2021 年 8 月 August 2021

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40080

激光选区熔化成形含锆 Al-Cu-Mg 合金的 显微组织与力学性能



王凯冬, 刘允中, 程 文, 刘小辉, 周志光

(华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心,广州 510640)

摘 要:采用激光选区熔化(Selective laser melting, SLM)技术制备含锆 Al-Cu-Mg 合金,通过 SEM、EBSD、 TEM、拉伸实验等方法研究沉积态和热处理态试样的显微组织与力学性能。结果表明: 当激光能量密度为 370 J/mm³时,试样的致密度最高。原位生成 Al₃Zr 使试样的平均晶粒尺寸细化为 1.28 µm,消除了 SLM 成 形 Al-Cu-Mg 合金中的热裂纹。尺寸为 50~300 nm 的 Al₃Zr 亚稳态相(L1₂-Al₃Zr)分布于基体, L1₂-Al₃Zr 可充 当 α(Al)非均匀形核的有效衬底,与 α(Al)晶面的错配度低,也能阻碍晶界迁移,抑制晶粒长大。工艺优化 后,沉积态试样的室温抗拉强度为(369±9) MPa,伸长率为(12.4±0.6)%; T6 热处理后,试样的抗拉强度提升 至(485±10) MPa,伸长率略降为(11.2±0.5)%。细晶强化和弥散强化分别主导了沉积态和热处理态试样的强 度提升。

关键词: 激光选区熔化; Al-Cu-Mg 合金; Al₃Zr; 显微组织; 力学性能 中图分类号: TG146

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2069-12

引文格式: 王凯冬, 刘允中, 程 文, 等. 激光选区熔化成形含锆 Al-Cu-Mg 合金的显微组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2069-2080. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40080 WANG Kai-dong, LIU Yun-zhong, CHENG Wen, et al. Microstructure and mechanical properties of Zr modified Al-Cu-Mg alloy processed by selective laser melting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2069-2080. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40080

激光选区熔化技术(SLM)可以实现金属零件高 形状自由度、高精度、高性能成形,是国内外研究 的热点^[1]。轻金属铝合金在 SLM 成形领域的早期研 究集中于焊接性较好的 Al-Si 系合金(AlSi10Mg^[2]、 AlSi12^[3]等),为了扩展其应用领域,其他系铝合金 的研究也逐渐展开^[4]。Al-Cu-Mg 合金(AA2024, AA2618 等)在工业领域应用广泛,与 SLM 技术结 合可实现复杂结构件的精确成形,发展前景广阔。 但是 Al-Cu-Mg 合金凝固区间宽, 在 SLM 成形过程 中易产生周期性热裂纹^[5],研究进展缓慢。

文献[6-8]中指出提高激光能量密度可以消除 SLM 成形 Al-Cu 系合金的热裂纹, 但是合金的热裂 倾向仍然很大。SISTIAGA 等^[9]等利用 Si 改性 7075

铝合金粉末, 缩窄凝固区间, 细化晶粒, 消除了裂 纹,提升了成形件性能,证明了复合粉末微合金化 可避免 SLM 成形高强铝合金热裂, Al-Zr、Al-Ti-B、 Al-Ti-C 等中间合金开始成为 SLM 成形 Al-Cu 系合 金的研究重点。ZHANG 等^[10]和 NIE 等^[11]在 Al-Cu-Mg 合金粉末中添加了 2% Zr(质量分数)粉, 生成以 Al₃Zr 为主的形核剂,无裂纹的合金试样抗 拉强度提升至 493 MPa, 但是仅 6%的伸长率可能 和纯 Zr 粉氧化有关; WANG 等^[12]和胡亮等^[13]均借 助TiB2改善Al-Cu系合金SLM成形件的力学性能; 张书雅^[14]在 2024 铝合中掺杂了 1.5%Al-Ti-C(质量 分数)合金,弥散分布的 TiC_x纳米颗粒促进 α (AI)异 质形核,提升了合金成形性,但是成形件的伸长率

文献标志码: A

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2019B090907001); 广东省科技计划项目(2014B010129002)

收稿日期: 2020-12-08; 修订日期: 2021-03-09

通信作者: 刘允中, 教授, 博士; 电话: 020-87110081; E-mail: yzhliu@scut.edu.cn

小于 3%。以上研究表明,添加中间合金形核剂消除了 SLM 成形 Al-Cu 系合金的热裂纹,但是形核剂团聚长大、元素粉氧化、复合粉末包含杂质等问题仍然亟待解决。MARTIN 等^[15]在 Al-Zn 系合金的相关问题研究中,利用 ZrH₂ 高温分解出单质 Zr,在铝熔体中原位生成 Al₃Zr,解决形核剂氧化和团聚问题,首次制备出高强度沉积态 Al-Zn 系合金,但是粉末的静电自组装工艺易引入杂质,涂诚^[16]则通过低能球磨组装修饰法解决了该问题。与外加形核剂相比,原位生成的形核剂分散均匀,不易团聚长大,形核效果更佳,原位反应也可避免形核剂氧化,减少了硬脆合金氧化物的数量。目前,在Al-Cu 系合金 SLM 成形领域鲜有相关的文献报道。

Al₃Zr 的亚稳态面心立方相(*L*1₂-Al₃Zr)与 α(Al) 晶格错配度低^[17],是铝合金理想的异质形核剂。本 文利用 ZrH₂稳定 Zr 元素,以*L*1₂-Al₃Zr 为原位形核 质点,采用低能球磨工艺组装 1.5%ZrH₂/Al-Cu-Mg (质量分数)合金复合粉末。通过 SLM 技术、T6 热 处理工艺获得原位 Al₃Zr 细化晶粒的含锆 Al-Cu-Mg 合金。对比沉积态 Al-Cu-Mg 合金以及沉积态和热 处理态含锆 Al-Cu-Mg 合金的显微组织和力学性能,讨论相关的晶粒细化机制以及强化机制,为 SLM成形Al-Cu合金的应用提供一定实验依据和技术参考。

1 实验

1.1 实验材料与方案

采用组合雾化法制备的 Al-Cu-Mg 合金球形粉 末平均粒径约为 28 μm,显微形貌如图 1(a)所示, 化学成分采用 2024 铝合金成分(见表 1)。亚微米 ZrH₂ 颗粒由高能球磨法制得,平均粒径约为 500 nm,显微形貌如图 1(b)所示。采用低能球磨组装修 饰法制备 ZrH₂/Al-Cu-Mg 合金复合粉末。图 1(c)和 (d)所示为复合粉末形貌图,复合粉末球形度良好, 便于打印过程中粉末铺展,不规则形状的 ZrH₂均匀 镶嵌于铝合金粉末表面,为机械结合。

采用 EOS-M290 激光选区熔化设备制备含锆 Al-Cu-Mg 合金,打印参数为:激光功率 150~250 W, 扫描速率 200~1000 mm/s, 扫描间距 90 μm, 铺粉



图1 原始粉末和 ZrH₂/Al-Cu-Mg 合金复合粉末的显微形貌

Fig. 1 Micro-morphologies of raw powders and ZrH₂/Al-Cu-Mg composite powders: (a) Al-Cu-Mg; (b) ZrH₂; (c), (d) ZrH₂/Al-Cu-Mg

层厚 30 μm,相邻粉层扫描角度旋转 67°,基板预 热温度 180 ℃,氩气气氛保护。采用体能量密度 *E*(J/mm³)^[18]表征试样成形质量:

$$E = \frac{P}{vht} \tag{1}$$

式中: *P* 为激光功率; *v* 为扫描速率; *h* 为扫描间距; *t* 为铺粉层厚。

采用 TNX1100-20 箱式热处理炉进行固溶处 理,试样水淬至室温,固溶温度为 520 ℃,固溶时 间为 1 h;采用 DF-101S 恒温油浴锅进行时效处理, 时效温度为 150 ℃,时效时间为 10 h,试样空冷至 室温。

1.2 性能表征

采用 Archimedes 排水法测量致密度;采用 Leica DM 15000M 光学显微镜(OM)观察试样表面缺陷;

表1 Al-Cu-Mg 合金粉末的化学成分

 Table 1
 Chemical composition of Al-Cu-Mg alloy powders (mass fraction %)

采用 Bruker Advance X 射线衍射仪(XRD)分析材料 物相;采用搭载背散射电子衍射探头(EBSD)的 Nova Nano SEM 430 场发射扫描电子显微镜(SEM) 观察试样的显微组织、晶粒度和晶粒取向;采用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)观察试样 的物相及其分布;采用 UTM5105 电子万能实验机 测试试样的室温拉伸性能,加载速率为1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 致密度与内部缺陷

激光能量密度与沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金致 密度的关系如图 2(a)所示。由图 2(a)可见,试样的 致密度随着能量密度的增加呈现先上升后下降的 趋势,在 370 J/mm³时最高,为 97.2%。激光能量 不足时,试样的不规则形状工艺孔和球形孔数量较

	r chemical composition of Al-cu-wg andy powders (mass fraction, 76)							
Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr	Ti	Al
4.28	1.72	0.60	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.05	< 0.05	Bal.



图 2 激光能量密度与沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金致密度的关系以及典型试样的横截面金相

Fig. 2 Relationship between laser energy density and relative density of as-deposited Zr-modified Al-Cu-Mg alloy(a), and OM images of cross section of representative samples((b)–(d)): (b) 74 J/mm³; (c) 370 J/mm³; (d) 417 J/mm³

多,致密度偏低。低能量密度使熔池液相温度低、 黏度大、铺展性差,导致熔池不完全搭接,同时, 未熔粉末也会阻碍粉层间熔合,工艺孔由此产生^[6]; ZrH₂在 540 ℃左右开始分解,熔池温度低时,ZrH₂ 分解出的部分氢气来不及逸出,以球形孔的形式残 留在组织中,增加了试样球形孔数量,如图 2(b)所 示。激光能量增加,液相的凝固时间延长、流动性 变好,有利于氢气逸出和熔池搭接,试样孔洞数量 减少,如图 2(c)所示。但是当激光能量密度超过 400 J/mm³时,熔池内氢气的固溶度提高,湍流加剧熔 池的也会吸入更多保护气体和低熔点金属蒸汽,试 样孔洞数量重新增多^[19],如图 2(d)所示。当激光能 量密度为 370 J/mm³(扫描速率 200 mm/s,激光功率 200 W)时,致密度最高,试样成形质量最好,以此 参数为基础进行后续研究。

2.2 显微组织

图 3 所示为沉积态试样的纵截面显微组织形 貌。如图 3(a)和(b)所示,在沉积态 Al-Cu-Mg 合金 的纵截面,扇贝形熔池的搭接界面较为清晰,熔池 深约 30~70 μm,宽约 100~200 μm,大量粗大柱状 枝晶沿竖直方向贯穿整个熔池;存在长达数百微米 的纵向裂纹,裂纹尾端尖锐,为常见的热应力裂纹。 而图 3(c)和(d)则显示添加 ZrH₂ 后,沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金以细小等轴晶为主,包含少量短柱 状晶,晶粒细化使得熔池搭接界面消失,仅局部区 域存在小熔池特征,熔池深度降低至 5~25 μm,宽 度缩短至 40~70 μm,热裂纹完全消除。

沉积态和热处理态试样的 EBSD 测试分析结果 如图 4 所示。由图 4(a)~(c)可知,沉积态 Al-Cu-Mg 合金平均晶粒尺寸约为 15.69 μm,粗大柱状枝晶多 为[001]取向,极图 {001}晶面极密度最高为 9.55; 合金在竖直方向织构明显;裂纹在粗大柱状枝晶间 的交界处萌生。由图 4(d)~(f)可知,添加形核剂使 得沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金平均晶粒尺寸细化至 1.28 μm,裂纹消失,晶粒随机取向,极图最高极密 度降至 1.55,可认为织构几乎完全消失。如图 4(g)~ (i)所示,热处理后,合金组织仍然以等轴晶为主, 平均晶粒尺寸略增至 1.59 μm,晶粒保持随机取向, 极图的最高极密度为 1.47。

GÄUMANN 等^[20]根据 Hunt 柱状枝晶向等轴晶转变(CET)模型提出了 CET 临界条件:





Fig. 3 Microstructures of vertical section of as-deposited samples: (a), (b) As-deposited Al-Cu-Mg; (c), (d) As-deposited Zr/Al-Cu-Mg



图 4 沉积态和热处理态试样纵截面的 IPF 图、晶粒尺寸分布图和极图

Fig. 4 IPF maps((a), (d), (g)), grain size distributions((b), (e), (h)) and pole figures((c), (f), (i)) of vertical section of as-built and heat-treated samples: (a)–(c) As-deposited Al-Cu-Mg; (d)–(f) As-deposited Zr/Al-Cu-Mg; (g)–(i) Heat-treated Zr/Al-Cu-M

$$\frac{G^{n}}{v} = a \left\{ \sqrt[3]{\frac{-4\pi N_{0}}{3\ln(1-\varphi)}} \cdot \frac{1}{n+1} \right\}^{n}$$
(2)

式中: a、n为材料相关常数; G为温度梯度; v为 凝固速率; N_0 为形核质点密度; ρ 为等轴晶体积分 数。沉积态 Al-Cu-Mg 合金缺少形核衬底,粗大柱 状晶(见图 4(a))表明, SLM 成形过程中的 G"/v 值难 以满足合金形成大量等轴晶的条件。SLM 成形熔池 尺寸小,沿打印方向温度梯度高(10⁵~10⁶ ℃/s)^[21], 熔池内过冷区较窄且易被后输入能量覆盖,因此, 铝熔体无法通过自身热过冷和成分过冷大量形 核^[22],液相更易依附于已有晶粒外延生长,形成粗 大柱状枝晶,"自下而上"的成形方式决定了柱状 枝晶多沿[001]晶向生长。而在 G"/v 值未明显改变 的条件下,Al₃Zr 形核剂的添加为铝熔体固液界面 前沿提供了大量形核衬底,促进了 α(Al)形核,抑 制了晶粒的外延生长模式,因此,合金试样晶粒细 化,织构削弱。热处理态试样晶粒未发生明显长大 的原因可能是第二相粒子阻碍了晶界迁移;同时, 在热处理过程中, 晶粒各个方向均匀受热, 晶粒随 机取向未受影响。

根据 Scheil-Gulliver 凝固模型^[22]可知, 沉积态 Al-Cu-Mg 合金在液相凝固后期, 枝晶交叉接触形 成空腔, 铝液相无法对其进行补缩^[15]; Al-Cu 系合 金凝固区间宽, 固相凝固收缩导致热应力增大, 裂 纹在晶界空腔处萌生, 纵向扩展。添加形核剂促进 了 *a*(Al)在铝熔体内大量形核, 在半固态熔体中, 细小等轴晶或短柱状晶可通过旋转、变形避免在晶 界间产生空腔, 液相补缩容易^[15], 晶界处应力缓解, 热裂纹消失。

2.3 物相

图 5 所示为复合粉末、沉积态 Al-Cu-Mg 合金 以及沉积态和热处理态含锆 Al-Cu-Mg 合金的 XRD 谱。由图 5 可看出, ZrH₂的衍射峰在 SLM 成形后 消失, *θ*-Al₂Cu 相为沉积态试样的主要沉淀相,其 他物相含量较少,衍射峰过于微弱或无法检测到, 未予标定。

由沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金的明场像(见图 6(a))和 EDS 谱(见图 6(b))可知,基体中分布有尺寸 为 50~300 nm 的 *L*1₂-Al₃Zr 立方相,未见含锆氧化 物以及 Al₃Zr 平衡相(*D*0₂₃-Al₃Zr), Cu、Mg 元



图 5 沉积态和热处理态试样以及复合粉末的 XRD 谱 Fig. 5 XRD patterns of as-deposited and heat-treated samples and composite powders

素存在晶界富集现象, Mn 元素分布均匀。图 6(c) 和(d)所示为 α(Al)和 L1₂-Al₃Zr 界面的电子衍射花 样,从图中可知

 $\begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}_{Ll_2 - Al_3 Zr} \parallel \begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}_{Al}, \ \begin{bmatrix} 112 \end{bmatrix}_{Ll_2 - Al_3 Zr} \parallel \begin{bmatrix} 112 \end{bmatrix}_{Al}$ (3)

部分 $L1_2$ -Al₃Zr 与 α (Al)位向关系良好, 晶格匹 配度高; $L1_2$ -Al₃Zr 在基体中充当了 α (Al)形核的有 效衬底,而其他未作为形核衬底的 $L1_2$ -Al₃Zr 与 α (Al) 位向差较大。

ZrH₂高温分解出的单质 Zr 除了在熔体中直接 原位反应生成 L1₂-Al₃Zr 外,还会溶于熔体并在冷 却过程中以 L1₂-Al₃Zr 形式原位析出^[23],高冷却速 率使得 L1₂-Al₃Zr 未发生平衡相变。在凝固过程中, L1₂-Al₃Zr 在熔体中作为形核质点,促进 α(Al)形核, 被包裹晶内,与 α(Al)晶格错配度低。在 α(Al)晶粒 长大过程中,L1₂-Al₃Zr 也会阻碍晶界的迁移运动, 晶粒长大受到抑制,文献[24]也报道了相似的现象。 此外,JOHNSSON^[25]提出溶质生长限制因子(Q)与 成分过冷正相关,溶质生长限制因子表示为

$$Q = mc_0(k-1) \tag{4}$$

式中: *m* 为液相线斜率; c_0 为溶质在熔体中的浓度; *k* 为溶质再分配系数。熔体中总的生长限制因子等 于不同溶质的生长限制因子之和,各溶质相互独 立。一般认为 Zr 在 660 °C铝熔体中的最大固溶度 约为 0.27%^[26],受高冷却速率影响,来不及析出的 Zr 元素在熔体内固溶度增大。根据文献[27]可知, 溶质浓度 $m_{Zr}(k_{Zr}-1)$ 约为 6.8,因此,本研究中 Al-Cu-Mg 合金的生长限制因子(Q)约为 15,添加



图 6 沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of as-deposited Zr-modified Al-Cu-Mg alloy: (a) Bright field image; (b) EDS maps; (c), (d) SAED patterns of $L1_2$ -Al₃Zr and α (Al)

ZrH₂后,合金液相总的生长限制因子可增加约 10%。液相生长限制因子增加,成分过冷度随增大, α(Al)的形核势垒降低。

ZrH₂颗粒可减少单质 Zr 与 O 的接触,从而避 免显微组织中出现 ZrO 等硬脆的氧化物。以 ZrH₂ 颗粒替代 Zr 粉可保护 Zr 元素在制粉过程中免于氧 化;同时,在 SLM 成形过程中,ZrH₂高温分解出 的氢气会和粉仓内残余氧气反应生成水蒸汽,进一 步降低了成形气氛中的 O 含量。

图 7 所示为热处理态含锆 Al-Cu-Mg 合金的 TEM 像。如图 7(a)~(e)所示,沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金部分第二相在固溶处理过程中溶于基体,并在 时效后析出。热处理态试样中除了弥散分布有 *L*1₂-Al₃Zr、θ 相、*T*-Al₂₀Cu₂Mn₃ 相、*S*-Al₂CuMg 相 等第二相外,在晶界处析出长约 500 nm 的针棒状 *D*0₂₃-Al₃Zr。根据图 7(f)和(g)可知,部分 *L*1₂-Al₃Zr 与 α(Al)仍然保持良好的位向关系,界面高度共格, 热处理后仍然稳定存在,也从侧面反映了沉积态试 样中部分 *L*1₂-Al₃Zr 与 α(Al)晶格匹配度高。

*D*0₂₃-Al₃Zr 在晶界析出的原因可能有两点: 1) 热处理过程中,晶界处的*L*1₂-Al₃Zr 与 *α*(Al)位向 差较大,界面能较高,部分*L*1₂-Al₃Zr 会向*D*0₂₃-Al₃Zr 转变^[28]; 2) 在时效过程中,*α*(Al)内过饱和 Zr 元素 会在晶界以*D*0₂₃-Al₃Zr 形式析出^[29]。

2.4 力学性能与断口形貌

沉积态 Al-Cu-Mg 合金热裂纹较多,通常在低应力下发生断裂,抗拉强度约为 250 MPa,屈服强度约为 200 MPa,伸长率不及 3%^[13,30]。图 8 所示为含锆 Al-Cu-Mg 合金试样热处理前后的拉伸曲线,具体力学性能数据见表 2。在 *L*1₂-Al₃Zr 作用下,含锆 Al-Cu-Mg 合金综合性能优异,室温抗拉强度提升了约 120 MPa,达到(369±9) MPa,伸长率为12.4%±0.6%;热处理后,抗拉强度提升至(485±10)



图 7 热处理态含锆 Al-Cu-Mg 合金的 TEM 像

Fig. 7 TEM images of heat-treated Zr-modified Al-Cu-Mg alloy: (a) Bright field image; (b) SAED pattern, Al₂CuMg; (c) SAED pattern, Al₂₀Cu₂Mn₃; (d) SAED pattern, Al₂Cu; (e) SAED pattern, $D0_{23}$ -Al₃Zr; (f) SAED pattern, $L1_2$ -Al₃Zr; (g) HRTEM image of Al/L1₂-Al₃Zr



图8 含锆 Al-Cu-Mg 合金试样的拉伸曲线

Fig. 8 Tensile curves of Zr modified Al-Cu-Mg alloy samples

MPa,伸长率略有降低,为11.2%±0.5%。图9所示为含锆 Al-Cu-Mg 合金试样的断口形貌。从图9可

表2 含锆 Al-Cu-Mg 合金的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of Zr/Al-Cu-Mg alloy samples

Sample	Ultimate strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/ %
As-deposited	369±9	320±3	12.4±0.6
Heat-treated	485±10	414±9	11.2±0.5

知,沉积态和热处理态试样的断口处的韧窝特征明 显,断裂方式均为韧性断裂。与沉积态试样相比, 热处理态试样断口的韧窝直径更大,韧窝内分布有 较多第二相粒子,强化了铝基体。

虽然添加 ZrH₂ 增加了含锆 Al-Cu-Mg 合金试样 的孔隙率,但是成功消除了热裂纹,避免基体存在 严重的割裂现象。合金试样力学性能的提升还与以 下三种强化机制密切相关。 1) 细晶强化。原位形核剂使得沉积态试样平均 晶粒尺寸细化至 1.28 um,可用 Hall-Petch 公式^[12] 描述合金强度与晶粒尺寸的关系:

$$\Delta \sigma_{\text{Hall-Petch}} = b(d_1^{-\frac{1}{2}} - d_0^{-\frac{1}{2}})$$
 (5)

式中: b为 Hall-Petch 常数(取 0.13 MPa/m^{2[11]}); d_0 、 d_1 为合金的晶粒尺寸,晶粒细化使合金的强度增加 了约 82 MPa,超过合金试样抗拉强度提升值的 50%,细晶强化是合金强度提升的主要原因。

2) 弥散强化。*L*1₂-Al₃Zr 在与位错的交互作用 中强化了铝合金基体。*L*1₂-Al₃Zr 属于中间合金,显 微硬度远高于 Al 基体;同时,部分充当形核质点 的 L1₂Al₃Zr 在晶内与 α(Al)界面共格度高,界面结 合强度大。强化过程可用 Orowan 强化机制描述, 分布较为均匀的 *L*1₂-Al₃Zr 阻碍了位错在滑移面的 运动,位错弯曲,易在 *L*1₂-Al₃Zr 附近留下位错环, 合金变形抗力增加。

3) 固溶强化。SLM 成形温度高、凝固速率大, 铝熔体内 Zr 元素来不及析出, α(Al)内少量过饱和 Zr 元素增大了晶格畸变,起一定固溶强化作用。由 于 Zr 元素在基体内的固溶量未知,弥散强化和固溶强化的强度提升值无法计算。沉积态试样的伸长率超过 10%主要是因为 L1₂-Al₃Zr 细化了基体晶粒组织,削弱了[001]织构。试样受外力作用时,各晶粒间相互协调,变形较均匀,应力集中得到缓解。 其次,部分 L1₂-Al₃Zr 钉扎于晶界,一定程度上可抑制裂纹在晶界处扩展。另外,低能球磨法制备复合粉末和原位生成 L1₂-Al₃Zr 可减少杂质引入、防止生成硬脆的含锆氧化物、避免形核剂团聚长大,也有助于提升合金的塑性。

热处理态含锆 Al-Cu-Mg 合金仍以等轴晶为 主,平均晶粒尺寸略增至 1.59 um,细晶强化对合 金屈服强度的贡献降至约 70 MPa。热处理后,弥 散相颗粒 T 相以及析出强化相 S 相和 θ 相在基体 中分布较为均匀,钉扎位错运动,强化合金性能, 弥散强化主导了热处理后试样的强度提升^[31]。由 于四方晶格的 D0₂₃-Al₃Zr 与 α(Al)无固定位向关 系,界面非共格或半共格^[32],与基体结合较弱, 针棒状形貌也引起一定应力集中,试样的塑性略有 降低。





Fig. 9 Fracture morphologies of Zr/Al-Cu-Mg alloy samples: (a), (b) As-deposited Zr/Al-Cu-Mg; (c), (d) Heat-treated Zr/Al-Cu-Mg

3 结论

 随着激光能量密度的增加,沉积态含锆
 Al-Cu-Mg 合金试样的致密度先上升后下降。激光 能量密度 370 J/mm³下成形的试样致密度最高,为
 97.1%。添加 ZrH₂后,试样的平均晶粒尺寸由 15.69 μm 细化至 1.28 μm,组织热裂纹完全消除,晶粒呈 现随机取向。

 2) 沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金的 Zr 元素沉淀 均为 *L*1₂-Al₃Zr 相。*L*1₂-Al₃Zr 可充当 α(Al)非均匀形 核的有效衬底,促进 α(Al)形核,与 α(Al)位向关系 良好;也能阻碍晶界迁移,抑制晶粒长大。

3) 晶粒细化后的沉积态含锆 Al-Cu-Mg 合金抗 拉强度可达(369±9) MPa,伸长率为 12.4%±0.6%。 热处理后,在第二相弥散强化作用下,试样的抗拉 强度提升至(485±10) MPa;伸长率受 D0₂₃-Al₃Zr 影 响略降低至 11.2%±0.5%。

REFERENCES

 [1] 杨永强,陈 杰,宋长辉,等.金属零件激光选区熔化增 材制造技术现状及进展[J].激光与光电子学进展,2018, 55(1):9-21.

YANG Yong-qiang, CHEN Jie, SONG Chang-hui, et al. Current status and progress on technology of selective laser melting of metal parts[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 9–21.

- [2] GU Dong-dong, WANG Hong-qiao, DAI Dong-hua, et al. Rapid fabrication of Al-based bulk-form nanocomposites with novel reinforcement and enhanced performance by selective laser melting[J]. Scripta Materialia, 2015, 96: 25-28.
- [3] SIDDIQUE S, IMRAN M, WYCISK E, et al. Influence of process-induced microstructure and imperfections on mechanical properties of AlSi12 processed by selective laser melting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 221: 205–213.
- [4] LI Rui-di, WANG Min-bo, LI Zhi-ming, et al. Developing a high-strength Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy for selective laser melting: crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms[J]. Acta Materialia, 2020, 193: 83–98.

- [5] 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.
 MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Progress in selective laser melted aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2773-2788.
- [6] AHUJA B, KARG M, NAGULIN K Y, et al. Fabrication and characterization of high strength Al-Cu alloys processed using laser beam melting in metal powder bed[J]. Physics Procedia, 2014, 56: 135–146.
- [7] ZHANG Hu, ZHU Hai-hong, NIE Xiao-jia, et al. Fabrication and heat treatment of high strength Al-Cu-Mg alloy processed using selective laser melting[C]// Laser 3D Manufacturing III. San Francesco: Society of Photo-Optical Instrumentation, 2016: 1–7.
- [8] KARG M C H, AHUJA B, WIESENMAYER S, et al. Effects of process conditions on the mechanical behavior of aluminium wrought alloy EN AW-2219 (AlCu₆Mn) additively manufactured by laser beam melting in powder bed[J]. Micromachines, 2017, 8(1): 1–7.
- [9] SISTIAGA M L M, MERTENS R, VRANCKEN B, et al. Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 238: 437–445.
- [10] ZHANG Hu, ZHU Hai-hong, NIE Xiao-jia, et al. Effect of zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al-Cu-Mg alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 134: 6–10.
- [11] NIE Xiao-jia, ZHANG Hu, ZHU Hai-hong, et al. Effect of Zr content on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Zr modified Al-4.24Cu-1.97Mg-0.56Mn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 977–986.
- [12] WANG Pei, GAMMER C, BRENNE F, et al. A heat treatable TiB₂/Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si composite fabricated by selective laser melting: microstructure, heat treatment and mechanical properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 147: 162–168.
- [13] 胡 亮, 刘允中, 涂 诚, 等. 纳米 TiB₂ 对激光选区熔化
 2024 铝合金显微组织与力学性能的影响[J]. 粉末冶金材
 料科学与工程, 2019, 24(4): 365-373.
 HU Liang, LIU Yun-zhong, TU Cheng, et al. Effects of nano-TiB₂ particles on microstructure and mechanical

properties of AA2024 deposited by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2019, 24(4): 365–373.

- [14] 张书雅. 形核剂对增材制造铝合金显微组织及力学性能 的影响[D]. 济南: 山东大学, 2020.
 ZHANG Shu-ya. Effect of nucleating agent on microstructure and mechanical properties of additive manufactured aluminum alloys[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [15] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys[J]. Nature, 2017, 549(7672): 365–369.
- [16] 涂 诚. ZrH₂/AA6060 复合粉末的激光选区熔化成形工艺 与组织性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
 TU Cheng. Selective laser melting of ZrH₂/AA6060 composite powders: process, microstructures and mechanical properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [17] GUO J Q, OHTERA K. An intermediate phase appearing in Ll₂-Al₃Zr to DO₂₃-Al₃Zr phase transformation of rapidly solidified Al-Zr alloys[J]. Materials Letters, 1996, 27(6): 343–347.
- [18] SIMCHI A. Direct laser sintering of metal powders: Mechanism, kinetics and microstructural features[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 428(1/2): 148–158.
- [19] ZHANG Bi, LI Yong-tao, BAI Qian. Defect formation mechanisms in selective laser melting: A review[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2017, 30(3): 515–527.
- [20] GÄUMANN M, BEZENCON C, CANALIS P, et al. Single-crystal laser deposition of superalloys: Processingmicrostructure maps[J]. Acta Materialia, 2001, 49(6): 1051–1062.
- [21] TRADOWSKY U, WHITE J, WARD R M, et al. Selective laser melting of AlSi10Mg: Influence of post-processing on the microstructural and tensile properties development[J]. Materials & Design, 2016, 105: 212–222.
- [22] ZHANG Du-yao, QIU Dong, GIBSON M A, et al. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys[J]. Nature, 2019, 576(7785): 91–95.
- [23] CROTEAU J R, GRIFFITHS S, ROSSELL M D, et al.

Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting[J]. Acta Materialia, 2018, 153: 35-44.

- [24] LI Lan-bo, LI Rui-di, YUAN Tie-chui, et al. Microstructures and tensile properties of a selective laser melted Al-Zn-Mg-Cu (Al7075) alloy by Si and Zr microalloying[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 787: 139492.
- [25] JOHNSSON M. Grain refinement of aluminium studied by use of a thermal analytical technique[J]. Thermochimica Acta, 1995, 256(1): 107–121.
- [26] MURRAY J, PERUZZI A, ABRIATA J P. The Al-Zr (aluminum-zirconium) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1992, 13(3): 277–297.
- [27] EASTON M, STJOHN D. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. the nucleant and solute paradigms—A review of the literature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1613–1623.
- [28] SRINIVASAN D, CHATTOPADHYAY K. Non-equilibrium transformations involving L1₂-Al₃Zr in ternary Al-X-Zr alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(2): 311–320.
- [29] 李 飞. 熔盐法制备 Al-Zr 中间合金的工艺与理论研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
 LI Fei. Study on the technology and theory of Al-Zr master alloy prossed by fused salt reaction[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [30] TAN Qi-yang, ZHANG Jing-qi, SUN Qiang, et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles[J]. Acta Materialia, 2020, 196: 1–16.
- [31] GENG Pei-hao, QIN Guo-liang, ZHOU Jun, et al. Parametric optimization and microstructural characterization of friction welded aeronautic aluminum alloy 2024[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(12): 2483–2495.
- [32] KHVAN A V, ESKIN D G, STARODUB K F, et al. New insights into solidification and phase equilibria in the Al-Al₃Zr system: Theoretical and experimental investigations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 626–638.

Microstructures and mechanical properties of Zr modified Al-Cu-Mg alloy processed by selective laser melting

WANG Kai-dong, LIU Yun-zhong, CHENG Wen, LIU Xiao-hui, ZHOU Zhi-guang

(National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Zr-modified Al-Cu-Mg alloy was processed by selective laser melting (SLM) technique. The microstructures and mechanical properties of as-deposited and heat-treated(T6) samples were systematically analyzed. The results show that samples with the highest density can be achieved when the energy density is 370 J/mm³. The in-situ formed Al₃Zr refines the grain size to 1.28 µm and therefore eliminates the common hot tearing in SLMed Al-Cu-Mg alloys. The metastable phase of Al₃Zr ($L1_2$ -Al₃Zr) with a size range of from 50 nm to 300 nm is observed, which is responsible for the grain refinement. $L1_2$ -Al₃Zr particles act as the nucleus of heterogenous nucleation of α (Al) due to their minimal mismatch. Besides, the $L1_2$ -Al₃Zr particles can further refine the grains by hindering the migration of grain boundaries. The ultimate strength of (369±9) MPa and the elongation of (12.4±0.6)% are achieved for the as-deposited samples after process parameter optimization. After T6 heat treatment, the ultimate strength greatly increases to (485.2±10) MPa with a slight decrease in plasticity (elongation of (11.2±0.5)%). The strength enhancements of the as-deposited and heat-treated samples can be mainly attributed to the Hall-Petch strengthening and the Orowan strengthening mechanisms, respectively.

Key words: selective laser melting; Al-Cu-Mg alloy; Al₃Zr; microstructure; mechanical properties

Foundation item: Project(2019B090907001) supported by Research and Development Program Project in Key Areas of Guangdong Province, China; Project(2014B010129002) supported by Major Special Project for Science and Technology Program of Guangdong Province, China

Received date: 2020-12-08; Accepted date: 2021-03-09

Corresponding author: LIU Yun-zhong; Tel: +86-20-87110081; E-mail: yzhliu@scut.edu.cn

(编辑 李艳红)