



激光选区熔化成形 Al-Mg-Sc-Zr 高强铝合金研究进展

关杰仁, 陈超, 丁红瑜, 尹衍军, 束超平, 袁康, 陈贺贺, 王凡, 王秋平

(江苏科技大学 海洋装备研究院, 镇江 212003)

摘要: 铝合金具备质轻、比强度高、抗蚀性优良等特性, 已广泛应用于航空航天、船舶海工、汽车工业等高端精密制造领域。基于激光选区熔化技术成形的铝合金零件满足复杂定制结构件轻量化和功能一体化的制造需求, 在船舶海工领域具有潜在的发展空间和优势。本文概述了激光选区熔化技术成形铝合金的关键技术难点, 包括快速凝固过程中缺陷的形成机理及工艺控制途径, 重点介绍了国内外采用激光选区熔化技术成形 Al-Mg-Sc-Zr 高强铝合金的研究现状及重要进展, 讨论了未来研究中的难点问题和发展趋势, 为其在船舶海工领域的工程应用和机理探索提供思路。

关键词: 高强铝合金; 激光选区熔化; 缺陷; $Al_3(Sc, Zr)$ 析出相; 热处理; 腐蚀性能

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1224-13

中图分类号: TG1

文献标志码: A

引文格式: 关杰仁, 陈超, 丁红瑜, 等. 激光选区熔化成形 Al-Mg-Sc-Zr 高强铝合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1224–1236. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40128

GUAN Jie-ren, CHEN Chao, DING Hong-yu, et al. Research development of selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr high strength aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1224–1236. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40128

轻质合金材料研究属于国家“十三五”发展规划中重点支持的前沿研究技术领域, 是未来推动材料资源化可持续利用的重要基础。作为轻质合金材料中的一类, 铝合金具有低密度、高比强度、高热导率、易加工等特性, 可满足装备轻量化的需求, 已广泛应用于航空航天、航海、汽车工业等领域^[1]。铝合金兼顾优良的抗蚀性能, 无低温脆性、磁性, 被大量应用在船体结构中, 如船舶推进器、叶轮、船用热交换器等零件上。为了解决船舶海工领域面对复杂定制结构成形难、精度低、流程繁琐的问题, 基于增材制造技术制备船用零件的研究已广泛开展, 包括 LNG 换热器、螺旋桨等^[2]。作为铝

合金材料中的一种, Al-Mg 合金因其良好的耐腐蚀性、焊接性和中等强度而广泛应用于船舶领域。本文基于激光选区熔化(Selective laser melting, SLM)技术成形铝合金材料的关键技术难点出发, 概述了国内外采用 SLM 技术成形 Sc/Zr 改善 Al-Mg 高强铝合金的研究工作进展和发展趋势, 为该类合金在船舶海工领域的进一步探索和工程应用夯实基础。

1 激光选区熔化成形铝基合金关键技术难点

作为增材制造技术中的一种, 以激光为热源的

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJD430005)

收稿日期: 2021-04-02; **修订日期:** 2021-10-13

通信作者: 王秋平, 助理研究员, 博士; 电话: 13333856825; E-mail: a21096@163.com

SLM 技术具有高度的加工柔性和成形精度, 相比于传统制造工艺, 无需模具, 制造周期短。由于冷却速率较快(最大可达 $10^6 \sim 10^8$ °C/s)^[3], 晶粒细化使力学性能提升, 能够实现材料-结构-性能的一体化设计和制造。SLM 技术是基于“离散+堆积”原理, 将三维模型切片分层, 转化为 STL 格式导入设备, 以流动性良好的球形金属粉末为原材料, 采用铺粉刮刀将粉末均匀平铺在成形基板表面, 利用高能激光束作为热源, 不受零件三维空间形状和尺寸的限制, 根据轮廓信息规划扫描路径, 如图 1 所示, 金属粉末熔化后形成微小熔池并迅速凝固, 通过逐道搭接、逐层叠加扫描方式制备复杂金属结构件, 包括异形流道、多孔点阵、栅格薄壁等。影响 SLM 成形金属材料加工质量的参数分类如图 2 所示, 除了设备稳定性、环境因素外, 还要从金属粉

末特性和加工参数两个方面考虑。

1.1 SLM 成形铝基合金缺陷形成机理分析

1.1.1 铝合金材料特性的影响

金属粉末的熔化是激光能量耦合进入金属原子内部的宏观表现, 当激光辐射至金属材料表面后, 在一个非常薄的层内, 激光入射能被表面吸收, 其吸收率大部分取决于自由电子的传导吸收。而对于铝合金来说, 实体铝具有较高的自由电子密度, 镜面反射作用剧烈, 其反射率高达 91%, 很难使激光耦合进入材料中, 导致吸收率极低^[4]。且铝对氧的敏感性强, 生成的氧化物薄膜热力学稳定, 很难去除, 一旦熔融不完全将降低熔滴与氧化膜之间的润湿性^[5]。另外, 熔融铝液可以吸收不同含量的气体, 如氧、氮、氢等, 原则上在低温下溶解度降低, 会在连续冷却过程中释放, 但受铝合金较高热

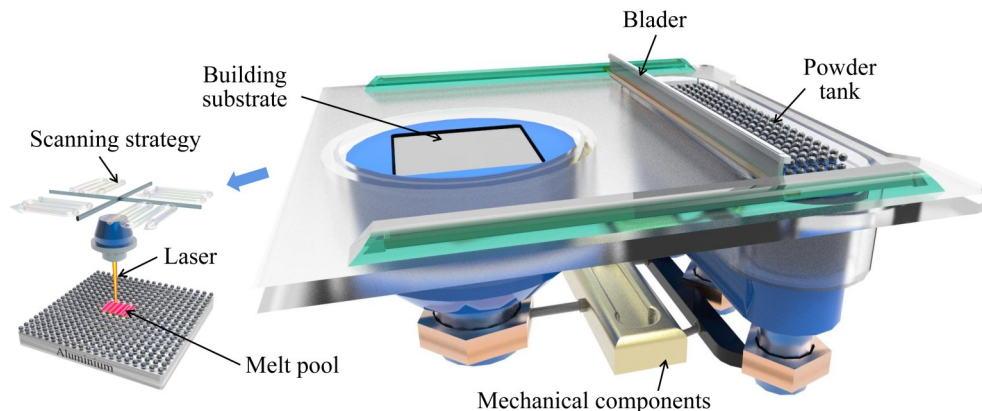


图 1 激光选区熔化装备结构及加工过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SLM equipment and process procedure

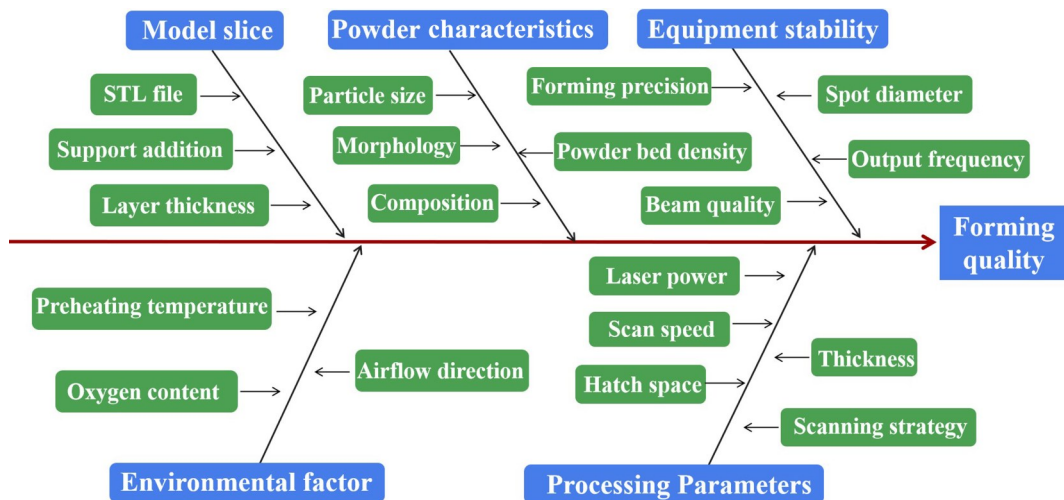


图 2 影响 SLM 成形质量参数分类

Fig. 2 Parameters classification of affecting SLM forming quality

导率和快速凝固过程的影响,若释放的气体在凝固前没有逃离熔池,会残留在熔融区内形成孔洞,导致冶金缺陷的产生(见图3)。

1.1.2 外加条件的影响

在SLM成形铝合金过程中,一旦粉末表面受潮,在激光束作用下,铝会与水发生如下反应:



熔池在高温下会吸收大量的氢,由于凝固结晶速度很快,冷却过程中氢的溶解度突然下降,使氢处于过饱和状态,促使熔池内溶入的氢原子发生反应:



反应生成的分子氢不溶于金属,而在液态金属中形成气泡,当熔池向外的逸出速度小于熔池的凝固速度时,凝固层中形成氢气孔。氢气孔在SLM工艺熔化和凝固过程中的形成和运动过程如图4所示,

随着激光束沿着扫描方向移动,粉末吸收能量后熔化形成的熔池深度大于层厚,层间发生冶金结合。

熔体通过熔化前端和粉末相互接触而富氢,如果熔体的局部固溶度达到极限,气孔开始形核。由于气孔的生长受扩散控制,后续的氢由气孔的气液界面提供。氢在气孔边界层的扩散过程和局部凝固速率限制了氢的供给速率,即一旦凝固前沿捕获氢,气孔生长将停止。一般将粉末转入设备前,需要对粉末进行真空烘干处理。激光与粉末作用形成的熔池上表面与惰性气体接触,受Marangoni流的搅拌作用,少量气体会溶解进入熔池中^[8],向熔体内部发生扩散,经过熔融液体的浮力作用而上浮,气泡的上浮速度可用斯托克斯公式表示:

$$v = \frac{2}{9} \times \frac{(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{\eta} \quad (3)$$

式中: v 为气泡的上浮速度(cm/s); ρ_1 为液态金属的

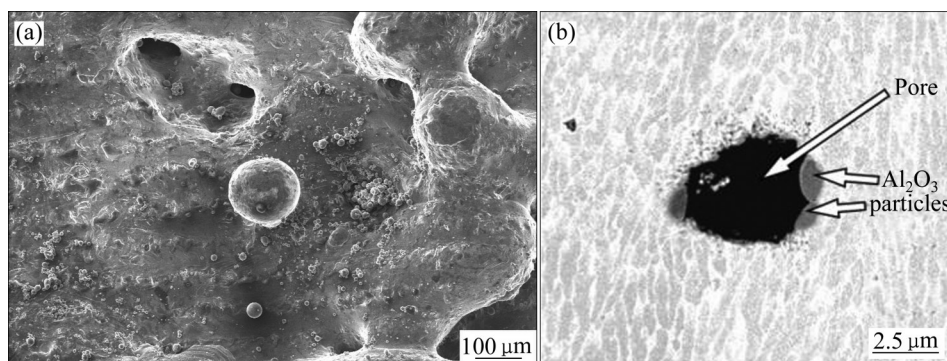


图3 SLM成形铝合金形成的孔洞及球化现象^[6]和孔洞周围分布的氧化物颗粒^[7]

Fig. 3 Holes and balling phenomenon of aluminum alloy fabricated by SLM^[6] (a) and oxide particles distributed around hole^[7] (b)

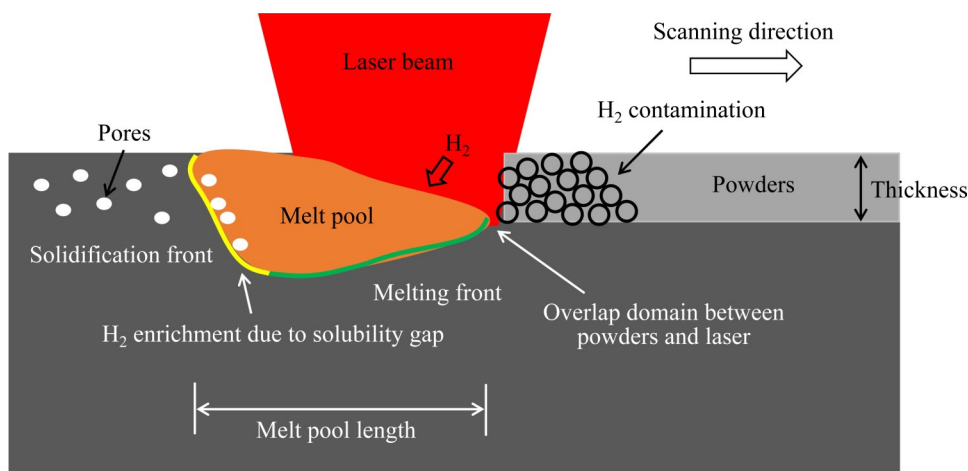


图4 激光与粉床接触区域氢气孔形成示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hydrogen pores formation in contact area between laser and powder bed

密度(g/cm^3); ρ_2 为气体的密度(g/cm^3); g 为重力加速度($980 \text{ cm}/\text{s}^2$); r 为气泡的半径(cm); η 为液态金属黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)。由此可知,气泡半径越小,熔液黏度越大,气泡上浮速度越慢。一旦熔池的结晶速度大于气泡的上浮速度,这些气泡也将作为气孔残留于凝固组织中,形成孔隙缺陷。

1.1.3 激光加工参数的影响

高能激光束熔化金属粉末过程中,充足的线性激光能量输入是保证熔池熔化量足够、扫描轨迹连续、零件致密的关键,而线性激光能量大小受激光功率和扫描速度共同影响。线性激光能量密度 E 的公式一般表示为^[9-12]

$$E = \frac{P}{vht} \quad (4)$$

式中: P 为激光功率; v 为扫描速度; h 为扫描间距; t 为分层厚度。当熔池熔化量不足时,即较低的激光功率和过高的扫描速度相结合,熔池存在时间短,熔体温度低,熔池内熔融金属液流动性缓慢,造成凝固收缩不及时,特别是对于非平衡凝固过程,容易出现冶金缺陷,形成因熔化不完全而导致的缩孔。

激光沿着扫描路径照射粉末过程中,熔化的轨迹可视作为一条液相柱,保持液相柱稳定性的条件为^[13]

$$\frac{\pi D}{\lambda} > 1 \quad (5)$$

式中: D 为未受到平衡状态下液相柱的直径; λ 为激光波长。较低的激光功率结合过高的扫描速度将使液柱熔化量不足, D 值迅速减小,无法满足式(5)条件。由于液相柱不稳定性加强,需要通过球化的方式降低表面能,液相柱沿着扫描方向出现断裂、轨迹不连续和球化现象。在激光熔化成形下一层金属粉末时,熔道不连续处将出现凹坑,逐层堆积后形成孔洞。

1.2 SLM成形铝基合金缺陷控制工艺研究

为了避免发生氧化,在SLM成形过程中常向成型舱内部通入惰性气体^[14],维持氧含量值低于0.1%^[15]。不同于实体对激光的近乎完全反射,金属粉末在颗粒表面形成任意方向的多次反射现象,促使周围颗粒提高吸收率,加快激光能量耦合过程。针对SLM成形铝合金零件中存在的孔洞问题,

ZHANG等^[1]指出通过改变扫描策略、基体预热、重熔处理可以有效降低孔隙率,这与THIJS等^[16]的研究结论一致,即改变扫描策略对零件的孔隙率有影响。ABOULKHAIR等^[17]研究不同加工参数和扫描策略对于孔隙率的影响,研究发现,扫描速度越高、扫描间距越大,导致孔隙率增多,致密度降低,采用恰当的扫描策略(Pre-sinter)可获得99.8%的相对密度。READ等^[18]研究认为,扫描速度和扫描间距是主要影响成形过程中气孔形成的因素,断口形貌表明未熔颗粒是导致局部裂纹产生的原因。GUAN等^[19]研究了不同重熔扫描策略对微观组织的影响,发现二次扫描可以降低晶粒尺寸,弹性模量及显微硬度有所提升。LARROSA等^[20]研究认为,对SLM成形铝合金件进行热等静压技术(Hot isostatic pressing, HIP)处理有助于降低孔隙率,同时发现热处理工艺对孔隙率几乎没有影响。HIRATA等^[21]同样采用HIP技术消除SLM试样内部孔洞,但组织发生改变导致伸长率升高、拉伸强度降低。

1.3 SLM成形铝基合金改善力学性能研究

目前,AlSi12和AlSi10Mg合金的SLM成形工艺研究较为广泛,但拉伸强度很难超过400 MPa^[22-23]。WANG等^[24]采用高能球磨法机械混合纳米级TiC颗粒和铝合金粉末,混合过程如图5所示,在SLM工艺下获得拉伸强度高达482 MPa。GU等^[25]研究了SLM成形TiC颗粒增强铝基合金材料的熔池流动行为,发现TiC颗粒的加入促进激光吸收,减缓热消散,但增加TiC含量致使微观组织中形成粗化的环状颗粒,因此,增强相的含量需要严格控制。对7xxx Al-Zn-Mg和2xxx Al-Cu合金的SLM成形研究中发现,较低的热裂纹抗性导致力学性能降低^[10, 26],很难满足工业需求。朱海龙等^[27]和邹田春等^[28]分别在对7xxx和2xxx铝合金的研究中指出,高强铝合金的SLM成形重点仍然是如何消除热裂纹。为了抑制高强铝合金中裂纹的产生,MARTIN等^[29]利用静电组装技术在7075铝合金金属颗粒表面沉积纳米锆颗粒,铝基粉末表面弥散分布着纳米增强相,利用锆和铝在激光作用下生成的 Al_3Zr 作为非均匀形核的核心,获得等轴晶的同时抑制裂纹形成,其拉伸强度可达383~417 MPa,但该静电组装技术并没有详细介绍,对国内仍处于技

术封锁状态。涂诚等采用低能球磨法制备 ZrH_2 和铝基合金的复合粉体, 在 SLM 工艺下成形, 结果表明在 200 °C 以上 Zr 和铝发生反应, 生成的 Al_3Zr 能够细化晶粒, 降低孔洞、裂纹等缺陷, 力学性能显著提高^[30]。然而, 基于产业化生产和应用为目的, 上述方法耗时长、制备流程复杂。因此, 亟需开发一种新型高强铝合金材料以满足未来工程应用, 实现传统材料的更新换代。相关学者认为, Al-Mg-Sc-Zr 合金在飞机和船舶海工领域应用前景广阔^[31], 近几年逐渐成为研究热点。

2 Mg、Sc、Zr 元素在铝基合金中的作用

Al-Mg 是一种热处理不可强化合金, 其强度主要来自于溶入 Al 中 Mg 原子的固溶强化和加工硬化^[32-33], 随着 Mg 含量的增加, 固溶强化效应得到提高, 促使合金强度增加。另有研究发现, 向合金体系中加入痕量元素可以改善固溶强化效应, 如稀土元素钪^[34-35]。对于铝-钪合金的研究起源于 20 世纪 70 年代, 由于存在纳米 Al_3Sc 析出相, 表现出良好的力学性能^[36]。 Al_3Sc 的晶格参数为 0.410 nm, 非常接近 Al 的晶格参数 0.405 nm, 通过位错-颗粒交互作用可使合金得到强化。KENDIG 等^[37]报道了 Mg 元素的添加可以增加 Al 的晶格参数, 提升

Al_3Sc 与 Al 的共格关系, 进一步降低 Al_3Sc 颗粒粗化的驱动力。NORMAN 等^[38]指出, 当添加 Sc 的含量大于共晶成分(0.55%, 质量分数), 凝固过程中形成的初生 Al_3Sc 金属间相可以显著地细化铝基晶粒。Sc 对合金的作用除了细化晶粒外, 还能在高温下预防再结晶, 添加 0.1%Sc 即可使合金再结晶温度超过 400 °C^[39]。但由于 Sc 的价格比较昂贵, 有关学者尝试利用 Zr 代替 Sc, 在 Al_3Sc 颗粒中, Zr 几乎取代了 Sc 晶格位置的 1/3, 并利用 Zr 在 Al 中的扩散速率极慢的特性来稳定析出相^[40]。RAGHAVAN^[41]指出, Mg-Zr 和 Sc-Zr 体系没有中间相, 而铝基合金中存在 Al_3Zr 和 Al_3Sc 。对于 $Al_3(Sc,Zr)$ 析出相对于铝合金力学性能影响的研究, 需要综合考虑加工参数和热处理工艺对组织演变的影响规律。

3 激光选区熔化成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金的组织与力学性能研究

2014 年, 空客集团创新研发专门用于 SLM 成形的 Scalmetalloy 高强铝合金^[42], 经过热处理后获得相容性良好的塑性(约 12%)和拉伸强度(约 520 MPa), 实现机舱隔离结构、仿生隔板等用于航空航天领域零件的制造。近年来, 有关 Al-Mg-Sc-Zr 高强铝合金的 SLM 成形研究广泛开展。SCHMIDTKE 等^[43]首次采用 SLM 工艺成形 Al-Mg-

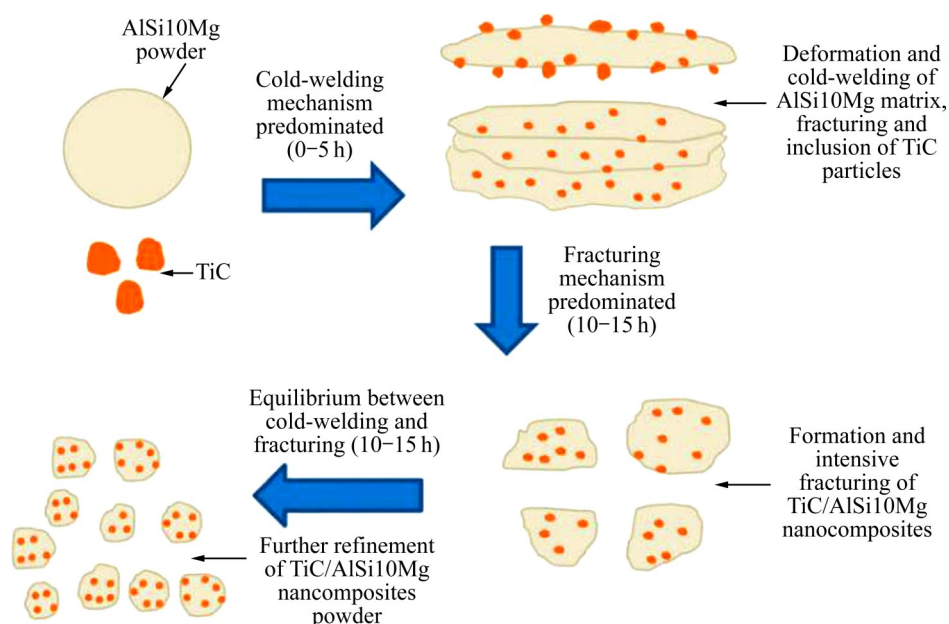


图5 机械球磨法混合铝合金/纳米 TiC 复合粉体示意图^[24]

Fig. 5 Schematic diagram of Al alloy/nano-TiC composite powders mixed by mechanical milling^[24]

Sc-Zr 合金发现,析出相的强化效应是由于 Zr 在富 Sc 核的析出物上形成了壳体结构,经过 325 °C 时效处理、4 h 保温后获得的合金拉伸强度高达 530 MPa。SPIERINGS 等^[44]在 SLM 成形 Al-4.6Mg-0.66Sc-0.42Zr-0.49Mn 的组织中发现了双峰晶粒尺寸分布特征,熔池边界存在 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 和 Al-Mg-氧化物混合颗粒作为铝基凝固的形核点,如图 6 所示,使晶粒得到细化,而熔池中心较高的温度使大多数颗粒溶解,促使粗大的柱状晶生长,最终获得的静态拉伸性能超过 500 MPa,力学性能主要受晶粒细化和硬化效果的影响^[45]。蔡志勇等^[46]在针对 Al-4.0Mg-0.7Sc-0.4Zr-0.5Mn 的研究中发现, Al_3Mg_2 、 $\text{Al}_6(\text{Fe,Mn})$ 、 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 析出相导致晶粒细化,促使合金屈服强度和伸长率提高。另外,该课题组采用室温冷轧和 300 °C、1 h 退火工艺处理

SLM 成形的 Al-Mg-Sc-Zr 合金,微观组织中粗晶粒尺寸降低,高密度的 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 颗粒阻止晶粒长大,最终获得的屈服强度高达 573 MPa^[47]。

LI 等^[48]采用不同的 SLM 扫描策略和加工参数成形 Al-6.2Mg-0.36Sc-0.09Zr 合金,同样发现了双峰晶粒尺寸特征,较高的 Mg 含量使表面扫描轨迹界面处出现大量氧化物和微裂纹, $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 颗粒对晶界的钉扎作用阻碍晶界迁移,显著细化了熔池边界处的 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒,如图 7 所示。LI 等^[49]设计了多组分的 Al-Mg(-Si)-Sc-Zr 铝合金,研究结果表明不含 Si 元素时易产生热裂纹,且随 Mg 含量增加,热裂倾向随之变大;当添加 1.3%Si 到 Al-6Mg-0.2Si-0.1Zr 合金中,晶粒得到细化,抑制了热裂纹形成。随着 Mg 含量的继续增加,改变 Si 含量对微观组织演变和力学性能的影响机理有待讨论。

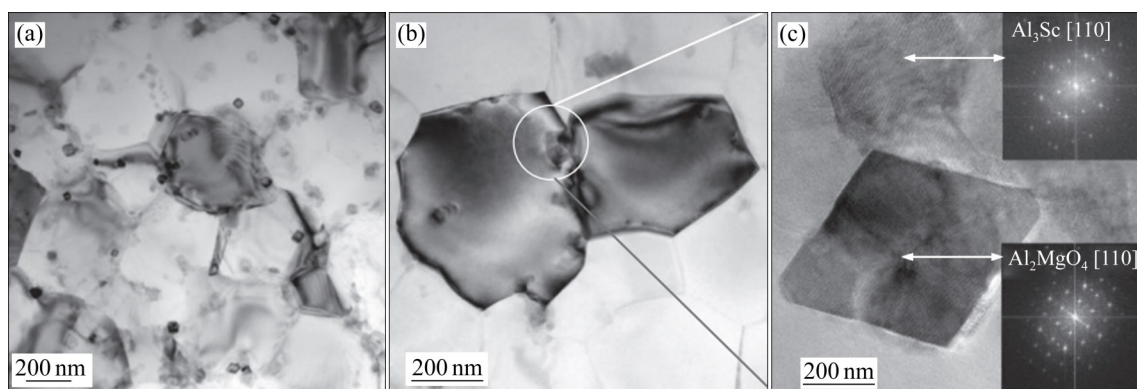


图6 SLM成形 Al-Mg-Sc-Zr-Mn 合金细晶区域明场 STEM 分析^[44]

Fig. 6 Bright filed-STEM analysis in FG-region of SLM-processed Al-Mg-Sc-Zr-Mn alloy^[44]: (a) Overview showing several grains with intragranular particles; (b) [110] oriented grain with two neighbouring grains with intragranular and GB-near particles; (c) GB-near particles at higher magnification with FFT confirming MgAl_2O_4

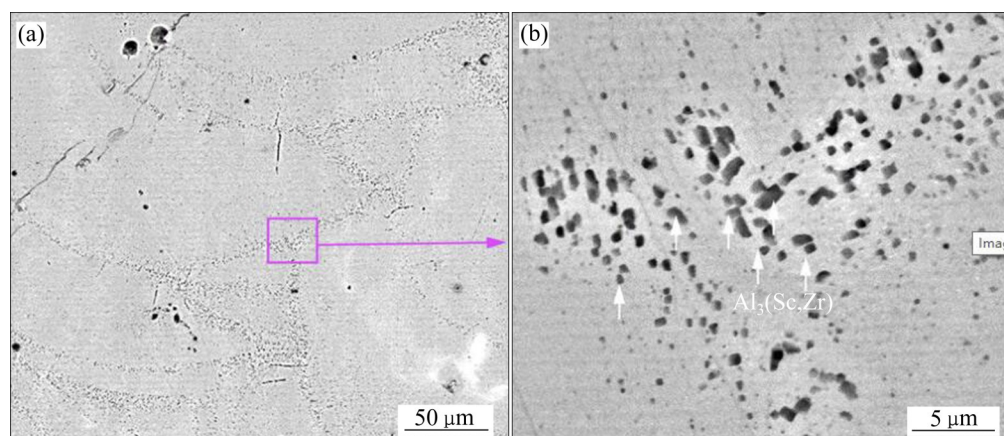


图7 SLM成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金的 SEM 像^[48]

Fig. 7 SEM images of SLM processed Al-Mg-Sc-Zr alloy^[48]: (a) Cross section perpendicular to building direction; (b) $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ particles morphology distributed near melt pool boundary

SHI 等^[50]研究了不同 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金加工参数和溶质固溶、电导率、硬度等之间的关系,在低能量密度下,降低的硬度和电导率主要受孔隙效应影响,而高致密化程度下,主要是固溶的溶质效应占主导。南京航空航天大学顾冬冬教授课题组模拟了 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金在不同扫描速度下熔池的对流传热、析出相分布和力学性能变化,更低的扫描速度能够消除微裂纹和孔洞,获得更高的显微硬度,且熔池底部存在直径 10~40 nm 的球形 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 析出相^[51]。但该研究只对硬度和磨损速率进行了测试,并未探讨扫描速度对于其他力学性能的影响。

耿遥祥课题组^[52-53]研究了不同加工参数和时效处理工艺对高 Mg 含量的 Al-Mg-Sc-Zr 合金组织和力学性能的影响,研究发现,高 Mg 含量有助于降

低组织织构,时效处理使显微硬度和压缩屈服强度均有提升。另外,该课题组设计了同时提高(Mg-Mn)和(Sc-Zr)含量的超高强度 Al-Mn-Mg-Sc-Zr 铝合金,经时效处理后,最大拉伸强度高达 700 MPa 以上^[54]。同样地,莫纳什大学吴鑫华院士课题组^[55]引入 Mn 和 Sc 作为铝合金的强化元素,经热处理后, Mn 原子引起的局部应变场与晶格相互作用,阻止位错在晶格中自由移动,使屈服强度提升至 560 MPa、伸长率为 18%。该课题组还开展了 Al-Mn-Mg-Sc-Zr 铝合金的工艺优化研究,微观组织中出现双峰晶粒结构特征(见图 8(a)),合金强度的提升与晶界处分布的 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 和富 Mn(Fe) 准晶有关^[56-57](见图 8(b)~(c))。由此可见,通过优化元素配比并采用适合的热处理工艺,在固溶强化、析出强化和细晶强化等多种强化机制作用下,该合金可获

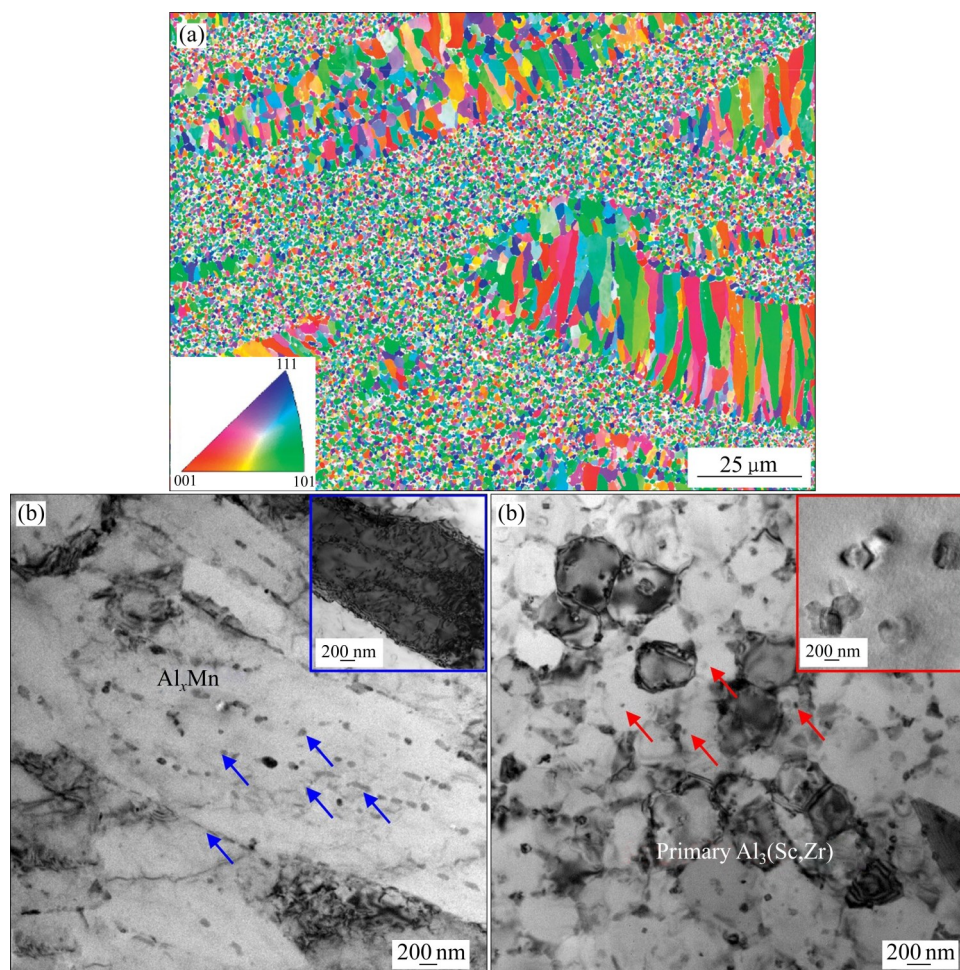


图8 SLM成形 Al-Mn-Sc 合金晶粒取向和明场 TEM 像^[57]

Fig. 8 Grain orientation and BF-TEM images of SLM-processed Al-Mn-Sc alloys^[57]: (a) EBSD map of equiaxed-columnar bimodal grain structures in vertical direction (inset picture representing different grains orientation based on different colors), (b) Columnar grain regions showing Al_xMn particles (inset picture highlighting columnar grain tilted to $\langle 011 \rangle$ axis), (c) Equiaxed grain regions (inset picture showing some $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ particles)

得的力学性能有望进一步提升。

林鑫教授团队^[58]对比分析了 SLM 和定向能量沉积(Directed energy deposition, DED)成形 Sc/Zr 改善的 Al-Mg 合金强韧化机制, 受初生析出相不同析出行为的影响导致晶粒大小不一, SLM 成形试样中发现超细晶区(见图 9), 其屈服强度高于 DED 成形的试样, 但伸长率相当, 结合应力分配试验探讨了强塑性协同机制, 阐明了 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金强度与伸长率协同提升的本质原因。

综上所述, 细晶强化与析出强化是 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金展现出优异性能的主要原因, 强化效应遵循经典的 Hall-Petch 关系, 显微组织主要由等轴晶区和柱状晶区组成。目前, 关于 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 力学性能的研究主要集中在拉伸性能、伸长率、压缩强度、显微硬度等方面, 为了拓展高强铝合金的应用领域, 应进一步探究其疲劳性能, 特别是海洋领域波浪载荷频率很低(0.2 Hz 以

下)条件下, 不同时效处理工艺引起的组织和析出相改变对低周疲劳性能的影响规律有待探讨。

4 激光选区熔化成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金的耐腐蚀性能

针对海洋船舶应用领域, 长时间处于高盐侵蚀的海洋环境条件下, 需要考虑铝合金的耐腐蚀性能。目前, 对 Al-Si 合金耐腐蚀性能的研究较多, 快速冷却凝固条件下, SLM 成形的 Al-Si 合金中形成典型的 $\alpha(\text{Al})$ 基体和连续网格状 Al-Si 共晶组织^[59]。施加恰当的后热处理工艺有助于释放残余应力, 但显微组织的改变会影响力学性能和耐腐蚀性。LI 等^[60]参照标准 T6 工序在不同的温度下对 SLM 成形 Al-Si 合金进行固溶+时效热处理, 组织中网状的共晶 Si 从 Al 基体中析出, 形成单独的 Si 颗粒, 如图 10 所示。GU 等^[61]对比分析了 SLM 成形

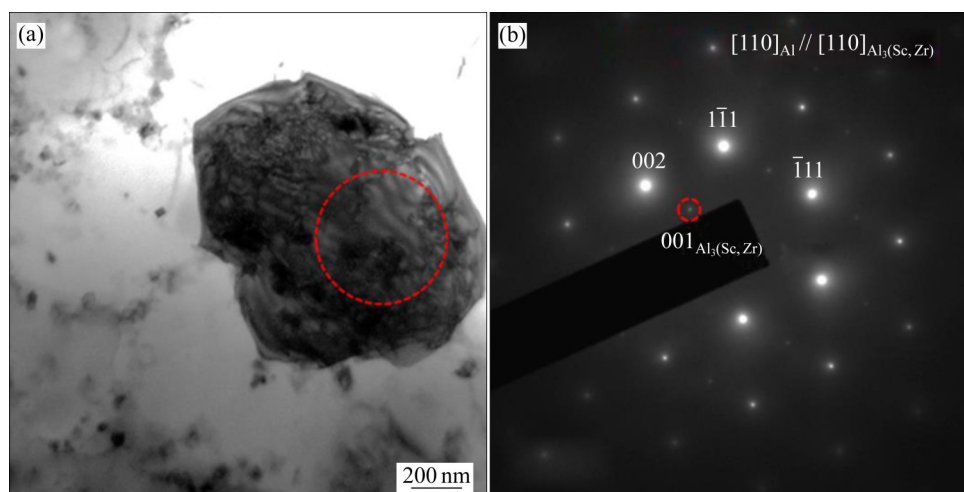


图 9 超细晶区域的明场 TEM 像和 Al 晶粒中 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 颗粒的选区衍射图^[58]

Fig. 9 TEM-BF images taken from ultrafine grains region (a) and selective area diffraction pattern of $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ particle within Al grain^[58] (b)

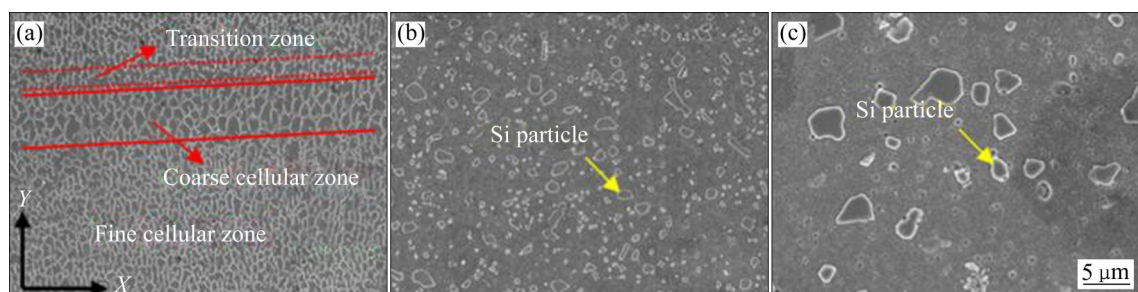


图 10 Al-Si 合金典型显微组织^[60]

Fig. 10 Typical microstructure of Al-Si alloy^[60]: (a) Three distinctive regions processed by SLM; (b) Si particles precipitation after heat treatment at 500 °C for 2 h; (c) Si particles coarsening after heat treatment at 500 °C for 2 h and 180 °C for 12 h

和固溶处理 Al-Si 合金浸泡溶剂中 7 d 后的腐蚀性能变化,发现组织中 Si 颗粒发生了粗化,热处理后的合金耐腐蚀性能降低。

目前,国内外对于 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金耐腐蚀性能的研究较少,顾冬冬教授团队^[62]在 3.5 % (质量分数) 的 NaCl 熔液中研究基于不同打印平面成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金的腐蚀行为,在较低的电流密度条件下,XY 平面的耐腐蚀性高于 XZ 平面,主要与熔池边界析出的 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相、晶粒尺寸、织构取向有关。另外,该团队对比分析了 SLM 成形试样热处理前后的耐腐蚀性能,在电化学腐蚀过程中,SLM 成形试样表面出现钝化膜,热处理试样表面钝化膜很容易脱落形成点蚀,且热处理使 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 析出相粗化和聚集,不利于耐腐蚀性^[63]。需要指出的是,当 Mg 的质量分数大于 3% 时,Al-Mg 合金在 100 °C 以上进行稳定化退火时, β 相(Al_3Mg_2)沿晶界析出,会增加应力腐蚀裂纹的敏感性,导致耐晶间腐蚀能力弱^[33],容易诱发零件结构在服役过程中突然失效。在含氯化物的环境中,铝合金易发生点蚀,特别是在铝基和金属间化合物的界面或缺陷处,在循环载荷和腐蚀条件下发展为疲劳裂纹形核位置^[64]。因此,后续要加强 Al-Mg-Sc-Zr 合金腐蚀疲劳性能的研究,这对于预测船舶海工零件的服役寿命具有极大的工程应用价值。

5 未来研究与发展趋势

现阶段,大量关于高强铝合金的报道主要集中在航空航天领域,如飞机的起落架等,对于传统的船舶与海工行业,高强铝合金的应用处于起步和探索阶段。江苏科技大学海洋装备研究院采用 SLM 工艺制备了不锈钢 LNG 汽化器核心换热部件,能够完全满足超高压、超低温的运行条件,设计成本和制造周期大幅度降低,汽化量可达 500 m^3/h 。由于天然气在低温下液化而成的,为了提高汽化效率,LNG 汽化器需要散热性能更好的材料。基于 Sc/Zr 改善的 Al-Mg 高强铝合金无低温脆性,适用于低温环境,且热导率高,具有良好的耐海水腐蚀性能,密度是钢材的 1/3,轻量化效果明显。另外,江苏科技大学海洋装备研究院于 2019 年引进荷兰

Additive Industries Metalfab1 (AI) 金属打印机(见图 11(a)),该设备专门开发了 Scalmalloy 高强铝合金的加工参数,成形质量高(见图 11(b))。采用 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 合金的 LNG 汽化器不仅有利于提高液化天然气的汽化能力,还能提升船舰的时速以及燃油经济性,已成为船舶海工领域的发展趋势。

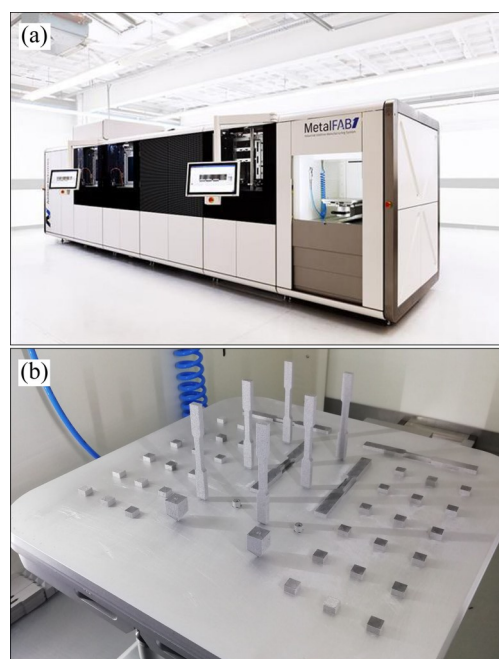


图 11 工业级大尺寸 3D 打印机 MetalFAB1 和 SLM 成型的高强铝合金试样

Fig. 11 Industrial large-scale 3D machine MetalFAB1(a) and SLM-processed high strength aluminum alloy samples (b)

对于采用 SLM 工艺制备应用船体的其他构件,如舷内外机的螺旋桨、推进器等,要综合考虑腐蚀环境和循环载荷的交互作用。对于高强铝合金结构,外部应力会导致腐蚀电池平衡电位的偏移,使腐蚀电流密度增大,加速腐蚀介质作用下的电化学反应进程,而铝合金表面的电化学反应反过来又会引起附加的位错流,对铝合金产生增塑作用,使得结构局部应力应变增大^[65]。在腐蚀环境和循环载荷交互作用下,高强铝的表面裂纹扩展速率加快,易发生断裂失效,影响使用寿命^[66],造成灾难性事故。因此,深入开展侵蚀-微动耦合作用下 SLM 成形高强铝的腐蚀疲劳裂纹萌生和扩展行为、服役寿命预测、损伤失效机制等研究是非常紧迫的,有助于推动未来船舶海工领域 SLM 成形 Al-Mg-Sc-Zr 结构件的产业化应用进程。

REFERENCES

- [1] ZHANG J L, SONG B, WEI Q S, et al. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(2): 270–284.
- [2] 陈超, 刘李明, 徐江敏. 金属增材制造技术在船舶与海工领域中的应用分析[J]. *中国造船*, 2016, 57(3): 215–225.
CHEN Chao, LIU Li-ming, XU Jiang-min. Application of metal additive manufacturing in shipbuilding and construction of marine engineering[J]. *Shipbuilding of China*, 2016, 57(3): 215–225.
- [3] LI Y L, GU D D. Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder[J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 856–867.
- [4] ZHAO H, WHITE D R, DEBROY T. Current issues and problems in laser welding of automotive aluminium alloys [J]. *International Materials Reviews*, 1999, 44(6): 238–266.
- [5] SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. On the role of magnesium and nitrogen in the infiltration of aluminium by aluminium for rapid prototyping applications[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(10): 3019–3025.
- [6] 关杰仁. 铝合金选择性激光熔化成形工艺控制与组织性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
GUAN Jie-ren. Process control, microstructure and properties of selective laser melted aluminium alloy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [7] TANG M, PISTORIUS P C. Oxides, porosity and fatigue performance of AlSi10Mg parts produced by selective laser melting[J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 94: 192–201.
- [8] DING X P, WANG L Z. Heat transfer and fluid flow of molten pool during selective laser melting of AlSi10Mg powder: Simulation and experiment[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, 26: 280–289.
- [9] RAO H, GIET S, YANG K, et al. The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting[J]. *Materials & Design*, 2016, 109: 334–346.
- [10] ZHANG H, ZHU H, QI T, et al. Selective laser melting of high strength Al-Cu-Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 656: 47–54.
- [11] GU D D, SHEN Y F. Effects of processing parameters on consolidation and microstructure of W-Cu components by DMLS[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1/2): 107–115.
- [12] ZHANG L C, SERCOMBE T B. Selective laser melting of low-modulus biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy: Effect of laser point distance[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 520: 226–233.
- [13] YADROITSEV I, GUSAROV A, YADROITSAVA I, et al. Single track formation in selective laser melting of metal powders[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(12): 1624–1631.
- [14] FERRAR B, MULLEN L, JONES E, et al. Gas flow effects on selective laser melting (SLM) manufacturing performance[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, 212(2): 355–364.
- [15] WANG X J, ZHANG L C, FANG M H, et al. The effect of atmosphere on the structure and properties of a selective laser melted Al-12Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 597: 370–375.
- [16] THIJS L, KEMPEN K, KRUTH J P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1809–1819.
- [17] ABOULKHAIR N T, EVERITT N M, ASHCROFT I, et al. Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting[J]. *Additive Manufacturing*, 2014, 1/2/3/4: 77–86.
- [18] READ N, WANG W, ESSA K, et al. Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimisation and mechanical properties development[J]. *Materials & Design*, 2015, 65: 417–424.
- [19] GUAN J R, JIANG Y H, ZHANG X W, CHONG X Y. Microstructural evolution and EBSD analysis of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser remelting[J]. *Materials Characterization*, 2020, 161: 110079.
- [20] LARROSA N O, WANG W, READ N, et al. Linking microstructure and processing defects to mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg alloy[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2018, 98: 123–133.
- [21] HIRATA T, KIMRUA T, NAKAMOTA T. Effects of hot isostatic pressing and internal porosity on the performance of selective laser melted AlSi10Mg alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 772: 138713.
- [22] OLAKANMI E O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al-Mg, and Al-Si powders: Effect of processing conditions and powder properties[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013, 213(8): 1387–1405.
- [23] KEMPEN K, THIJS L, VAN H J, et al. Processing

- AlSi10Mg by selective laser melting: parameter optimisation and material characterisation[J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 31(8): 917–923.
- [24] WANG H Q, GU D D. Nanometric TiC reinforced AlSi10Mg nanocomposites: Powder preparation by high-energy ball milling and consolidation by selective laser melting[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(13): 1639–1651.
- [25] GU D D, YUAN P P. Thermal evolution behavior and fluid dynamics during laser additive manufacturing of Al-based nanocomposites: Underlying role of reinforcement weight fraction[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(23): 233109.
- [26] MONTERO-SISTIAGA M L, 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.
- [27] 朱海红, 廖海龙. 高强铝合金的激光选区熔化成形研究现状[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 22–28.
ZHU Hai-hong, LIAO Hai-long. Research status of selective laser melting of high strength aluminum alloy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 22–28.
- [28] 邹田春, 欧尧, 秦嘉徐. 高强铝合金增材制造技术的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(20): 34–37.
ZOU Tian-chun, OU Yao, QIN Jia-xu. Research development of additive manufacturing of high-strength aluminium alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(20): 34–37.
- [29] 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.
- [30] 涂诚, 刘允中, 胡亮, 等. 激光选区熔化成形 ZrH₂/6060 铝合金的显微组织与力学性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2019, 24(4): 349–357.
TU Cheng, LIU Yun-zhong, HU Liang, et al. Microstructures and mechanical properties of ZrH₂/6060 aluminum alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2019, 24(4): 349–357.
- [31] ORLOV D, RESHETOV A, SYNKOV A, et al. Twist extrusion as a tool for grain refinement in Al-Mg-Sc-Zr alloys[C]// *Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation*, Dordrecht: Springer, 2006: 77–82.
- [32] WEN S P, WANG W, ZHAO W H, et al. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al-Mg-Er-Zr alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687: 143–151.
- [33] 王在玲, 邓运来, 伍鹏飞, 等. 均匀化工艺对 Al-4.46Mg 合金腐蚀和疲劳性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(5): 1042–1048.
- WANG Zai-ling, DENG Yun-lai, WU Peng-fei, et al. Effect of homogenization on corrosion and fatigue performance of Al-4.46Mg alloy[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50(5): 1042–1048.
- [34] NOVOTNY G M, ARDELL A J. Precipitation of Al₃Sc in binary Al-Sc alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 318(1/2): 144–154.
- [35] HUANG X, PAN Q L, LI B, et al. Effect of minor Sc on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Zr alloy metal-inert gas welds[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 629: 197–207.
- [36] COSTA S, PUGA H, BARBOSA J, et al. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al-Sc alloys[J]. *Materials & Design*, 2012, 42: 347–352.
- [37] KENDIG K L, MIRACLE D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(16): 4165–4175.
- [38] NORMAN A F, PRANGNELL P B, et al. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(16): 5715–5732.
- [39] FANG H J, LIU H, YAN Y, et al. Evolution of texture, microstructure, tensile strength and corrosion properties of annealed Al-Mg-Sc-Zr alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 804: 140682.
- [40] CHEN Z G, RINGER S P, ZHENG Z Q, et al. Microstructural evolution in Al-Sc and Al-Sc-Zr alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546/547/548/549: 629–632.
- [41] RAGHAVAN V. Al-Mg-Sc-Zr (Aluminum-Magnesium-Scandium-Zirconium) [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008, 29(2): 192–193.
- [42] SPIERINGS A B, DAWSON K, VOEGTLIN M, et al. Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting[J]. *CIRP Annals—Manufacturing Technology*, 2016, 65(1): 213–216.
- [43] SCHMIDTKE K, PALM F, HAWKINS A, et al. Process and mechanical properties: Applicability of a scandium modified Al-alloy for laser additive manufacturing[J]. *Physics Procedia*, 2011, 12: 369–374.
- [44] SPIERINGS A B, DAWSON K, HEELING T, et al. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2017, 115: 52–63.
- [45] SPIERINGS A B, DAWSON K, KERN K, et al. SLM-processed Sc- and Zr-modified Al-Mg alloy: Mechanical

- properties and microstructural effects of heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 701: 264–273.
- [46] MA R L, PENG C Q, CAI Z Y, et al. Effect of bimodal microstructure on the tensile properties of selective laser melt Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152422.
- [47] MA R L, PENG C Q, CAI Z Y, et al. Enhanced strength of the selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr alloy by cold rolling [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 775: 138975.
- [48] LI R D, WANG M B, YUAN T C, et al. Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al-6.2 Mg alloy: Processing, microstructure, and properties[J]. *Powder Technology*, 2017, 319: 117–128.
- [49] LI R D, WANG M B, LI Z M, 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.
- [50] SHI Y J, ROMETSCH P, YANG K, et al. Characterisation of a novel Sc and Zr modified Al-Mg alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Letters*, 2017, 196: 347–350.
- [51] ZHANG H, GU D D, YANG J K, et al. Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 23: 1–12.
- [52] 陈金汉, 耿遥祥, 候 裕, 等. 选区激光熔化 Al-Mg-Sc-Zr 合金成形性及力学性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(11): 3882–3889.
- CHEN Jin-han, GENG Yao-xiang, HOU Yu, et al. Formation and mechanical properties of Al-Mg-Sc-Zr alloy prepared by selective laser melting[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(11): 3882–3889.
- [53] TANG H, GENG Y X, LUO J J, et al. Mechanical properties of high Mg-content Al-Mg-Sc-Zr alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27(8): 2592–2599.
- [54] TANG H, GENG Y X, BIAN S N, et al. An ultra-high strength over 700MPa in Al-Mn-Mg-Sc-Zr alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2022, 35(3): 466–474.
- [55] JIA Q B, BOMETSCH P, KRNSTEINER P, et al. Selective laser melting of a high strength Al-Mn-Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms[J]. *Acta Materialia*, 2019, 171: 108–118.
- [56] BAYOUMY D, SCHLIEPHAKE D, DIETRICH S, et al. Intensive processing optimization for achieving strong and ductile Al-Mn-Mg-Sc-Zr alloy produced by selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109317.
- [57] JIA Q B, ROMETSCH P, CAO S, et al. Towards a high strength aluminium alloy development methodology for selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2019, 174: 107775.
- [58] WANG Z H, LIN X, KANG N, et al. Strength-ductility synergy of selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr alloy with a heterogeneous grain structure[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101260.
- [59] CHEN H W, ZHANG C Q, JIA D, et al. Corrosion behaviors of selective laser melted aluminum alloys: A review[J]. *Metals*, 2020, 10(1): 102.
- [60] LI W, LI S A, LIU J, et al. Effect of heat treatment on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting: Microstructure evolution, mechanical properties and fracture mechanism[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 663: 116–125.
- [61] GU X H, ZHANG J X, FAN X L, et al. Corrosion behavior of selective laser melted AlSi10Mg alloy in NaCl solution and its dependence on heat treatment[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33(3): 327–337.
- [62] GU D D, ZHANG H, DAI D H, et al. Anisotropic corrosion behavior of Sc and Zr modified Al-Mg alloy produced by selective laser melting[J]. *Corrosion Science*, 2020, 170: 108657.
- [63] ZHANG H, GU D D, DAI D H, et al. Influence of heat treatment on corrosion behavior of rare earth element Sc modified Al-Mg alloy processed by selective laser melting[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145330.
- [64] LEON A, AGHION E. Effect of surface roughness on corrosion fatigue performance of AlSi10Mg alloy produced by Selective Laser Melting (SLM)[J]. *Materials Characterization*, 2017, 131: 188–194.
- [65] 王安东, 陈跃良, 卞贵学, 等. 飞机用高强度铝合金腐蚀疲劳研究进展[J]. *航空制造技术*, 2017 (20): 95–103.
- WANG An-dong, CHEN Yue-liang, BIAN Gui-xue, et al. Research progress on corrosion fatigue of high strength aluminum alloy of aircraft[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2017 (20): 95–103.
- [66] 李 辉, 付磊, 林 莉, 等. 金属材料的腐蚀疲劳研究进展[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(6): 7–12.
- LI Hui, FU Lei, LIN Li, et al. Research progress on corrosion fatigue of metallic materials[J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50(6): 7–12.

Research development of selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr high strength aluminum alloy

GUAN Jie-ren, CHEN Chao, DING Hong-yu, YIN Yan-jun, SHU Chao-ping, YUAN Kang,
CHEN He-he, WANG Fan, WANG Qiu-ping

(Marine Equipment and Technology Institute,
Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: The aluminum alloys have the characteristics of light weight, high specific strength and excellent corrosion resistance, which have been widely applied in aerospace, marine engineering, automotive industry and other advanced and precise manufacturing fields. The aluminum alloy parts formed based on the selective laser melting technology can meet the manufacturing requirements of complex customized structures for lightweight and functional integration, displaying potential development space and advantages in the field of ship and marine engineering. The key technical difficulties of selective laser melted high strength aluminum alloy were summarized, including the formation mechanism of defects during rapid solidification and process control methods. The research status and important progress of selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr high strength aluminum alloy at home and abroad were mainly introduced. The difficult problems and future development trends were discussed. These provide ideas for the engineering application and mechanism exploration in the field of ship and marine engineering.

Key words: high strength aluminum alloy; selective laser melting; defects; $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ precipitated phase; heat treatment; corrosion property

Foundation item: Project(20KJD430005) supported by the Natural Science Foundation for Colleges and Universities of Jiangsu Province, China

Received date: 2021-04-02; **Accepted date:** 2021-10-13

Corresponding author: WANG Qiu-ping; Tel: +86-13333856825; E-mail: a21096@163.com

(编辑 龙怀中)