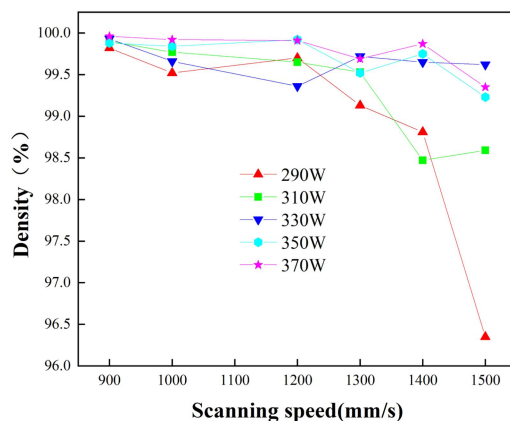


图 3-10 扫描速度对 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金致密度的影响

3.2.2 激光功率对 Al-Ce-Ca-Mn 粉末 SLM 成型致密度的影响

通过图 3-11 可以观察到当激光扫描速度不变时,激光功率对合金成型致密度的一个影响规律。当扫描速度不变,能量密度随着激光功率的增加而整体呈现先增大后减小的规律。当激光功率为 370 W,扫描速度为 900 mm/s 时,致密度达到最高 99.96%。合适的激光功率可以有效减少成型零件的质量,激光功率较小时,能量输入不足以充分熔化 Al-Ce-Ca-Mn 合金粉末,熔池流动性差,产生形状不规则的锁孔;激光功率过大时,将不可避免地产生冶金缺陷。

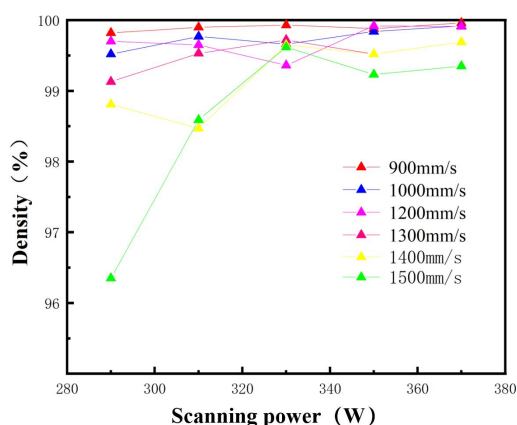


图 3-11 激光功率对 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金致密度的影响

图 3-12 给出了选区激光熔化在不同参数下的致密度与体积能量密度的变化规律。致密度随着体积能量密度的升高,呈现先增大后减小再增大的趋势。当体积能量密度再 105 J/mm^3 (E1) 时,致密度达到 99.96%。Al-Ce-Ca-Mn 合金更适

合较高的能量密度。当扫描速度过快时（A6、B6），能量密度较低，此时致密度均小于 99%。经研究发现，过高的能量密度和过低的能量密度都不利于增材制造铝合金的成型。能量密度过高，扫描速度过低，激光功率过高，易产生和加剧粉末材料的剧烈汽化或卷入气体，形成内部孔隙（圆孔），亦可产生飞溅现象致使表面不平整，增大内应力，从而产生翘曲，变形，裂纹等问题。过低的体能量密度，高的扫描速度和低的激光功率，则会导致粉末不能完全熔化，熔化的金属液体不足以填充到熔池与熔池之间的连接处，从而形成大的未熔合缺陷。总之，在选区激光熔化制备工艺中，合适的工艺参数对成型零件的力学性能有着至关重要的作用。

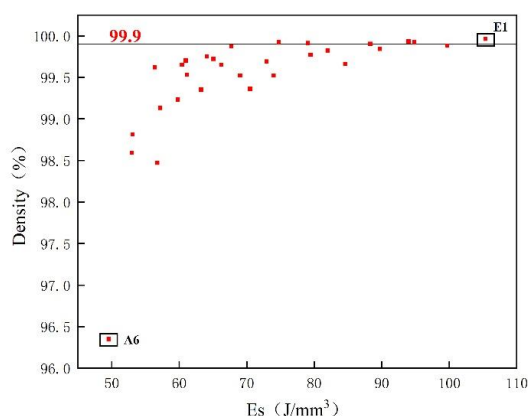


图 3-12 能量密度对 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金致密度的影响

3.3 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的缺陷研究

铝合金在未来具有很大的潜力，特别是由于其低密度。由于选区激光熔化打印过程中的快速加热和冷却速度，与铸造得到的铝合金，选区激光熔化获得的微观组织和力学性能有所不同。虽然选区激光熔化铝合金的研究已经持续了二十多年，但是由于选区激光熔化打印不可避免的会产生缺陷、气孔、热裂以及各向异性等问题，选区激光熔化成型铝合金的性能仍然难以控制。选区激光熔化过程涉及物理和热现象、冶金现象、力学现象和流体动力学的组合，缺陷的形成也是多方面综合作用的结果^[48-52]。本节以 Al-Ce-Ca-Mn 合金为研究对象，分析了选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金缺陷的主要形成原因，进而优化工艺参数来减少缺陷的形成。

3.3.1 未融合缺陷

未融合缺陷（lack of fusion, LOF）形成的主要原因是选区激光熔化过程中低的能量输入。未融合缺陷在扫描电子显微镜观察下是不规则的，缺陷内部可能还存在未充分熔化的粉末，如图 3-13，可以观察到缺陷内部还有许多没有完全熔化的粉末。选区激光熔化工艺是一层一层的逐点、逐线、逐层进行扫描的过程，是一个层层叠加的过程。激光功率低或者扫描速度高，会导致粉末熔化不充分，从而使熔池和熔池之间不能有效结合在一起，从而形成孔隙。而且未融合缺陷一般存在于熔池与熔池的交界处，能量密度低使得熔化的金属液体不足以填充到层与层之间的缝隙中，从而导致缺陷的产生。同时，在新的一层扫描的过程中，能量密度不足以穿透其铺粉层厚，并不能将这些粉末重新熔化，就会导致这些未熔化粉末保留在选区激光熔化打印的零件中。

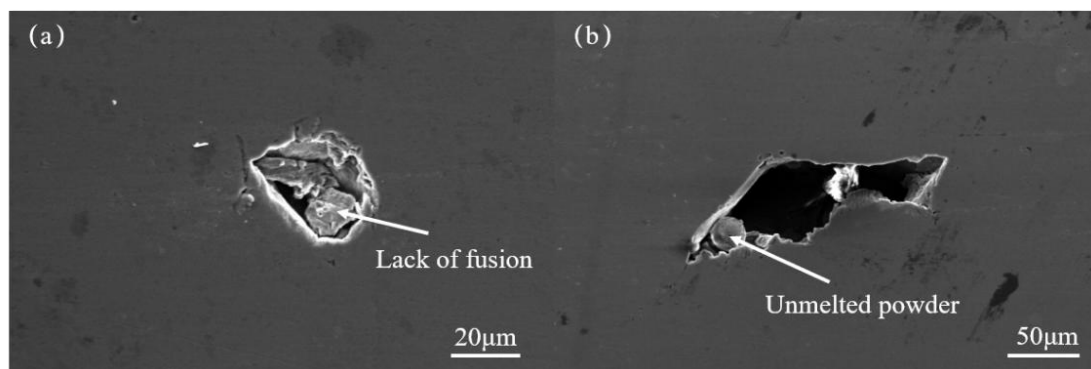


图 3-13 未融合缺陷

3.3.2 孔隙

气孔^[53]被认为是选区激光熔化生产零件的主要缺陷之一。通常将选区激光熔化零件的孔隙率分为两类：一类是冶金孔隙，呈球形，是由于周围气体（N、O 或者 H）的吸收以及低熔点元素（Mg）的蒸发导致的冶金孔隙，冶金孔隙一般在较低的扫描速度下形成，过高的能量输入导致液体合金中卷入气体，而较大的冷却速度导致气体无法从金属液体中逃逸而出，从而产生的球形孔隙，如图 3-14；另一类是锁眼孔孔隙，这类孔隙通常在能量密度较低的合金内出现，是由于较低的能量密度不足以将合金粉末完全熔化，导致金属液体无法及时填充，从而产生不规则的孔隙，一些大的孔隙甚至可能会导致裂纹的产生，大孔隙越多，材料越脆弱^[54-60]。孔隙的产生有着多方面的原因，与工艺参数、基板上杂质、液体铝对

固体铝的润湿性、铝对激光的低吸收率以及燃烧室的大气条件等因素有关。Kimura T^[61]等人通过研究发现,在较低的能量密度下,气孔大多数为锁眼孔孔隙,是由于激光照射能量供应不足导致粉末未曾完全熔化造成的,导致了不规则的并且含有残留粉末颗粒的孔隙。在高能量密度下,发现了具有球形特征的孔隙。

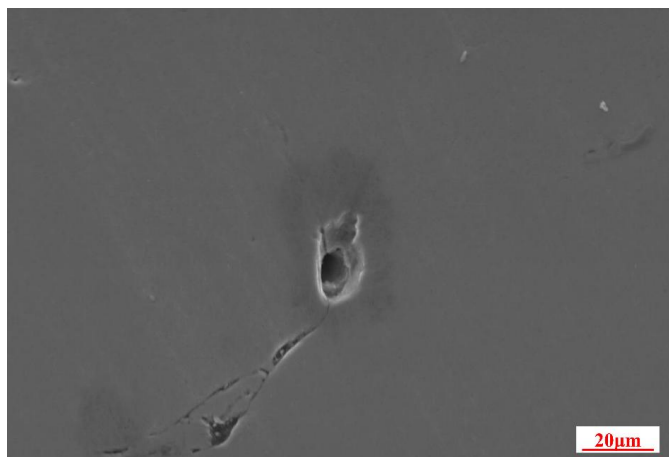


图 3-14 圆形气孔

3.3.3 裂纹

激光焊接铝合金经常遇到的另一缺陷就是热裂纹,合金的凝固区间较大,凝固过程中焊缝区金属液体供给不足,从而产生裂纹。而且选区激光熔化快速凝固的特点,导致较大温度梯度和残余应力也会导致选区激光熔化制备零件中裂纹的产生,如图 3-15。在选区激光熔化过程中,金属粉末被高能激光束照射,经历快速加热熔化与快速冷却凝固的热循环。这种快速的加热和冷却过程会在熔池内部和周围产生极大的温度梯度。由于不同区域的温度差异,金属在冷却凝固过程中会经历不同的收缩率,导致熔池内部产生残余应力。残余应力的存在是裂纹产生的主要原因之一。当残余应力超过材料的屈服强度时,材料就会发生塑性变形。如果应力进一步增加,超过了材料的断裂强度,就会在零件中产生裂纹。周生璇等人^[62]确定了影响热裂的五个因素:合金成分、微观结构、溶解气体含量、液体对固体的润湿性和工艺。较高的激光功率和较低的激光扫描速度会导致高的温度梯度和凝固过程中较高的残余应力。通过调整工艺参数,可以有效的减少热裂纹的产生。

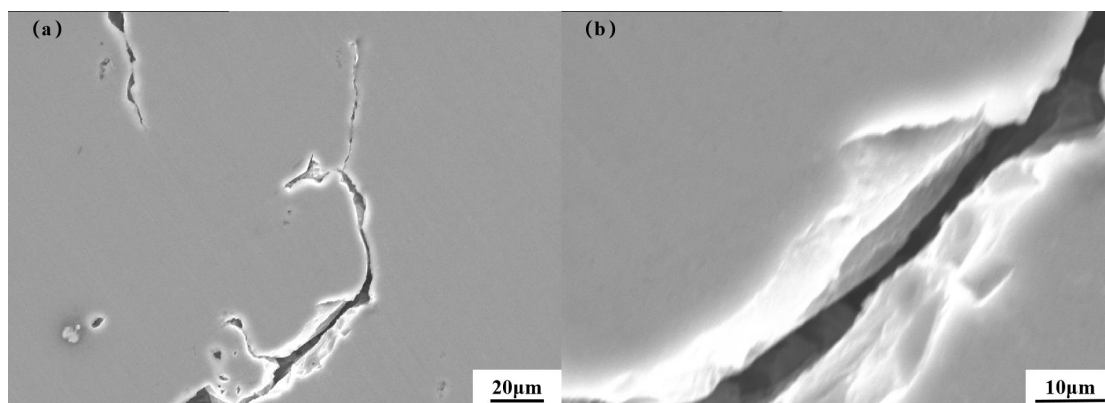


图 3-15 裂纹

3.4 本章小结

本章主要研究了工艺参数中的激光功率和扫描速度对选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的致密度的影响，以及缺陷产生的原理，总结出以下结论：

(1) 在激光功率 290 W-370 W，扫描速度 900 mm/s-1500 mm/s 的工艺参数下可以打印出相对致密度较高的合金。其中在激光功率为 370 W，扫描速度为 900 mm/s 时，能量密度为 105.41 J/mm^3 ，Al-Ce-Ca-Mn 合金相对致密度达到 99.96%，接近完全致密。

(2) 在总结工艺参数-致密度的关系时发现，当激光功率一定时，随着扫描速度的增加，Al-Ce-Ca-Mn 合金致密度呈现减小-增大-减小的趋势。当扫描速度一定时，大致呈现先减小后增大的趋势。

(3) 能量密度过大或过小，都会导致选区激光熔化打印 Al-Ce-Ca-Mn 合金试样出现不同的缺陷。能量密度不足，会出现未熔合缺陷。能量密度过大，又会产生一些孔隙。通过调节合适的激光功率和扫描速度，可以有效的避免这些问题。

第 4 章 Al-Ce-Ca-Mn 合金微观组织研究

Al-Ce 合金的耐热性与其微观组织之间存在密切的关系。这种合金之所以具有良好的高温性能，能够在 300 °C 长期使用且性能稳定，与其微观组织中的特定结构和元素分布密不可分。首先，Al-Ce 合金中的元素偏聚现象对其耐热性起到了关键作用。这种微观结构增强了合金的高温稳定性，从而提高了其耐热性。其次，Al-Ce 合金中稀土元素 Ce 的加入，会形成 α -Al/ $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相，与铝基体之间形成了一定的位相关系。这种位相关系不仅影响了合金的力学性能，还对其热稳定性产生了积极的影响。稀土元素 Ce 的原子尺寸与铝的原子尺寸相近，这有助于 Ce 元素在铝基体中的均匀分布和偏聚，从而提高了合金的耐热性。本章主要通过对合金内部微观组织进行研究，分析合金的微观组织对性能方面的影响。

4.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金物相组成

图 4-1 (a) 描述了选区激光熔化打印样品和合金粉末的 XRD 谱图， α -Al 基体的衍射峰包括 (111) α -Al、(200) α -Al、(220) α -Al、(311) α -Al 和 (222) α -Al。图 4-1 (b) 着重显示了 38-39°区域的 XRD 放大谱图，Al-Ce-Ca-Mn 粉末、铸造试样和选区激光熔化试样的峰值角度 2θ 更大一些，根据 Scherrer 方程 4-1：

$$D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta} \quad (4-1)$$

K 为 Scherrer 常数、D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度、B 为实测样品衍射峰半峰高宽度或者积分宽度、 θ 为布拉格角、 γ 为 X 射线波长，为 1.54056 Å，可推出晶粒发生了细化。

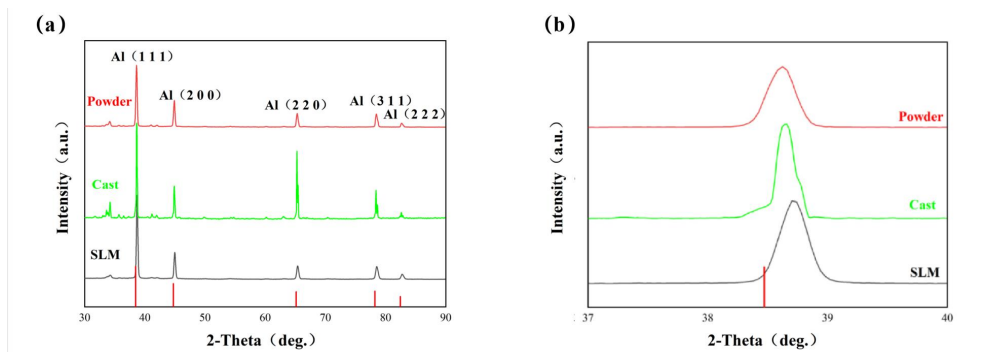


图 4-1 合金粉末和打印态 XRD 谱图

4.2 打印态合金微观组织

4.2.1 建造方向微观形貌分析

选区激光熔化是通过激光将粉末熔化成金属液体，然后进行液体凝固的过程，不同于铸造，铸造是将金属液体倒入模具中，冷却速度较慢，有充足的时间能够让晶粒进行成核-生长的过程。而选区激光熔化的凝固速度极快，可以达到 10^6 K/s 。所以这会导致选区激光熔化打印的组织 and 铸造的试样的组织不同。

图 4-2 给出了相同激光功率的情况下，不同激光扫描速度的选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金沿成型方向 X-Z 的光学组织图。通过图 4-2 可以清楚的观察到激光熔池相互交叠形成的“鱼鳞状”结构。根据能量密度公式 1-1 得知，扫描速度越大，能量密度越低，从图中可以看出，当激光扫描速度为 1500 mm/s 时，发现有很多大的未熔合缺陷和圆形气孔，随着激光扫描速度的增大，未熔合缺陷和气孔逐渐减少。最终当扫描速度为 900 mm/s 时，几乎看不到缺陷，只有少量的微孔，而微孔的位置大部分分布在熔池的边界处。这里微孔产生原因可能有两种：一、可能时因为打印过程中周围的气体（ $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$ ），在打印过程中进入液体中，液体凝固过程中，气体没有及时逃逸，从而产生气孔。当扫描速度过快时，能量密度低到不足以熔化粉末，会导致熔化的金属液体不能很好的进行冶金结合，液体不足以填充熔池之间的间隙，会产生未熔合缺陷。二、能量密度过高，会导致一些低熔点金属元素（Mg）挥发，被包裹进液体当中，从而产生气孔^[63]。

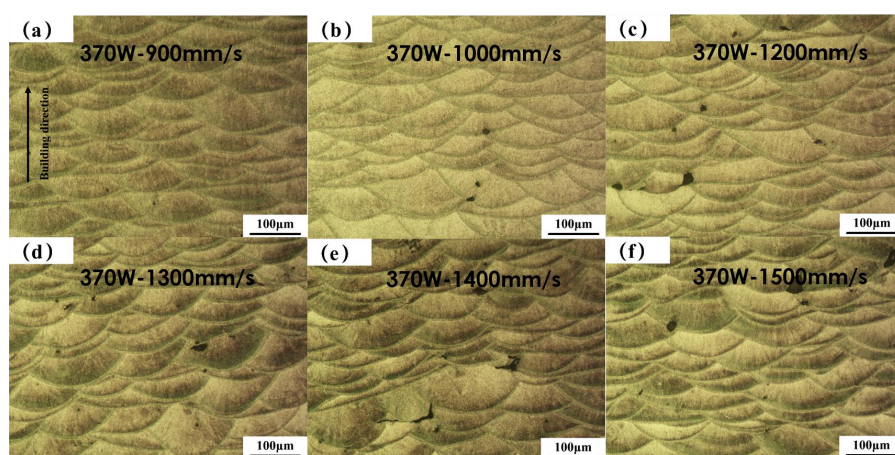


图 4-2 不同扫描速度下 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金成型方向（X-Z）的 OM 组织

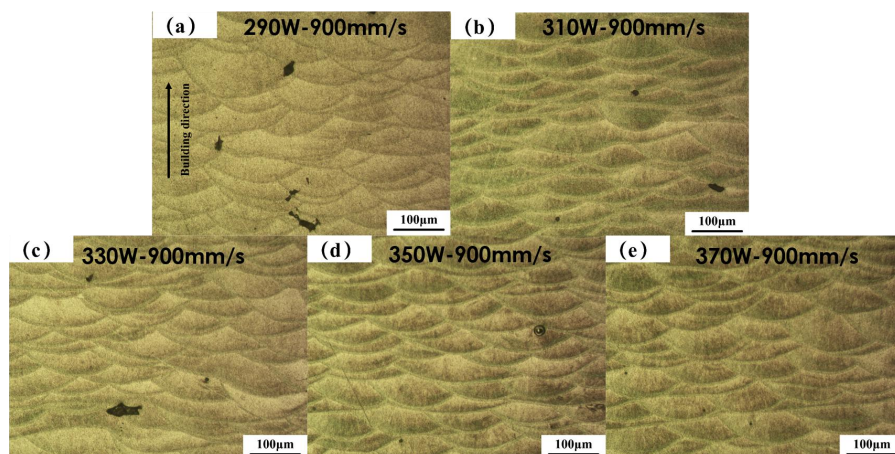


图 4-3 不同激光功率下 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金成型方向 (X-Z) 的 OM 组织

4.2.2 水平方向微观形貌分析

激光扫描策略 (LSS) 是选区激光熔化打印过程中激光所走的路径, 路径的选择会影响打印合金的时间、成型缺陷、微观组织以及力学性能。不同的扫描路径, 会导致熔化区域具有不同的热历史, 会导致晶粒生长方向变化。

图 4-4 给出了在相同激光功率, 不同扫描速度下的 Al-Ce-Ca-Mn 合金底面 (X-Y) 方向腐蚀的一个微观组织图, 可以清晰的看到一道道熔池相互交叉的形貌。上一层的熔池与下一层的熔池之间的角度接近 67° 。在不同扫描速度下, 熔道的宽度也不同。扫描速度越低, 激光停留时间越长, 这会导致热量往周围扩散的距离更长, 从而使熔池的宽度有所增加。

经研究发现, 67° 转角打印是最适合选区激光熔化铝合金打印的策略, 打破了晶粒原本的柱状生长外延长大, 有利于产生细小等轴晶粒, 有效防止晶体的取向分布状态偏离随机分布, 避免晶体织构的产生, 进而影响合金的性能。Jithin James Marattukalam^[64]等人研究表明, 层与层之间的 67° 转角会使成型合金内部产生纤维纹理, 进而影响合金的力学性能。

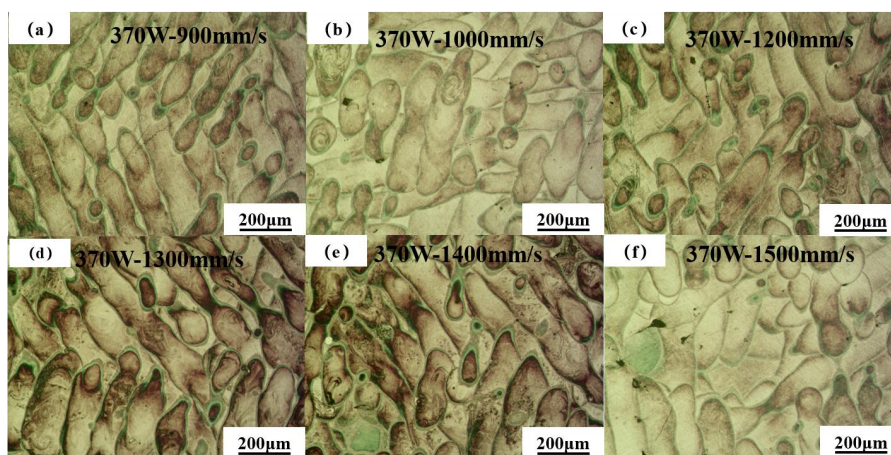


图 4-4 不同扫描速度下 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金成型方向 (X-Y) 的 OM 组织

4.2.3 合金内部晶粒生长形貌

通过图 4-5 二次电子模式以及背散射电子模式下观察选区激光熔化成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的微观形貌，可以发现合金成形方向 (X-Z) 由一层一层的熔池堆积而成。而且通过图 4-5 (a-c)，二次电子模式下不同倍数下的微观形貌图，可以发现，熔池边界和熔池内部的晶粒类型和大小不同。这是由于熔池各部分不同的加热-凝固过程，导致了柱状晶区和细晶区的双峰结构。熔池边界处合金液体先进行凝固，冷却速度极快，导致晶粒来不及长大形成细晶区。熔池边界和熔池内部存在着较大的温度梯度，致使柱状晶由熔池边界向熔池中心生长。图 4-5 (d-e) 在背散射模式下观察到的熔池组织，不同的温度环境也会产生不同的组织，可以观察到熔池边界处存在着很多细小的第二相，通过结合 XRD 图谱分析，熔池边界处应是 α -Al/ $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织。

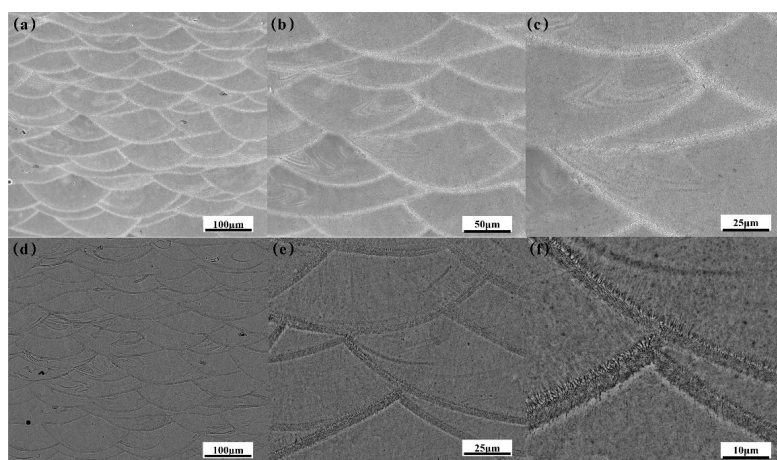


图 4-5 370 W-1300 mm/s 参数下 SLM 成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金 SEM

4.2.4 打印态合金相结构及其分布

选区激光熔化工艺过程中，因其较高的冷却速度 10^6 K/s，熔池迅速凝固。因此较高的温度梯度导致了细晶区和柱状晶区的产生。图 4-6 (a) 为合金内部的柱状晶区，由熔池边缘向着温度梯度较高的熔池中心生长，图 4-6 (b) 为细晶区，熔池边缘的高冷却速度，导致晶粒无法长大而形成。选区激光熔化是逐层打印的过程，在下一层打印的过程中可能会对上一层已经熔化的区域进行重新加热-冷却，这也会对晶粒的生长有着一定的影响。同时发现，在晶粒内部存在许多灰色的颗粒状的析出相，如图中黄色箭头标示，和许多红色箭头标示的条状的析出相。为了对析出相进行进一步分析，继续对合金进行了 EDX 面扫分析。

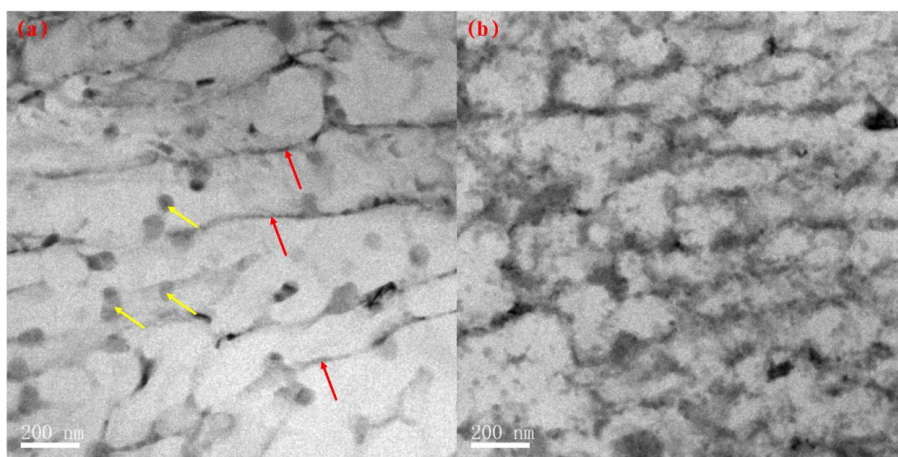


图 4-6 打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 TEM 亮场图 (a) 柱状晶区 (b) 细晶区

图 4-7 和图 4-8 为选区激光熔化成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的高角度环形暗场图片 (HAADF) 以及合金主要组成元素 (Al、Ce、Ca、Mn) 的 EDX 能谱图。通过观察，合金内部长条状的析出相主要组成元素为 Ce 元素和 Ca 元素，而颗粒状的析出相的主要组成元素为 Mn 元素，同时，Ce、Mn 均匀的固溶在 Al 基体中，合金元素在 α -Al 中的超大固溶体可以大大提高合金的屈服强度，Ce、Mn 原子固溶到 Al 基体中，会导致产生局部应变场，与位错相互作用，并阻碍晶格运动。析出的富 Mn 颗粒的尺寸在 80nm 左右，这种亚微米级别的析出相不仅可以阻碍位错运动，提高合金的力学性能，而且尺寸较小，并不会对合金的塑性造成很大影响，既可以提高力学性能，同时又减小对塑性的影响。

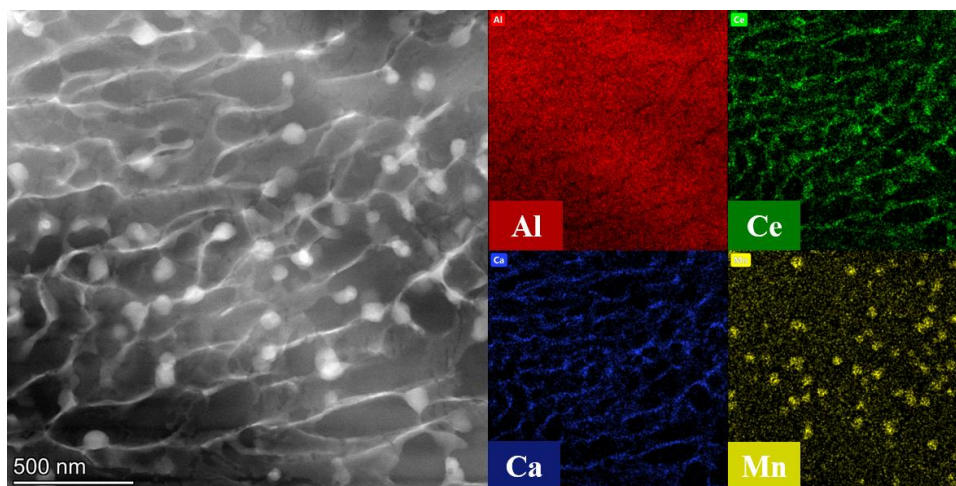


图 4-7 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 HAADF 图像以及主要组成元素 Al、Ce、Ca、Mn 的元素分布

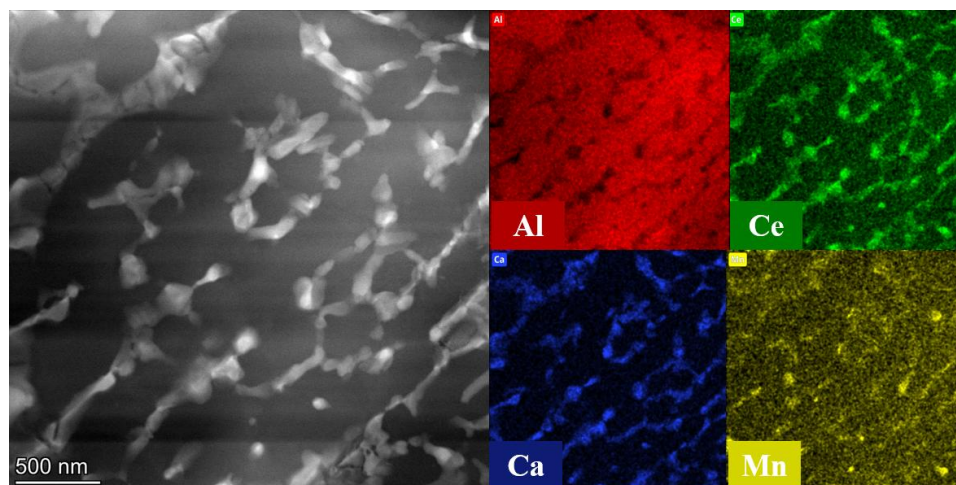


图 4-8 SLM 成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 HAADF 图像以及主要组成元素 Al、Ce、Ca、Mn 的元素分布

采用高分辨透射电子显微镜对选区激光熔化成形的 Al-Ce-Ca-Mn 合金内部析出相进行分析。通过能谱发现，合金内部主要存在两种析出相，一种是富 Ce、Ca 的条带状析出相，另一种是富 Mn 的颗粒状析出相。通过对析出相进行拍摄高分辨图片，如图 4-9 (a-b) 所示，通过对 Al 基体和富 Ce、Ca 的条带析出相进行傅里叶变换得到其斑点，然后通过测量其晶面间距以及晶面夹角，对比数据库中标准 PDF 卡片，得出富 Ce、Ca 相为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相，其与 $\alpha\text{-Al}$ 形成 $\alpha\text{-Al}/\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织。而 Ca 在析出相中主要起到置换 Ce 原子的作用，从而形成 $\text{Al}_{11}(\text{Ce,Ca})_3$ 复合型金属间化合物，提高了共晶的体积分数，从而导致 Al-Ce-Ca-Mn 合金的力学性能上升。

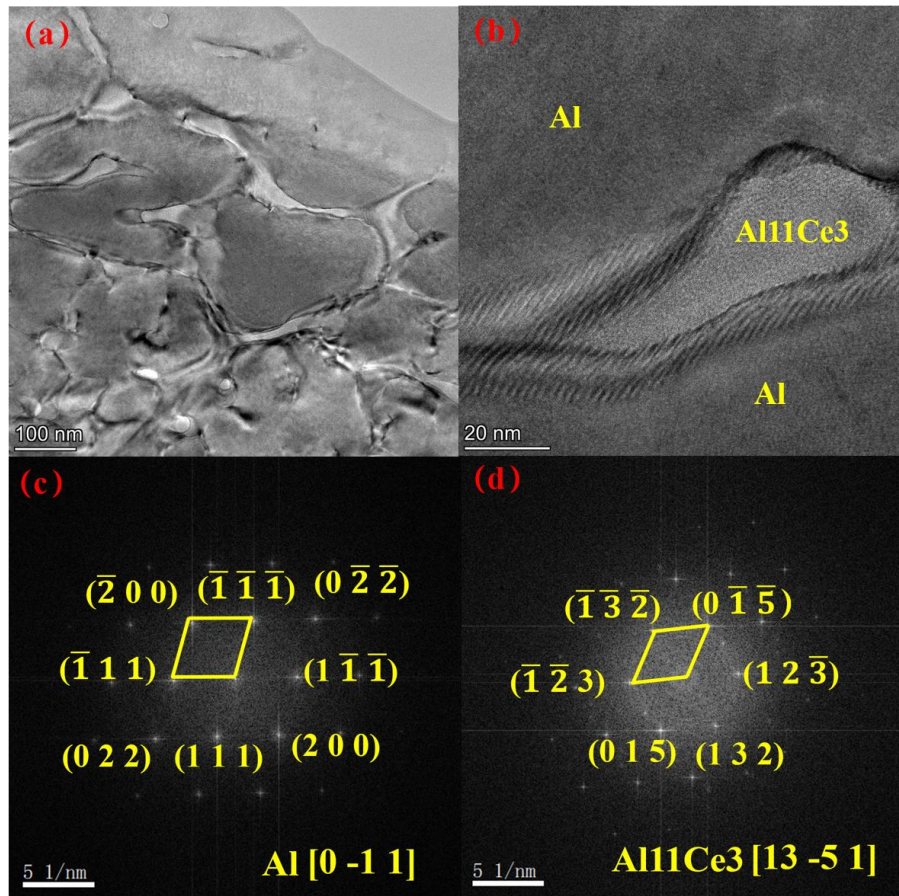


图 4-9 (a) Al-Ce-Ca-Mn 合金的 HRTEM 图以及 (b) 富 Ce、Ca 相与 Al 基体相边界处的 HRTEM (c) Al 基体傅里叶变换斑点 (d) Al₁₁Ce₃ 相的傅里叶变换斑点

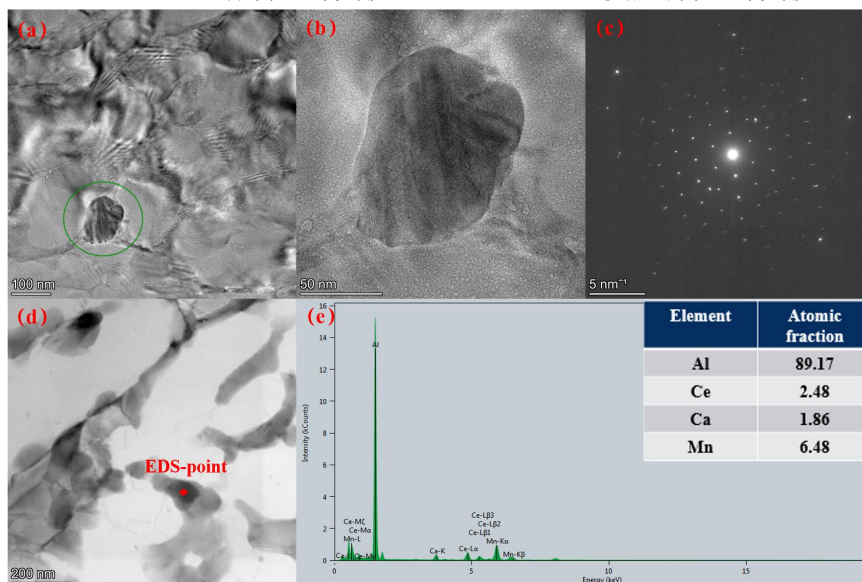


图 4-10 Al-Ce-Ca-Mn 合金 (a) BF (b) HRTEM (c) SAED (d-e) Al、Ce、Ca、Mn 元素含量

图 4-10 (a-b) 为颗粒析出相的高分辨图片，对其进行选区衍射，得到其斑点图 4-10 (c)。因衍射斑点无法与数据库中相进行匹配，故为了进一步确认富 Mn 相的种类，对富 Mn 颗粒进行点扫分析，如图 4-10 (d-e)，得出各元素的原

子百分比，判断其为新型析出相 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 相。 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 相是一种亚稳相，这是因为快速冷却的过程中，会产生较大的过冷度，而过冷度有利于亚稳相成核，不利于稳定相成核，故合金内部会析出很多亚稳相。

Yang Y^[65]等人经过研究发现，选区激光熔化成形的 $\text{Al}_{10}\text{Ce}_8\text{Mn}$ 合金组织中三元富 Mn 相为 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ ，在快速凝固过程中，热力学驱动力和界面能的共同作用有利于亚稳相 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 在过冷液体中成核。

4.3 铸态合金微观组织研究

4.3.1 铸态合金的微观组织

图 4-11 为铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 SEM 组织图以及背散射模式下(BSE)组织图。SEM 模式下可以观察到大量的较大的胞状结构以及棒状的共晶结构。铸造的凝固过程为平衡凝固，冷却速度较为缓慢。且 Al_3Ce 合金属于亚共晶合金，根据图 1-1Al-Ce 合金二元相图判断，该成分合金在铸造过程中，首先发生共析反应 $L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al} + L_2$ ，随着凝固进行，温度缓慢降低，当温度降低到共晶反应温度时，发生共晶反应 $L_2 \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ，最终稳定结构为初生 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\alpha\text{-Al}/\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织，与图 4-6 观察得到结果一致。

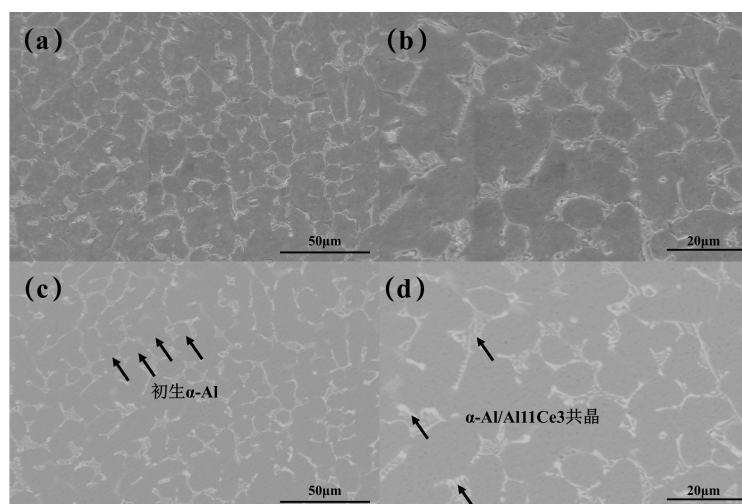


图 4-11 铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金 (a-b)SEM (c-d)BSE

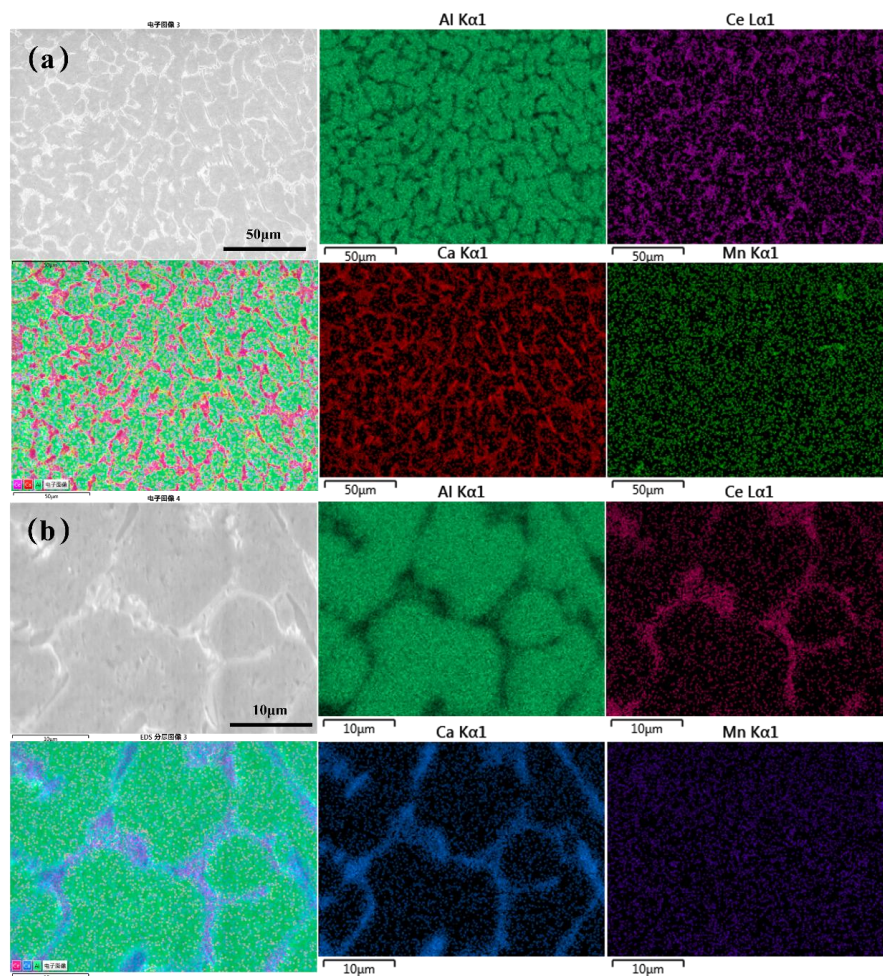


图 4-12 铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 EDX 能谱

图 4-12 为铸造合金在扫描电子显微镜背散射模式下不同倍数的微观组织以及能谱分析。可以观察到许多较大尺寸的初生 α -Al 相以及 α -Al 相周围的富 Ce、Ca 相，Ce 元素富集区域与 Ca 元素富集区域几乎重合，判断 Ca 通过置换 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 中的 Ce 元素形成 $\text{Al}_{11}(\text{Ce},\text{Ca})_3$ 复合型金属间化合物。同时未观察 Mn 元素富集，Ce、Ca 和 Mn 元素均匀的固溶到铝基体中，起到固溶强化的作用。

4.3.2 铸态合金的相结构及其分布

通过在透射电子显微镜下观察铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金，通过图 4-13 (a-b-c) 暗场 (DF)、明场 (BF) 以及 mapping 元素分布，可以发现在 Al 基体的表面形成了许多富 Ce 和 Ca 的析出相，Mn 元素均匀的固溶在 Al 基体内，形成固溶体。富 Ce、Ca 的析出相有两种形态，一种是粗长块状，一种是球状相。为球状相初生 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相，而粗长块状是共晶 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相^[66]。这一元素分布与图 4-12 能谱一致。图 4-13 (d) 是富 Ce、Ca 析出相和 Al 基体的 HRTEM 高分辨图片，发现两

相不存在任何的位向关系。通过图 4-13 (e-f) 选取衍射斑点以及面扫元素分布, 通过一系列晶面间距和晶面角度等计算, 判断出富 Ce、Ca 相为 $\text{Al}_{11}(\text{Ce,Ca})_3$ 相, 其中 Ca 元素仅仅起到置换 Ce 的作用, 并没有单独成相。这与 Al-Ce 二元相图, 以及其他 Al-Ce 相关研究结果相同。

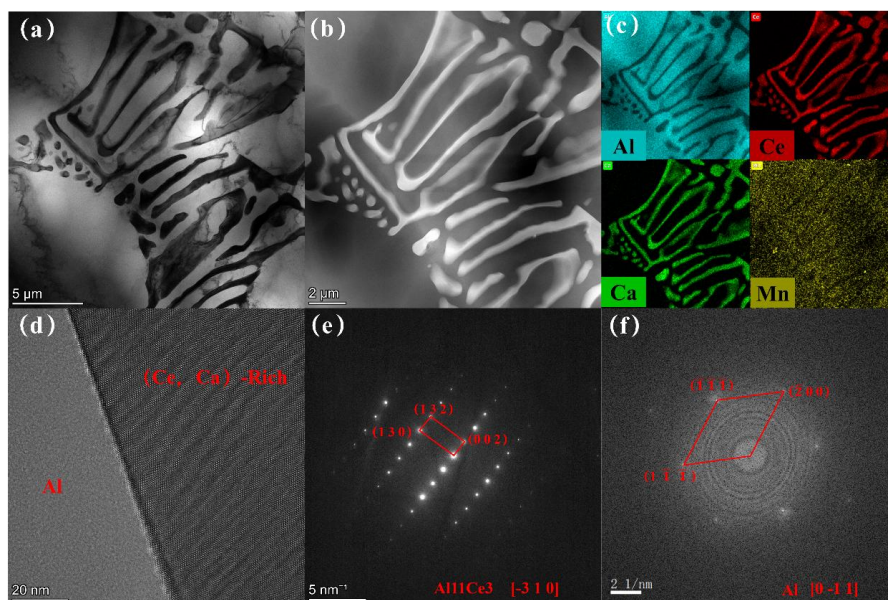


图 4-13 (a)DF(b-c)BF 图片以及面扫能谱(d)富 Ce 和 Ca 析出相和 Al 基体边界处 HRTEM (e-f) $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 Al 基体的 SAED

通过对比图 4-8 铸态合金和图 4-13 打印态合金的微观形貌图, 可以观察到打印态的 Al-Ce-Ca-Mn 合金的析出相尺寸大大减小, 铸造 Al-Ce-Ca-Mn 的条带状 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶的长度大约在 $10\text{ }\mu\text{m}$, 宽度大约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 而选区激光熔化打印的 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶相的尺寸长度大约在 400nm , 宽度仅仅只有几十纳米, 而且选区激光熔化打印 Al-Ce-Ca-Mn 合金的富 Mn 颗粒状析出相 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 的直径大约只有 80nm 。这说明选区激光熔化技术较高的冷却速度有利于减小析出相的尺寸, 从而提高合金的力学性能, 减少析出相对合金塑性的影响。

4.4 铸态和打印态合金晶粒尺寸和晶粒生长取向

图 4-14 为铸造成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金和选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金反极图 (IPF)、极图和晶粒尺寸。通过图 4-14 (c) 可以观察到, 由于选区激光熔化工艺非平衡凝固的特点, 冷却速度较快, 导致熔池边界处晶粒不能及时长大而形成细小的等轴晶, 又因熔池边界处和熔池中心具有较高的温度梯度, 故晶

粒生长取向朝着温度梯度高的熔池中心生长，形成柱状晶。通过反极图（IPF）可以观察到微观组织由熔池边界处的细晶区（FG）和熔池内部的扇形柱状晶区（CG）交替组成，熔池边界和熔池内部不同的加热-凝固过程，造成了这种结构分布的产生。晶粒主要生长方向为 $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 和 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 晶向，没有产生明显的晶体织构。铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金大角度晶界（大于 10° ）占比为 71.2%，小角度晶界占比 28.8%。选区激光熔化成形试样内部以大角度晶界为主，约占 85.1%，小角度晶界仅占 14.9%。

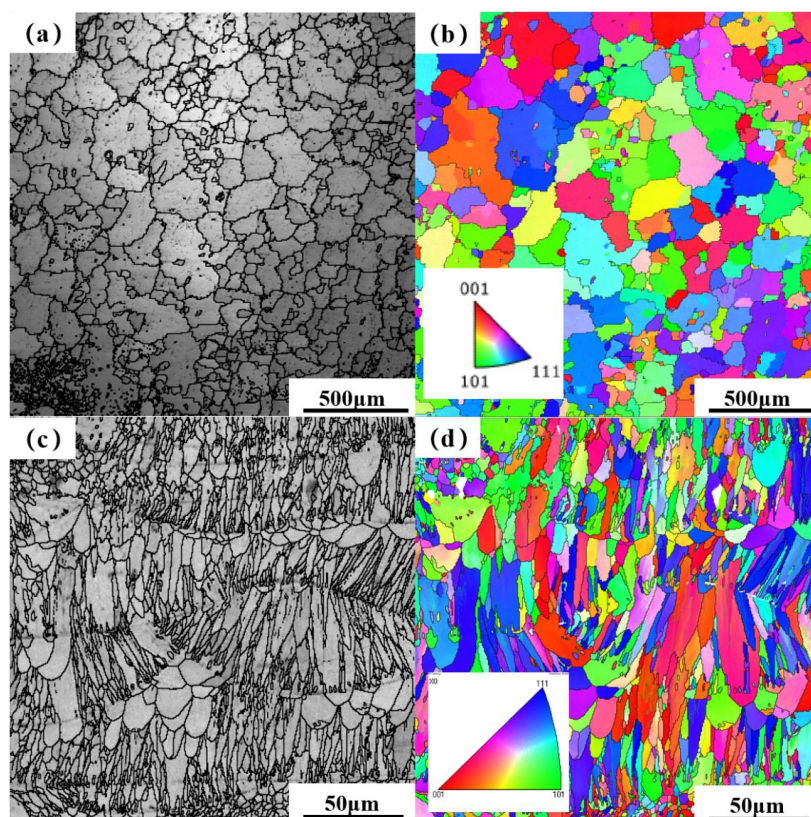


图 4-14 EBSD (a) 铸态合金 (b) SLM 合金

图 4-15 为铸造和打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的反极图。选区激光熔化制造铝合金的组织形成机制主要取决于构建方向。SLM 合金中组织的形成机制主要取决于易生长方向、构筑方向和择优取向之间的关系。打印态合金和铸态合金反极图中的纹理在 $(1\ 1\ 1)$ 处显示出最大极密度强度 3.44，说明选区激光熔化 67° 转角层层叠加的成型工艺，并未产生晶体织构。

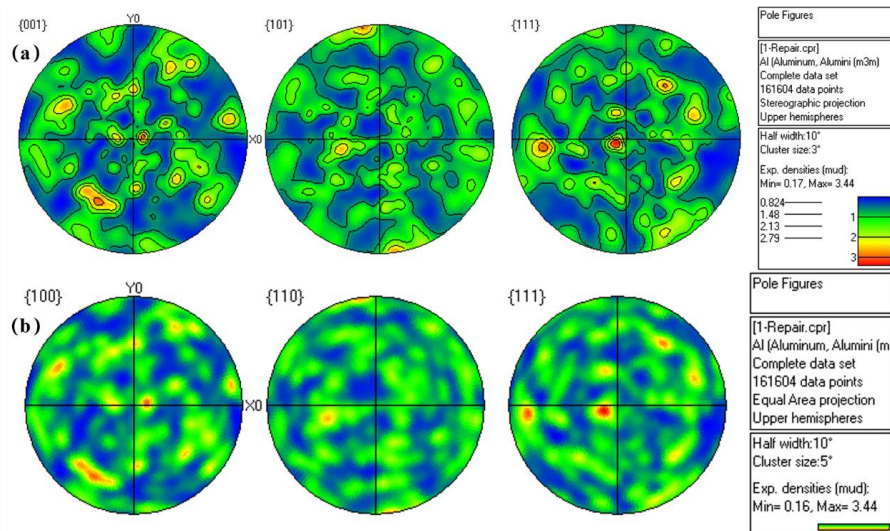


图 4-15 铸造和打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金反极图 (a) 铸造 (b) 打印态

图 4-16 为铸造和打印态合金晶粒尺寸柱状图，发现铸造的 Al-Ce-Ca-Mn 合金平均晶粒尺寸约为 $100.17 \mu\text{m}$ ，打印态的 Al-Ce-Ca-Mn 合金平均晶粒尺寸约为 $12.2 \mu\text{m}$ 。这是因为不同的冷却速度造成的，铸造成型过程中温度缓慢降低，晶粒有足够的时间进行形核-长大过程。而打印成型的过程中，温度降低速度可以达到 10^7K/s ，晶粒没有足够的时间进行形核-生长，快速凝固过程会生成细小的晶粒，提高细晶强化的作用。

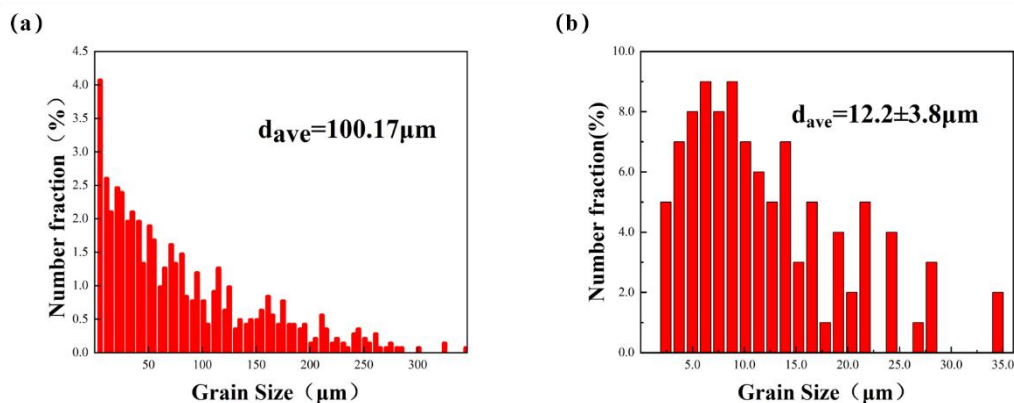


图 4-16 铸造和打印态晶粒尺寸 (a) 铸造 (b) 打印态

4.5 本章小结

本章主要对不同工艺参数成形的试样和铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金的显微组织、晶粒尺寸、析出相的分布以及取向进行了研究。

(1) 选区激光熔化一层一层进行扫描的特性，可以观察到熔池与熔池之间的叠加。熔池呈现类半圆形，层层叠加形成“鱼鳞状”形貌，工艺参数的不同会

导致熔池的宽度和高度有所不同，在熔池与熔池之间的交界处，可以观察到少量的孔隙缺陷。

(2) 铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金中强化相为粗大的初生 α -Al 相和 α -Al/Al₁₁Ce₃ 共晶析出相。选区激光熔化成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金内部强化相为片层状的 α -Al/Al₁₁Ce₃ 共晶和 Al₂₀Mn₂Ce 析出相。通过高分辨观察，Al₁₁Ce₃ 与 Al 基体呈现半共格关系，析出相 Al₂₀Mn₂Ce 与 Al 基体呈现非共格关系。打印态合金相较于铸态合金，其晶粒以及析出相尺寸大大减小，更有利于提高合金的力学性能。

(3) 选区激光熔化成形试样熔池边界处和熔池内部呈现不同的结构，熔池边界为细小的等轴晶，内部为朝向熔池中心生长的柱状晶，没有晶体织构的产生，晶粒主要生长方向为 $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ 、 $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 和 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 晶向。相较于铸态合金，打印态合金晶粒发生明显细化，晶粒尺寸平均为 $12.2 \pm 3.8\ \mu\text{m}$ 。选区激光熔化成形试样内部以大角度晶界为主，约占 85.1%，小角度晶界仅占 14.9%

第 5 章 Al-Ce-Ca-Mn 合金性能研究

选区激光熔化技术凝固过程属于非平衡凝固,其凝固速度相较于铸造技术极快,温度下降速度可以达到 10^6K/s , 有利于产生细小的等轴晶。而且 Al-Ce-Ca-Mn 合金具有较短的凝固区间,非常有利于选区激光熔化加工,较短的凝固区间使得在打印过程中不易产生热裂纹等开裂行为。本章主要研究不同工艺参数的 Al-Ce-Ca-Mn 合金的导电率、力学性能以及摩擦磨损性能测试以及分析在不同温度环境下其断裂机制。

5.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金的电导率

图 5-1 为合金致密度对电导率的影响,可以发现打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的导电率在 15.8%IACS-16.2%IACS 区间内(IACS 国际退火铜标准)。通过 Matthiessen 理论,金属的剩余电导率,金属的总电阻包括金属的基本电阻和溶质(杂质)电阻,公式 5-1 表示为:

$$\rho = \rho(T) + \rho' \quad (5-1)$$

式中: $\rho(T)$ 是与温度有关的电阻率; ρ' 是与杂质浓度、点缺陷、位错有关的电阻率。因为本实验实在室温下进行, $\rho(T)$ 的变化可以忽略不计,影响合金导电率的主要因素为 ρ' 。打印态合金在由液态向固态快速转变的过程中,铝基体内会产生大量的位错和空位,从而导致合金的导电率的变化,并且不同的打印参数会导致数量和大小不一的孔隙,如图 3-5、3-6、3-7、3-8 和 3-9。这些孔隙会影响着自由电子的运动,从而降低合金的导电率。

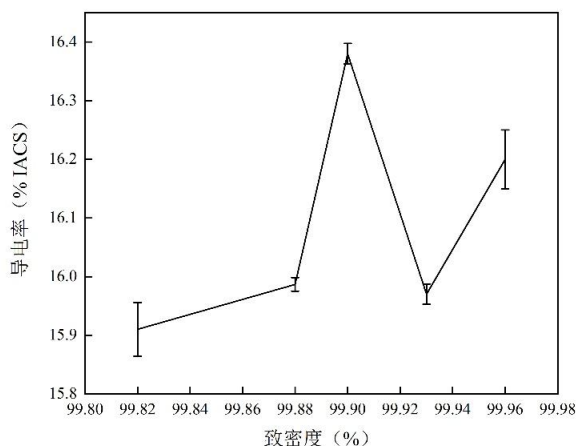


图 5-1 合金致密度对电导率的影响

5.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金的显微硬度

选区激光熔化 Al-Ce-Ca-Mn 合金显微硬度随着单一影响因素（扫描速度或激光功率）的变化规律如图 5-2 所示，打印态 Al-Ce-Ca-Mn 整体合金显微硬度在 95-110HV_{0.2} 区间内。在选区激光熔化工艺，Al-Ce 合金的显微硬度与晶粒尺寸大小有关。根据 Hall-Petch 公式 5-2，

$$HV_{0.2} = H_0 + K_H d^{-1/2} \quad (5-2)$$

式中，HV_{0.2} 为合金的显微硬度，H₀ 为合金材料常数，K_H 为合金的 Hall-Petch 常数，d 为合金晶粒尺寸。Al-Ce 合金经过激光快速冷却后，H₀ 和 K_H 不变，熔池区域内的微观组织晶粒得到细化，晶粒尺寸 d 减小，增加了 Al-Ce 合金表面的强度，提高了合金的显微硬度，故打印态合金的显微硬度远高于铸态合金的显微硬度。

如图 5-2 所示，在 370 W 的激光功率下，显微硬度随着速度增加呈现增大-减小-增大的趋势，扫描速度越快，熔化的液态金属冷却速度越快，晶粒尺寸越小，导致显微硬度增大，但是较快的扫描速度，也会导致未熔合缺陷、气孔和球化等缺陷，从而降低显微硬度。

在图 5-3 中，可以观察到当扫描速度不变时，显微硬度随着激光功率的增加呈现减小-增大-减小的趋势。当激光功率为 350 W 时，显微硬度达到最高 107.06±2.37 HV_{0.2}，激光功率过大或者过低都会影响合金的显微硬度，激光功率过大会导致冷却

速度加快，细化晶粒，但是随之会产生很多缺陷，而激光功率过小，冷却速度变慢，晶粒尺寸增大，导致显微硬度下降。

除此之外，对铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金进行 5 次测量，显微硬度分别为 50.2HV_{0.2}、49.7HV_{0.2}、51.3HV_{0.2}、48.7HV_{0.2} 和 52.2HV_{0.2}，标准差为 50.42±1.36HV_{0.2}。可以发现，铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金的显微硬度低于打印态合金，这可能与铸造合金晶粒尺寸较大有关，通过图 4-6 可以观察到，铸造合金晶粒尺寸约是打印态合金晶粒尺寸的 8 倍。Czerwinski F 等人^[67]研究发现，在低载荷 200 g 的强度下，Al₁₁Ce₃ 的硬度约为 350HV_{0.2}，而 Al 的硬度测量约为 30-35HV_{0.2}，说明 Al₁₁Ce₃ 相的体积分数对显微硬度也有一定的影响。

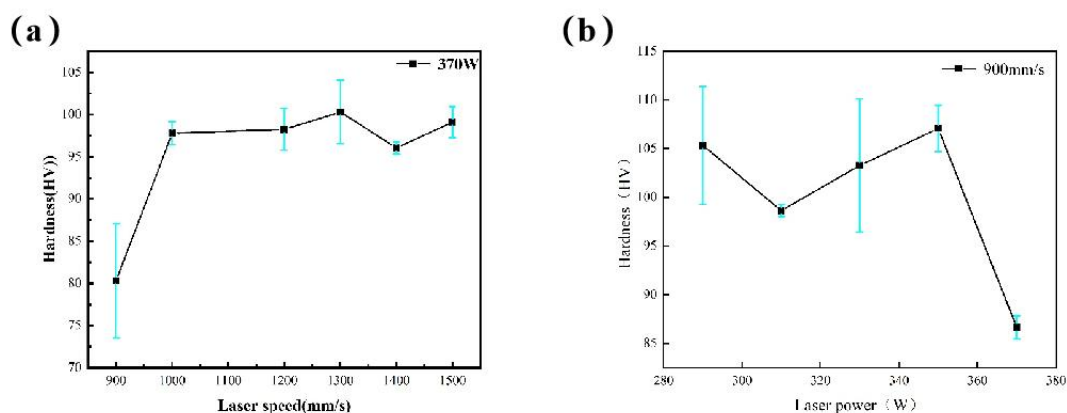


图 5-2 Al-Ce-Ca-Mn 合金显微硬度变化趋势 (a)不同扫描速度(b) 不同激光功率

5.3 Al-Ce-Ca-Mn 合金的摩擦磨损

5.3.1 铸造和打印态合金摩擦磨损性能测试

图 5-3 为铸造和打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的摩擦系数-时间的图谱。实验过程中，对 Al-Ce-Ca-Mn 合金施加 500N 的载荷，摩擦副材料为 Si₃N₄，摩擦半径为 3 mm。在摩擦的初始阶段，铸造和打印态合金的摩擦系数都发生急剧上升，铸造合金最高时达到 1.5，随着摩擦过程缓慢进行，摩擦系数下降，摩擦系数趋于稳定。在稳定阶段，铸造合金的摩擦系数波动范围比选区激光熔合金摩擦系数波动要大，这可能是由于铸造合金内的组织分布不均匀，导致摩擦过程中，稳定性没有打印态合金的稳定性高。在稳定阶段，铸造合金的摩擦系数在 0.4-0.6 范围内波动，打印合金的摩

擦系数在 0.4-0.5 范围内波动。表明选区激光熔化成型 Al-Ce-Ca-Mn 合金的耐磨性略优于铸造合金。

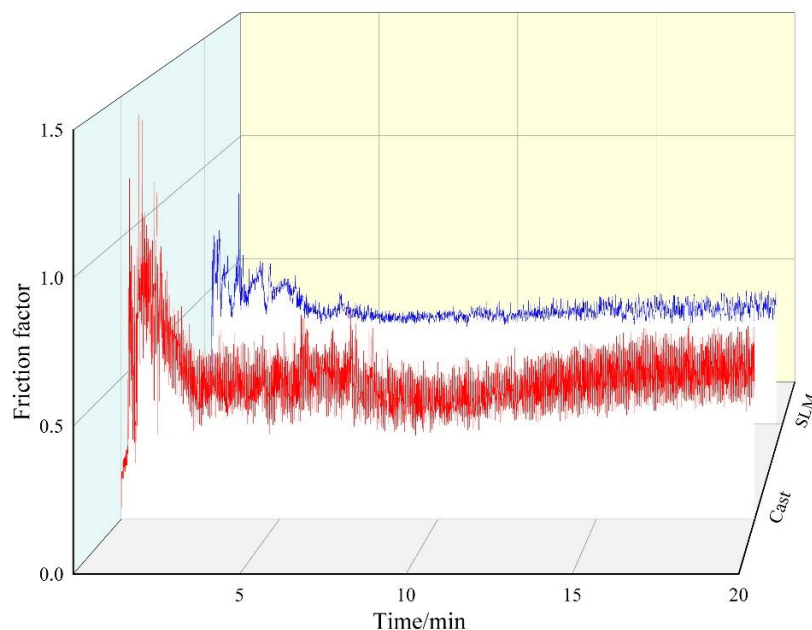


图 5-3 铸造和 SLM Al-Ce-Ca-Mn 合金的摩擦磨损性能

5.3.2 铸造和打印态合金摩擦磨损组织分析

图 5-4 为铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金的摩擦磨损形貌。通过图 5-4 (a-b) 可以观察到铸造合金摩擦磨损痕迹较为明显，磨损表面存在鳞片状的表层。这是因为铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金内部分布着块状的初生 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相^[68,69]，如图 4-13。 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相与基体连接不紧密，在外在载荷的作用下，容易脱离基体，使磨损量增加。同时通过能谱发现，摩擦路径上 O 元素富集，在摩擦磨损过程中，摩擦表面会与周围介质起作用。氧化膜被压碎或前切后，裸露的金属表面迅速与氧气起化学反应，形成新的氧化膜。氧化膜和基体金属的结合力较弱，容易被压碎或剪切。图 5-5 为打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的摩擦磨损形貌。打印态合金的磨损痕迹较轻，磨损表面有轻微的刮擦现象。选区激光熔化快速冷却的特性，促使晶粒细化，导致摩擦磨损稳定性和耐磨性提高，如图 4-14。

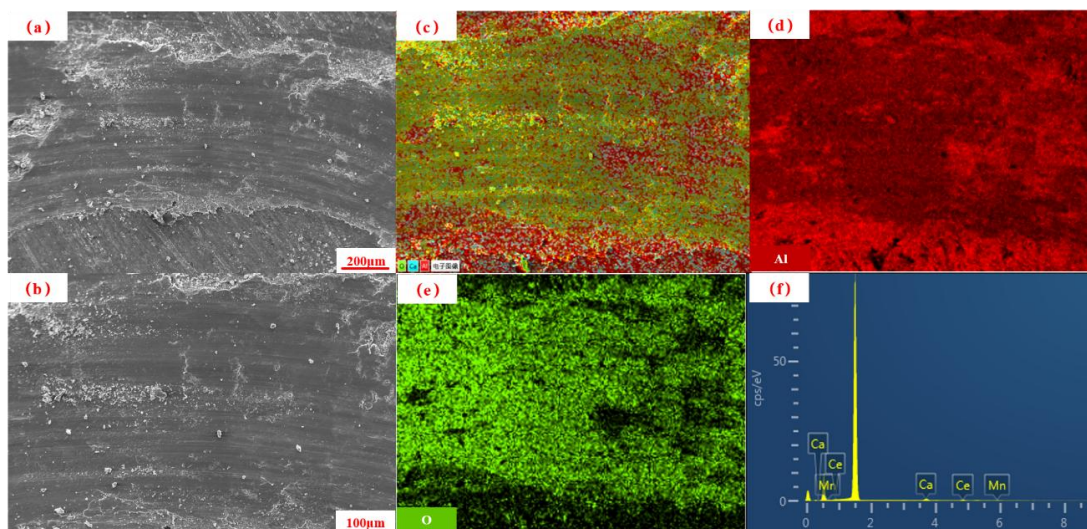


图 5-4 铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金摩擦磨损 (a-b) SEM 图 (c-f) 能谱测试

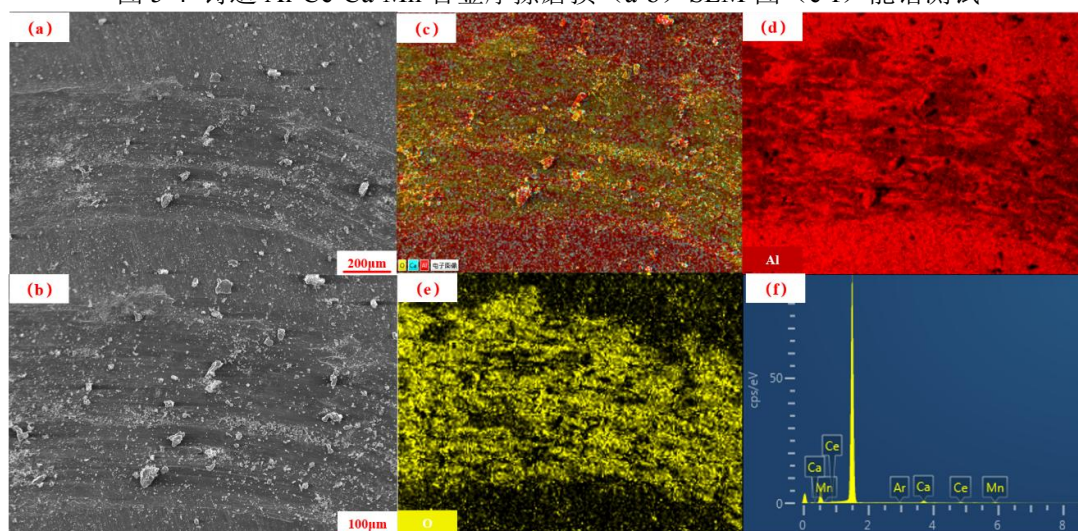


图 5-5 SLM Al-Ce-Ca-Mn 合金摩擦磨损 (a-b) SEM 图 (c-f) 能谱测试

5.4 Al-Ce-Ca-Mn 合金的拉伸性能

5.4.1 Al-Ce-Ca-Mn 合金的室温拉伸性能

图 5-6 (a) 为室温条件下 Al-Ce-Ca-Mn 合金的拉伸曲线，打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的 YS、UTS 和延伸率分别为 $321.12 \pm 14.89 \text{ MPa}$ 、 $428.57 \pm 7.78 \text{ MPa}$ 和 $10.96 \pm 2.25\%$ ，同时发现在加工硬化阶段后，发生了严重的颈缩现象。通过图 5-6 (b) 可以观察到 Al-Ce-Ca-Mn 合金的屈服强度和塑性相较于其他 Al-Ce 合金有较大的提升。很好的解决了常温条件下 Al-Ce 合金强度塑性不匹配的问题。强度和塑性提高是多

方面因素共同作用的结果,非平衡凝固导致的晶粒尺寸减小提高了晶界强化的作用,Mn、Ce 元素的固溶作用,导致局部的晶格应变,阻碍位错运动,同时析出的 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$,也对位错的运动有着阻碍作用。细晶强化、固溶强化和弥散强化的共同作用,明显提高了选区激光熔化成形合金的综合力学性能。

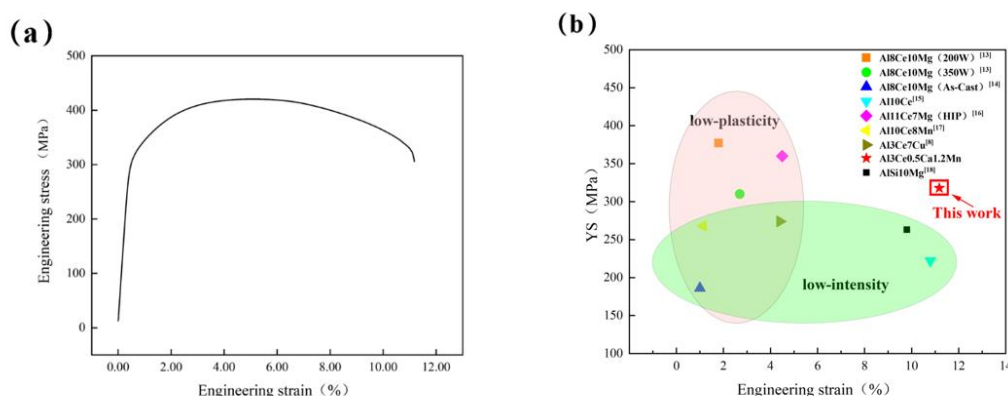


图 5-6 (a) 室温拉伸曲线 (b) Al-Ce-Ca-Mn 合金性能与其他研究 Al-Ce 合金性能对比

5.4.2 Al-Ce-Ca-Mn 合金的高温拉伸性能

在高温环境下,强度下降是所以铝合金存在的一大问题。目前,研究主要集中在如何减小高温下强度的损失。Al-Ce 合金相较于其他铝合金,在高温环境下强度损失较小。Ce 在铝合金中形成的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3/\alpha\text{-Al}$ 共晶组织与其他过度金属元素相比,如 Sc、Zr 等, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的热稳定性和抗粗化能力较高。在一些加入 Sc、Zr 元素的合金内,会生产 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 共格析出相,但是在超过 300°C 之后, $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 会变得不稳定,尺寸也会变大,导致性能降低^[70]。这是因为 Ce 在 Al 中的低溶解度和低扩散率,在 Al-Ce 合金共晶反应温度 (640°C) 附近, Ce 在 Al 中的溶解度低于 0.005 wt%,而 Sc 在 Al 中的溶解度为 0.2 wt%,比 Ce 高出了 2 个数量级^[71]。而且在 500°C 左右, Ce 的扩散系数比 Al 中其他合金元素小几个数量级,仅仅只有 $5.9 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$ 。所以 Ce 在 Al 中的低溶解度和低扩散率,可以有效防止 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相在高温下的粗化,保证了 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相的热稳定性^[72]。

为了验证打印成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的高温力学性能,通过在 250°C 、 300°C 和 350°C 环境下,对打印成形合金进行拉伸测试。测试结果如图 5-7 和表 5-1 所示,在常温下屈服强度 (YS)、抗拉强度 (UTS) 和延伸率 ($\epsilon_{0.2}$) 分别为 $321.12 \pm 14.89 \text{ MPa}$ 、

$428.57 \pm 7.78 \text{ MPa}$ 和 $10.96 \pm 2.25\%$ 。随着环境温度的升高，屈服强度从 $321.12 \pm 14.89 \text{ MPa}$ 逐渐降低到 153.90 MPa ，抗拉强度也从 $428.57 \pm 7.78 \text{ MPa}$ 逐渐降低到 $160.69 \pm 22.17 \text{ MPa}$ ，温度越高，强度损失就越大，但在高温下合金延伸率相较于常温下提升了 153.02% 。

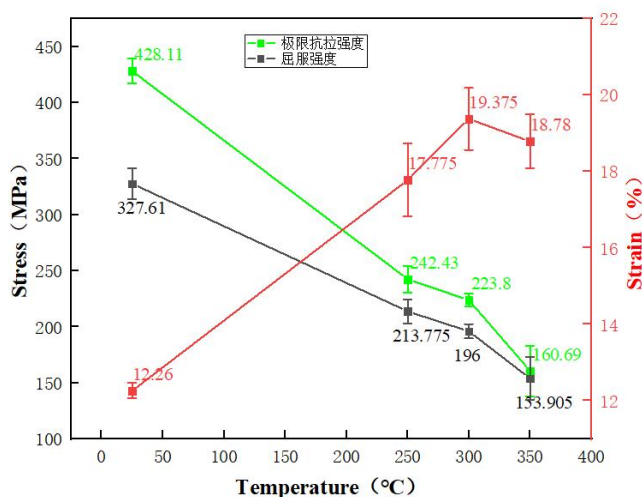


图 5-7 不同温度条件下合金力学性能

表 5-1 不同温度条件下合金力学性能

温度/°C	YS (MPa)	UTS (MPa)	$\varepsilon(\%)$
Cast 常温	75.88 ± 22.26	124.92 ± 9.59	3.19 ± 0.58
SLM 常温	321.12 ± 14.89	428.57 ± 7.78	10.96 ± 2.25
SLM 250°C	213.76 ± 10.87	242.43 ± 11.86	16.77 ± 2.36
SLM 300°C	195.85 ± 6.57	223.81 ± 5.65	16.72 ± 4.56
SLM 350°C	153.90 ± 19.38	160.69 ± 22.17	16.78 ± 3.53

5.5 Al-Ce-Ca-Mn 合金断裂机制

图 5-8 中显示了常温、250°C、300°C 和 350°C 环境下拉伸断口的形貌。断口形貌中没有观察到解理面，而且断面具有不均匀分布的韧窝，其中在 25°C 环境下的断口韧窝相对较少，在 350°C 环境下的断口，韧窝数量大量增加，大韧窝中包含着小韧窝。韧窝是金属韧性断裂的主要微观特征，材料在微区范围内塑性变形产生的显微空洞，经形核、长大、聚集最后相互连接而导致断裂后，在断口表面上所留下的痕迹。而且断面存在许多凹坑，凹坑内有许多小颗粒，有可能是析出的第二相。在拉伸样品表面观察到明显的颈缩现象，说明在断裂前发生了大量的塑性变形。

密集的韧窝可以增加断裂面的面积，在断裂过程中吸收更多的形变能，延缓了合金断裂的过程，提高了塑性。同时选区激光熔化快速冷却会使晶粒变的细小，进而提高了晶界强化的作用，提高了抗拉强度。根据 Orowan 强化机制，铝合金的强度主要归因于位错和析出相的作用。选区激光熔化成型的 Al-Ce-Ca-Mn 合金中析出的 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 相是不可变形粒子，提高了位错滑移的晶界迁移的阻力^[73,74]。

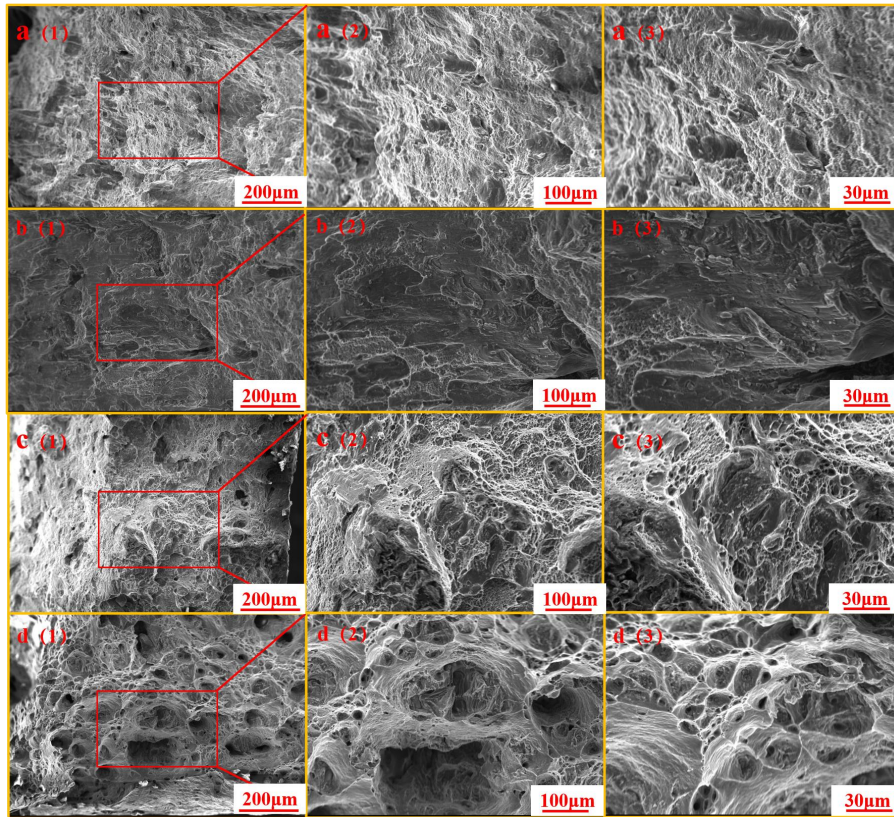


图 5-8 不同温度环境下拉伸断口形貌图 (a) 25°C (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C

5.6 Al-Ce-Ca-Mn 合金强化机理研究

Al-Ce-Ca 合金中加入 Mn 之后，力学性能得到极大的提升，这种高屈服应力可以用强化机制来描述。根据前文的组织分析和断裂机制分析，由于难以将所有强化机制汇总在一个方程中，因此本实验主要强化机制为晶界、位错和第二相颗粒强化机制的简单线性叠加。

5.6.1 固溶强化

Mn 元素在固溶体中的最大溶解度为 1.82%，由于增材制造快速凝固的特点，通过图 5-4EDX 能谱发现。Mn 元素均匀分布在铝基体中，形成铝固溶体，引起局部晶格应变，阻碍位错运动，提高了力学性能。根据固溶强化计算公式 5-3：

$$\delta y = \frac{3.1\varepsilon G c^{\frac{1}{2}}}{700} \quad (5-3)$$

其中 $\varepsilon = 0.38$ 为实验常数，Al 基体的剪切模量 $G = 25.4 \text{ GPa}$ ， c 为 Al 基体中的溶质浓度(at.%)。

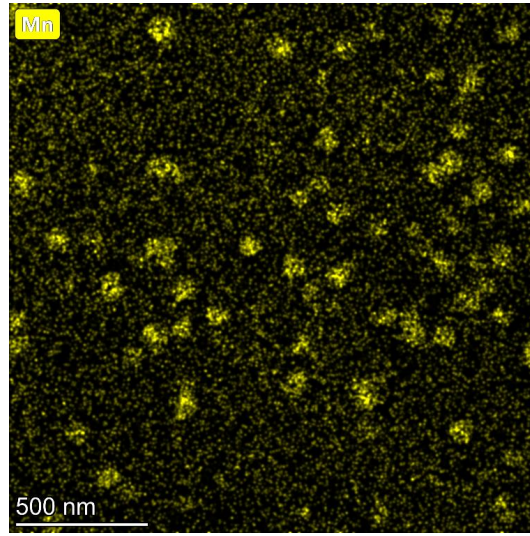


图 5-9 Mn 元素在 Al-Ce-Ca-Mn 合金中的分布

5.6.2 细晶强化

打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金的晶粒明显比铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金晶粒组织更加细小，这是导致选区激光熔化打印 Al-Ce-Ca-Mn 合金的力学性能优于铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金的原因之一。在多晶材料中，位错运动需要克服晶界对位错运动的阻力。晶粒越细小，晶界体积分数越大，抵抗位错的能力提高。晶界强化的屈服强度增量可以由 Hall-Petch 方程^[75-77]估算：

$$\Delta\sigma_{GB} = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (5-4)$$

公式 5-4 中， d 为平均晶粒直径， k 是晶界对强化的钉扎常数。减小晶粒尺寸会增加相邻晶粒中位错源活化的剪切应力，从而提高屈服强度。图 5-10 为 Al-Ce-Ca-Mn

合金的晶粒组织，从图中可以观察到熔池边界的细晶区和由熔池边界向熔池中心生长的柱状晶区。对于本实验打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金，其晶粒尺寸约为 $12.2\ \mu\text{m}$ ，而铸态合金的晶粒尺寸约为 $100.17\ \mu\text{m}$ ，故选区激光熔化工艺可以增强合金的细晶强化作用。

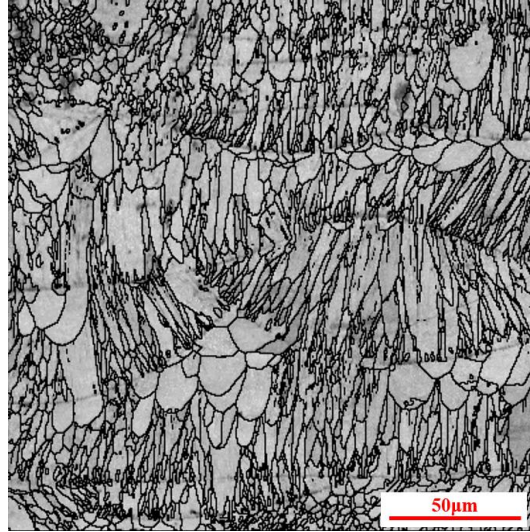


图 5-10 Al-Ce-Ca-Mn 合金建造方向反极图 (IPF)

5.6.3 第二相强化

第二相强化通常有两种机制，即位错切过机制和位错绕过机制。第二相粒子可以分为两种，一是不可变形粒子，二是可变形粒子，这两种粒子与位错的作用不同。

对于不可变形粒子，位错运动到与其相遇时，将会收到粒子的阻拦，使位错绕着它发生弯曲，随着外应力的增加，位错线在左右两边相遇，形成位错环。位错利用这种方式进行移动的阻力使非常大的。外加应力需要超过该状态的切应力：

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (5-5)$$

公式 5-5 中， G 为剪切模量， b 为伯氏矢量， λ 为粒子间距。由公式可见，不可变形粒子的强化作用与粒子间距 λ 成反比，粒子间距越小，强化作用越明显。

对于可变形粒子，位错切过粒子使之随同基体一起变形。这种情况下，强化作用主要与粒子本身的性质有关。位错移动过程中会使粒子产生新的表面，提高界面能；也会造成原子的错排，需要额外做功；还有可能会产生割阶，阻碍位错线的运动，从而提高合金的强度。

Al-Ce-Ca-Mn 合金内部的第二相 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 属于不可变形粒子。选区激光熔化打印 Al-Ce-Ca-Mn 合金晶粒边界处和晶粒内部存在直径约为 80 nm 的第二相颗粒。这些第二相粒子阻碍位错的滑移，从而提高合金的屈服强度，而且亚微米级的析出相并不会降低了试样的延伸率，根据 Orowan 公式 5-6^[78]：

$$\Delta\sigma_{\text{orowan}} = \frac{0.4MGb \ln \left(\frac{2\sqrt[3]{R}}{b} \right)}{\pi \sqrt{(1-\nu) \lambda}} \quad (5-6)$$

其中 $M = 3.06$ 为 Al 基体的平均取向因子， $G = 25.4 \text{ GPa}$ 为 Al 基体的剪切模量， $b = 0.286 \text{ nm}$ 为基体 Burgers 向量的大小， R 为析出相的平均半径， $\nu = 0.345$ 为 Al 的泊松比， λ 为析出相的边与边之间距离。

5.7 本章小结

在本章工作中，主要对选区激光熔化成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金和铸造成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的显微硬度、室温拉伸性能、高温拉伸性能以及摩擦磨损性能进行测试，并对拉伸断口进行分析，讨论了显微组织-力学性能之间的相互关系。并通过强化公式对不同的强化机制对试样的影响进行计算。

(1) 打印态合金的显微硬度大部分在 95-105HV_{0.2} 区间，铸造合金的显微硬度平均值为 50.42±1.36HV_{0.2}。Al-Ce-Ca-Mn 合金内的缺陷、共晶相 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和共晶相 Al 以及晶粒尺寸共同影响着合金的显微硬度。

(2) 打印态合金的摩擦系数在 0.4-0.5 区间，铸造合金的摩擦系数在 0.4-0.6 区间，而且打印态具有更加均匀的微观组织以及更加细小的晶粒尺寸，导致打印态合金的摩擦性能略优于铸造合金。

(3) 选区激光熔化成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的最佳工艺参数为：激光功率 370 W，扫描速度 900 mm/s，扫描间距 0.13 mm，铺粉层厚 0.03 mm。该工艺表现出良好的力学性能，常温下屈服强度、极限抗拉强度和延伸率分别为 327.61±13.8MPa、428.11±10.94MPa 和 11.18±0.3%，铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金常温下屈服强度、极限抗拉强度和延伸率分别为 75.88±22.26MPa、124.92±9.59MPa 和 3.19±0.58%，选区激光熔化工艺可以明显提高 Al-Ce-Ca-Mn 合金的强度和延伸率。而且在 250℃ 的高温环

境下，打印态合金仍可保持约 250MPa 的抗拉强度，以及约 17%的延伸率。

(4) 通过观察打印态 Al-Ce-Ca-Mn 合金拉伸断口形貌发现，打印态合金的断裂方式主要以韧性断裂为主。断口内韧窝的数量和宽度随着温度的升高略有上升，颈缩的程度加深，位错和析出相的共同作用提高了合金的强度。

第 6 章 结论

本文以 Al-Ce-Ca-Mn 合金为研究对象, 对其进行了系统的探究, 通过正交实验确定了在 EOS M 280 机器上的最佳工艺参数。并对合金试样的微观组织进行了分析, 分析合金组织强化机理, 将工艺参数-微观组织-力学性能之间的关系联系起来。具体结论如下:

(1) 在激光功率为 370 W, 扫描速度为 900 mm/s 时, 能量密度为 105.41 J/mm^3 , Al-Ce-Ca-Mn 合金相对致密度达到 99.96%。当激光功率一定时, 随着扫描速度的增加, Al-Ce-Ca-Mn 合金致密度呈现减小-增大-减小的趋势。当扫描速度一定时, 大致呈现先减小后增大的趋势。能量密度过大或过小, 都会导致选区激光熔化打印 Al-Ce-Ca-Mn 合金试样出现不同的缺陷。

(2) 选区激光熔化独特的成形方式, 以及其较高的冷却速度, 致使合金内部形成了独特的鱼鳞状微观组织。选区激光熔化是逐线、逐面、逐层的成形方式, 打印方向组织由一个个半圆形的熔池组成, 熔池边界和熔池内部形成细小晶粒和柱状晶的双峰结构。打印试样下截面为一个个棒状的熔道组成, 熔道与熔道之间的角度为 67° , 打印态合金的晶粒尺寸相较于铸造合金晶粒, 尺寸大大减小。晶粒主要生长方向为 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向, 没有产生明显的晶体织构。晶界以大角度晶界为主, 小角度晶界仅占 14.9%, 大角度晶界占 85.1%。

(3) 选区激光熔化成形样品中可以观察到条状和颗粒状的两相析出相。通过 XRD 和 TEM 分析, 条状的为 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相, 尺寸约为 400 nm, Ca 元素置换 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相中部分 Ce 元素, 形成 $\text{Al}_{11}(\text{Ce,Ca})_3$ 复合型金属间化合物, 与 $\alpha\text{-Al}$ 形成 $\alpha\text{-Al}/\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 共晶组织。打印合金中还存在颗粒状的富 Mn 析出相 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$, $\text{Al}_{20}\text{Mn}_2\text{Ce}$ 是一种亚稳相, 利用非平衡凝固的特点形成。铸造 Al-Ce-Ca-Mn 合金中的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 相尺寸在 $10 \mu\text{m}$ 左右, 极大影响了铸造合金的塑性问题。

(4) 打印合金在常温下屈服强度 (YS)、抗拉强度 (UTS) 和延伸率 ($\epsilon_{0.2}$) 分别为 $321.12 \pm 14.89 \text{ MPa}$ 、 $428.57 \pm 7.78 \text{ MPa}$ 和 $10.96 \pm 2.25\%$ 。在 250°C 的高温环境下, 打印态合金仍可保持约 250MPa 的抗拉强度和约 17% 的延伸率。共晶相 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$

的抗粗化能力和热稳定性，导致 Al-Ce-Ca-Mn 合金在高温下可以保持较高的性能。

（5）选区激光熔化成形 Al-Ce-Ca-Mn 合金的强化机制主要是细晶强化，固溶强化和弥散强化。合金元素通过固溶在铝基体中引起局部的晶格应变，以及析出相和晶界对位错的阻碍作用，来提高合金的力学性能。

参考文献

- [1] 郭克星. 铝合金研究的进展[J]. 热处理, 2021, 36(05): 7-11.
- [2] 臧金鑫, 陈军洲, 韩凯, 等. 航空铝合金研究进展与发展趋势[J]. 中国材料进展, 2022, 41(10): 769-777.
- [3] 王晓南, 陈夏明, 环鹏程, 等. 新能源汽车用铝合金激光-电弧复合焊接研究进展[J]. 中国激光, 2024, 51(04): 31-48.
- [4] 杜勇, 夏希玮, 王益可, 等. 5083 铝合金搅拌摩擦焊接头拉伸行为研究[J]. 精密成形工程, 2024, 16(02): 46-54.
- [5] 王力波, 马修泉, 朱政武. 14 μm 芯径激光搅拌焊接铝合金工艺研究[J]. 中国激光, 2023, 50(24): 47-54.
- [6] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. 选区激光熔化铝合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2773-2788.
- [7] 赵飞, 黄文森. Al-Mg 系合金中合金化元素作用及其对力学性能的影响[J]. 贵州师范大学学报, 2024, 42(01): 1-11+18.
- [8] 范世静. 铝合金铸造工艺优化技术和发展探讨[J]. 世界有色金属, 2022(07): 46-48.
- [9] 李达, 吕非, 周凯, 等. 热处理对激光选区熔化高强铝合金组织及性能影响[J/OL]. 热加工工艺, 2024, (06): 35-40.
- [10] 余申卫, 王成辉, 周茜, 等. Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金增材制造研究进展[J/OL]. 热加工工艺, 2024, (05): 1-7.
- [11] TOMILINA T. Porosity and compressive strength of test samples produced by SLM using rock gabbro-diabase based powder as a lunar regolith simulant[J]. Acta Astronautica, 2024, 215: 493-495.
- [12] 吴灵芝, 温耀杰, 张百成, 等. 选区激光熔化铝合金制备研究现状[J]. 粉末冶金技术, 2021, 39(06): 549-562.
- [13] 黄建国, 任淑彬. 选区激光熔化成型铝合金的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23142-23152.
- [14] WANG H, YANG T, CAI Q L, et al. Influence of At%Ce on the electronic structure

and mechanical properties of Al-Ce compounds from first-principles calculations[J]. Computational Materials Science, 2024, 233: 112691.

[15] TAN J H, WONG W L E, DALGARN K W. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process[J]. Additive Manufacturing, 2017, 18: 228-255.

[16] 田杰, 黄正华, 戚文军, 等. 金属选区激光熔化的研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(S1): 90-94.

[17] 杨强, 鲁中良, 黄福享, 等. 激光增材制造技术的研究现状及发展趋势[J]. 航空制造技术, 2016(12): 26-31.

[18] 朱继宏, 周涵, 王创, 等. 面向增材制造的拓扑优化技术现状与未来[J]. 航空制造技术, 2020, 63(10): 24-38.

[19] ZHOU Y N, LI N, YAN J Z, et al. Comparative analysis of the microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods[J]. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2017, 120(4): 617-623

[20] SAXENA P, GAJERA H, PANCHOLI N. Effect of SLM process parameters on hardness and microstructure of stainless steel 316 material[J]. Materials Today: Proceedings , 2022, 50: 1653-1659.

[21] JÓŹWIK B, RADOŃ A, TOPOLSKA S, ET AL. Influence of SLM printing parameters and hot isostatic pressure treatment on the structure and properties of CuNi3Si1 alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169531.

[22] Y.S AL JABBARI, T KOUTSOUKIS, X. BARMAGADAKI, et al. Zinelis. Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co - Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting[J]. Dental Materials, 2014, 30(4): 79-88.

[23] 毕江, 刘雷, 张东生, 等. 铸造、快凝及增材耐热铝合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(04): 969-996.

[24] QI X, TAKATA N, SUZUKI A, et al. Laser powder bed fusion of a near-eutectic Al-Fe binary alloy: Processing and microstructure[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35:101308.

[25] WANG Y, HOU F M, XU H, et al. Microstructure and mechanical properties of novel heat-resistant Al-12Ce-xCu-yMg alloy under laser melting[J]. Journal of Alloys

and Compounds, 2022, 924: 166359.

[26] 贲能军, 孙瑜, 周鹏飞. Mg 含量对 AlSiMg 合金组织演变及性能的影响[J]. 铸造, 2020, 69(09): 929-933.

[27] 俞德新, 胡欧林, 曾瑞祥, 等. 热处理工艺对低硅 Al-Si-Mg 铸造铝合金组织和力学性能的影响[J]. 上海金属, 2020, 42(04): 66-71.

[28] 牛艳萍, 赖心, 马文花, 等. Sr 变质对铸造 Al-Si-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 有色金属加工, 2017, 46(02): 10-13.

[29] COLOMBO M, GARIBOLDI E, MORRI A. Influences of different Zr additions on the microstructure, room and high temperature mechanical properties of an Al-7Si-0.4Mg alloy modified with 0.25%Er[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 713: 151-160.

[30] KUCHARIKOVÁ L, TILLOVÁ E, CHALUPOVÁ M, et al. Investigation on microstructural and hardness evaluation in heat-treated and as-cast state of secondary AlSiMg cast alloys[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 32: 63-67.

[31] 刘莹莹, 郑立静, 张虎. 快速凝固 Al-Fe-V-Si 耐热铝合金研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(11): 91-97.

[32] PLOTKOWSKI A. Evaluation of an Al-Ce alloy for laser additive manufacturing[J]. Acta Materialia, 2017, 126: 507-519.

[33] GUO Y L, HU J L, HAN Q F, et al. Microstructure diversity dominated by the interplay between primary intermetallics and eutectics for Al-Ce heat-resistant alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 899: 162914.

[34] 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.

[35] ZHOU L. Laser powder bed fusion of Al-10 wt% Ce alloys: microstructure and tensile property[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(29): 14611-14625.

[36] MANCA D R. Microstructure and Properties of Novel Heat Resistant Al-Ce-Cu Alloy for Additive Manufacturing[J]. Metals and Materials International, 2018, 25(3): 633-640.

[37] Y.A-H. MASHAL, M.A. KASSEM, A.F. WAHEED, Stability, Wear, and Corrosion Characteristics of Rapidly Solidified High Temperature Al-8Fe-4Ce Alloy[J], Tribology

and Interface Engineering Series, 2005, 48: 703-708.

[38] 汤鹏君, 任哲峥, 杨克勇, 等. 气雾化法制备 3D 打印金属粉末的工艺研究进展[J]. 机械工程材料, 2023, 47(11): 87-95.

[39] RIABOV D, HRYHA E, RASHIDI M, et al. Effect of Atomization on Surface Oxide Composition in 316L Stainless Steel Powders for Additive Manufacturing[J]. Surface and Interface Analysis, 2020, 52(11): 694-706.

[40] YIM S K, AOYAGI K, BIAN H K, et al. Factors determining the flowability and spreading quality of gas-atomized Ti-48Al-2Cr-2Nb powders in powder bed fusion additive manufacturing[J]. Powder Technology, 2022, 412: 117996.

[41] 王磊. 工艺参数对选区激光熔化 316L 不锈钢组织的影响[D]. 内蒙古科技大学, 2022.

[42] 奥妮, 何子昂, 吴圣川, 等. 激光增材制造 AlSi10Mg 合金的力学性能研究进展[J]. 焊接学报, 2022, 43(09): 1-19.

[43] 张唯, 杨孝梅, 蹇海根, 等. 选区激光熔化铝合金缺陷影响因素及形成机制[J]. 铸造工程, 2021, 45(06): 20-27.

[44] 邹田春, 祝贺, 陈敏英, 等. 激光选区熔化成型铝合金的缺陷及控制方法研究进展[J]. 热加工工艺, 2022, 51(01): 1-6.

[45] 韩俊峰, 胡雅清, 张渝. 扫描速度对 SLM 成型致密度的影响综述[J]. 锻压装备与制造技术, 2022, 57(05): 94-97.

[46] 胡家齐, 王长军, 魏来, 等. VIGA 法与 PREP 法制备不锈钢粉末的内部孔洞对比研究[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(04): 11-15.

[47] 朱盼星, 石生荷, 杨剑, 等. 气体雾化技术制备金属粉末研究综述[J]. 粉末冶金工业, 2021, 31(04): 82-87.

[48] 陈珊珊, 曾克里, 宋信强, 朱杰. 真空气雾化金属粉末“卫星球”形成机理的研究[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(01): 44-47.

[49] 任治倪, 徐迪, 黄洁, 等. 关键工艺参数对选区激光熔化稀土元素增强铝合金成形致密度的影响[J]. 应用激光, 2021, 41(06): 1229-1236.

[50] 张唯, 杨孝梅, 蹇海根, 等. 选区激光熔化铝合金缺陷影响因素及形成机制[J].

铸造工程, 2021, 45(06): 20-27.

[51] 冯征. 选区激光熔化 W-Nb 合金组织演变机理及缺陷抑制研究[D]. 西安建筑科技大学, 2021.

[52] 杨益, 党明珠, 李伟, 等. 激光选区熔化钛铝合金裂纹形成机理及抑制研究[J]. 机械工程学报, 2020, 56(03): 181-188.

[53] 邹亚桐, 魏正英, 杜军, 等. AlSi10Mg 激光选区熔化成形工艺参数对致密度的影响与优化[J]. 应用激光, 2016, 36(06): 656-662.

[54] 高祥熙, 杨平华, 张帅. GH4169 合金激光选区熔化成形工艺与缺陷特征的相关性[J]. 航空材料学报, 2024, 44(01): 104-111.

[55] 王楠, 李金国, 刘纪德, 等. 选区激光熔化镍基高温合金组织及缺陷研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53(01): 257-269.

[56] GALY C. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences[J]. Additive Manufacturing 2018, 22: 165-175.

[57] 项炜明, 王颢琦, 彭凡, 等. 钛合金激光选区熔化成形研究现状与展望[J/OL]. 中国有色金属学报, 1-24.

[58] 顾晓春, 程爽爽, 宋国华, 等. 激光选区熔化 TA15 材料缺陷分布研究[J]. 金属加工(热加工), 2024, (02): 120-126.

[59] SONG X, FU B, CHEN X, et al. Effect of internal defects on tensile strength in SLM additively-manufactured aluminum alloys by simulation[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2023, 36(10): 485-497.

[60] 董小书, 章桥新. 选区激光熔化成形 316L 孔隙的产生与降低[J]. 热加工工艺, 2023, 52(12): 105-108.

[61] KIMURA T, NAKAMOTO T. Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2016, 89: 1294-1301.

[62] 周生璇, 易铄, 杜晓洁, 等. 选区激光熔化成形 Fe-Mn-Cr-Ni 中熵合金的微裂纹形成机理及成形质量调控[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(11): 147-158.

[63] 李明照, 范晋平. 真空熔炼时 AZ31 中 Mg,Zn 挥发行为及组织与性能[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2007, (05): 462-466.

- [64] MARATTUKALAM J J, KARLSSON D, PACHECO V, et al. The effect of laser scanning strategies on texture, mechanical properties, and site-specific grain orientation in selective laser melted 316L SS[J]. *Materials & Design*, 2020, 193: 108852.
- [65] YANG Y, BAHL S, SISICO K, et al. Primary solidification of ternary compounds in Al-rich Al–Ce–Mn alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156048.
- [66] YE J Y, DAI K, WANG Z G, et al. Beneficial effects of Sc/Zr addition on hypereutectic Al–Ce alloys: Modification of primary phases and precipitation hardening[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 835: 142611.
- [67] CZERWINSKI F. Thermal stability of aluminum–cerium binary alloys containing the Al–Al₁₁Ce₃ eutectic[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 809: 140973.
- [68] 宗学文, 叶凡, 刘登科, 等. 选区激光熔化不锈钢全流程关键问题研究现状与进展[J]. *精密成形工程*, 2023, 15(12): 116-133.
- [69] 侯富敏. Al-Ce 合金的成分设计及快速冷却条件对其组织性能影响研究[D]. 中北大学, 2021.
- [70] RØYSET, J. AND N. RYUM. Scandium in aluminium alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 50(1): 19-44.
- [71] ZAKHAROV V V. Effect of Scandium on the Structure and Properties of Aluminum Alloys[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2003, 45: 246-253.
- [72] KNIPLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review[J], *International Journal of Materials Research*, 2006, 97: 246-265.
- [73] 俞雪奇, 柏兴旺. 颗粒增强金属基复合材料的强化机制研究进展[J]. *现代制造技术与装备*, 2022, 58(04): 98-100.
- [74] JIANG M Y, ZHANG X Z, LIU L S, et al. The coupled effects of grain boundary strengthening and Orowan strengthening examined by dislocation dynamics simulations[J]. *Computational Materials Science*, 2024, 231: 112602.
- [75] ZOU T C, MEI S Y, CHEN M Y. Precipitation behavior, microstructure and mechanical properties of Al-4.8Mg-0.82Sc-0.28Zr alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840: 142949.
- [76] JIA Q, ROMETSCH P, WU X H, et al. Selective laser melting of a high strength

Al-Mn-Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms[J]. *Acta Materialia*, 2019, 171: 108-118.

[77] ARMSTRONG R. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1970, 1(5): 1169-1176.

[78] 于真鹤. 多层石墨烯/6063Al 复合材料强韧化设计及断裂行为研究[D]. 哈尔滨, 哈尔滨工业大学, 2021.

攻读学位期间发表的学术论文目录

[1]吕四振, 黄仲佳, 刘桐, 等, 选区激光熔化高强 Al-Mg-Sc-Mn-Zr 合金的成形工艺研究[J], 安徽工程大学学报, 2024, 39(6).

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间，我的学业生涯即将画上圆满的句号。在这个充满挑战与收获的时刻，我怀着一颗感恩的心，向所有在我求学路上给予帮助和支持的人表示衷心的感谢。

首先，我要感谢我的导师，黄仲佳老师和刘桐老师。在我整个研究生阶段，导师以严谨的学术态度、深厚的专业知识，为我提供了宝贵的指导和帮助。从课题的选择到实验的开展，从论文的撰写到修改完善，导师都倾注了大量的心血。正是导师的悉心教导和无私付出，让我能够顺利完成学业，并在学术上取得了一定的成绩。

此外，我还要感谢陶靖师兄、鲍正浩师兄、张晨阳师兄和汪牵牵师姐。他们的陪伴和支持，让我在学术上不断取得进步，也在生活中收获了珍贵的友谊。

最后，我要感谢学校和学院为我提供的良好学习环境和丰富的学习资源。学校的严谨学风和学院的优秀师资，为我提供了广阔的学术视野和深入的学习机会。在这里，我不仅学到了专业知识，更学会了如何做人、如何做事。

在未来的日子里，我将带着这份感激和收获，继续努力前行，为实现自己的梦想和追求而不懈奋斗。再次感谢所有在我求学路上给予帮助和支持的人，谢谢你们！