

选区激光熔化高强铝合金缺陷的形成及控制研究进展

鲁 强¹ 李 凯^{1,2} 杨明军¹ 李丽娅¹ 李瑞迪¹ 杜 勇^{1,2} 张 莹³ 王继成³ 李谷南³

(1.中南大学粉末冶金国家重点实验室; 2.中南大学材料微结构研究所; 3.珠海市润星泰电器有限公司)

摘 要 介绍了高强铝合金在选区激光熔化成形过程中的气孔、热裂纹等缺陷类型,总结了最新研究成果中控制缺陷形成的措施,如合理控制工艺参数、添加异质形核剂等。介绍了相图热力学计算中希尔凝固与相平衡模块在选区激光熔化成形高强铝合金设计与制备中的应用,提出了利用相图热力学计算优化合金成分、促进 α -AlFeMnSi 快速形核等来获得新型无裂纹的选区激光熔化成形高强铝合金材料的新途径,可以实现选区熔化成形高强铝合金的快速设计。

关键词 铝合金;选区激光熔化;缺陷;热力学相图计算;热裂纹

中图分类号 TG146.21;TG249.9

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress in Formation and Control of Defects in High-strength Aluminum Alloys by Selective Laser Melting

Lu Qiang¹, Li Kai^{1,2}, Yang Mingjun¹, Li Liya¹, Li Ruidi¹, Du Yong^{1,2},
Zhang Ying³, Wang Jicheng³, Li Gu'nan³

(1.State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University; 2.Institute of Materials Microstructure, Central South University; 3.Zhuhai Runxingtai Electrical Equipment Co., Ltd.)

Abstract: The defects such as pores and hot cracks forming in high-strength aluminum alloys during the selective laser melting process were described. The methods to control the formation of defects in the latest researches were summarized, such as reasonable control of process parameters and addition of heterogeneous nucleating agents. The application of the Scheil and phase equilibrium modules, belonging to the phase diagram thermodynamic calculation, in the design and preparation of high-strength aluminum alloy by selected laser melting was introduced. A new method using phase diagram thermodynamic calculation to optimize the alloy composition and promote the rapid nucleation of α -AlFeMnSi was presented, which can realize the quick design of high-strength aluminum alloy without cracks by selected laser melting.

Key Words: Aluminum Alloy, Selective Laser Melting, Defects, Thermodynamic Calculation of Phase Diagram, Hot Cracks

增材制造,又称 3D 打印,是以三维数字模型为基础,通过层层叠加打印的方式将粉末状的金属或者塑料等粘性材料制造为机械结构件的技术。3D 打印具有材

料利用率高、无模具制备、方便快捷以及精准实体复制等特点,有利于进行复杂产品的快速制造,在单件小批量生产以及结构复杂的零部件生产中具有独有的特点,

收稿日期:2020-12-17;修改稿收到日期:2021-01-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51531009,51820105001,51574293)

第一作者简介:鲁强,男,1994 年出生,博士研究生,长沙(410083),E-mail:luqiangsdly@163.com

通信作者:李凯,男,1986 年出生,副教授,长沙(410083),E-mail:leking@csu.edu.cn

通信作者:李丽娅,女,1973 年出生,研究员,长沙(410083),E-mail:liliya@csu.edu.cn

引用格式:鲁强,李凯,杨明军,等. 选区激光熔化高强铝合金缺陷的形成及控制研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(6):703-712.

LU Q, LI K, YANG M J, et al. Research progress in formation and control of defects in high-strength aluminum alloys by selective laser melting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):703-712.

[22] ZHANG Z, CHEN D L. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1 321-1 326.

[23] DAI L H, LING Z, BAI Y L. Size-dependent inelastic behavior of particle-reinforced metal-matrix composites[J]. Composites Sci-

ence and Technology, 2001, 61: 1 057-1 063.

[24] KIM C S, SOHN I L, NEZAFATI M, et al. Prediction models for the yield strength of particle-reinforced unimodal pure magnesium (Mg) metal matrix nanocomposites(MMNCs)[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 4 191-4 204.

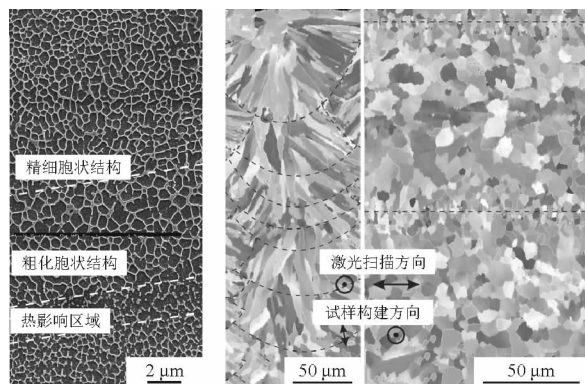
(编辑:刘卫)

已广泛应用于航空航天、汽车制造等工业^[1,2]。目前在金属材料中常用的 3D 打印技术主要有选区激光熔化 (SLM)、电子束选区熔化 (EBSM)、选择性激光烧结 (SLS) 以及激光近净成形 (LENS) 等^[3], 其中选区激光熔化技术成形精度高, 可以制备复杂精密的零件, 已成为金属增材制造领域的研究热点^[4]。选区激光熔化技术的操作流程如下^[5]: ①将三维 CAD 模型转化为仪器可识别的模型文件; ②根据模型文件调整加工平台的高度与位置等; ③将三维的结构模型划分为等厚的片层; ④进行打印前预处理, 如添加支撑材料, 加热底板等以减少缺陷产生; ⑤在底板上铺一层预定厚度的粉末, 然后利用激光束在 $x-y$ 平面上移动并选择性地扫描和熔化预定区域; ⑥将加工平台向下移动一定厚度, 同时进行下一层试样的扫描与熔化。

铝合金具有低密度、高比强度、优异的成形性、良好的抗腐蚀性能、优良的导电导热性, 同时回收利用率很高, 符合可持续发展的需求。因此, 铝合金作为一种轻量化材料已被广泛应用于航空航天、交通运输等领域^[6]。根据其主要合金元素的不同, 可以划分为 1xxx~8xxx 等 8 大系列^[7]。在轻量化产业中, 4xxx 系 Al-Si 铸造合金因其良好的耐热性能, 在汽车发动机领域得到广泛应用; 6xxx 系 Al-Mg-Si-(Cu) 变形铝合金因其在成形性上的优势已被广泛用作汽车车身板材。在航空用铝合金中, 根据不同飞机结构件服役时对性能的不同要求, 目前常用的有 2xxx 系 Al-Cu 合金、7xxx 系 Al-Zn-Mg-Cu 合金以及 8xxx 系 Al-Li 合金等, 其中以 2xxx 和 7xxx 最为常用。2xxx 系铝合金包括 Al-Cu-Mg、Al-Cu-Mn、Al-Cu-Mg-Fe-Ni 等, 具有高强度以及良好的耐热性能, 但是其耐腐蚀性能较低; 7xxx 系铝合金主要为 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 其具有高强度、高韧性、优良的耐热性以及良好的抗腐蚀性能等。

选区激光熔化技术在成形过程中容易形成热裂纹以及气孔等缺陷, 通过调整工艺条件, 目前已成功制备无裂纹的 Al-10Si-Mg、Al-12Si 等富 Si 的铝合金, 这是由于在这些合金中存在大量 Al-Si 共晶组织, 使得合金具有了良好的铸造性能、较低的收缩率和较低的熔化温度, 适合选区激光熔化成形工艺^[8]。图 1 为选区激光熔化成形的 Al-10Si-Mg 合金的微观组织^[9], 与传统铸造工艺相比, 选区激光熔化成形过程中高的热梯度使得合金产生了亚微米级胞状组织、细小的晶粒以及织构等强化组织, 可以有效地提高试样的强度与硬度^[10,11]。Al-10Si-Mg 合金等 Al-Si 系合金具有良好的可焊性, 但其强度和延展性等不如 6xxx 系以及 7xxx 系等高强铝合金。由于航空航天等领域对材料强度等要求较高, 因

此, 需要通过结合选区激光熔化技术, 制备无裂纹且致密度高的高强铝合金零件, 满足航空航天以及交通运输等领域的需求。



(a) 胞状组织结构 (b) 不同方向的 EBSD 图片

图 1 Al-10Si-Mg 合金选区激光熔化成形过程中典型的胞状组织结构与不同方向的 EBSD 图片^[9]

Fig.1 Typical cellular structure and EBSD images in different directions of Al-10Si-Mg alloy formed by selective laser melting^[9]

本课题从结构缺陷与微观结构优化等方面对国内外选区激光熔化成形工艺在高强铝合金增材制造方面的发展进行介绍。此外, 通过介绍相图热力学辅助设计应用于开发 SLM 高强铝合金, 提出了该设计方法的前景及发展方向。

1 选区激光熔化成形高强铝合金缺陷类型

1.1 气孔

气孔作为选区激光熔化技术中常见的缺陷, 存在于各材料体系中^[12~17]。ABOULKHAIR N T 等^[13]以及 YANG K V 等^[14]根据气孔的形状以及形成机制, 将选区激光熔化成形的铝合金中的气孔分为两类: 尺寸在 10 μm 左右的冶金气孔 (见图 2a 箭头) 和尺寸为几百 μm 的不规则气孔 (见图 2b 箭头)。WEINGARTEN C 等^[16]利用质谱仪检测出冶金气孔中的主要成分为氢气, 因此将冶金气孔定义为氢气孔。粉末颗粒表面的水分以及材料本身溶解的氢会导致 SLM 过程中熔体氢含量远高于铝合金熔体的溶解度, 从而促进熔体中氢气孔的生成。因此, 为了减少冶金气孔的产生, 需要对铝合金粉末原料进行干燥。MASKERY I 等^[15]利用电子计算机断层扫描 (Computed Tomography, CT) 发现了在大气孔内部有未熔化的粉末, TANG M 等^[17]利用背散射图片在大气孔边缘发现氧化物存在 (见图 3)。未熔化的粉末与氧化物在颗粒表面均会有氧化层, 而熔融的铝合金与氧化物的润湿性差, 因此熔融合金的合并, 导致了尺寸较大的不规则气孔产生。

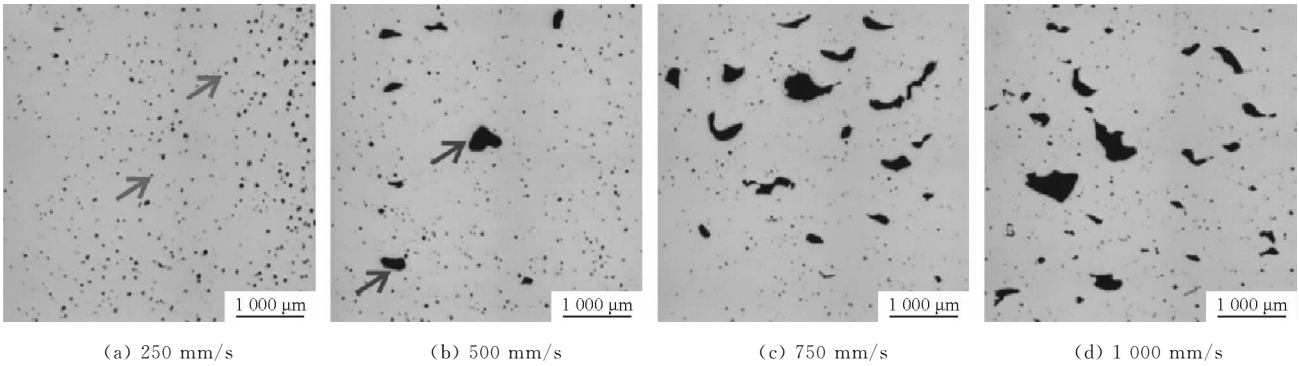


图 2 不同扫描速率下的气孔形貌^[13]
Fig.2 Morphology of pores at different scan rates^[13]

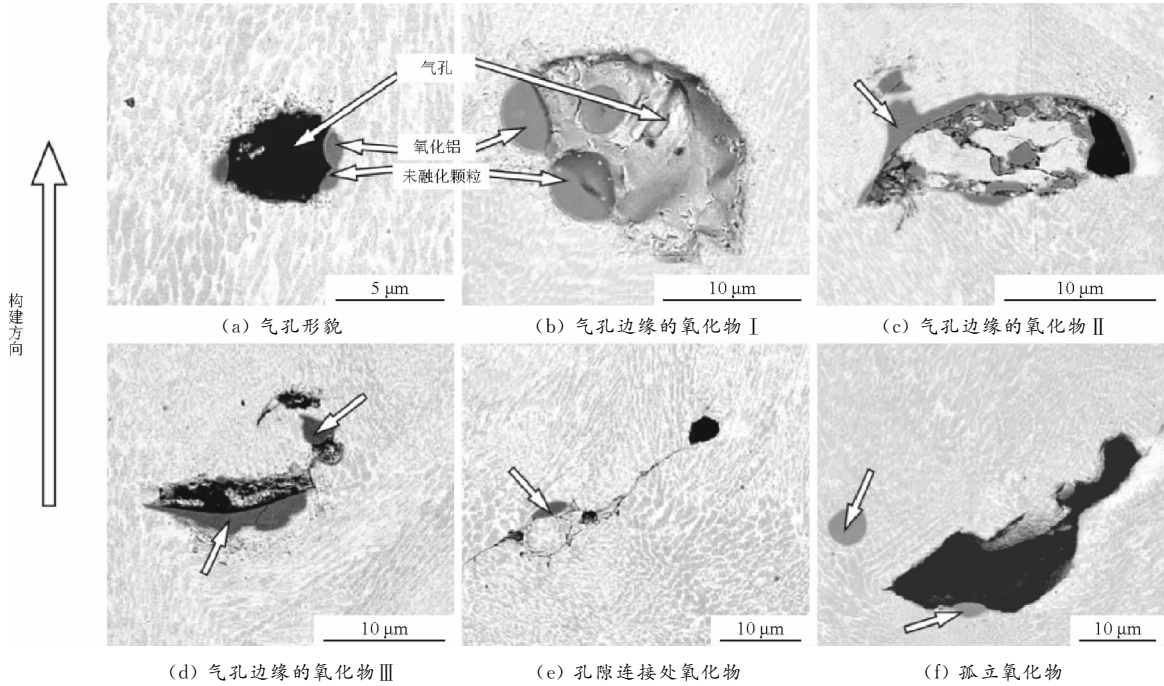


图 3 不规则气孔与氧化物颗粒的背散射图片^[17]
Fig.3 The backscattering images of irregular pores and oxide particles^[17]

1.2 热裂纹

高强铝合金含有较多的合金元素,在选区激光熔化成形过程中冷却曲线比较陡峭,容易在成形过程中形成大量的热裂纹。目前研究表明,在多体系高强铝合金中存在沿打印方向的热裂纹^[8,18~23], MONTERO-SIS-

TIAGA M L 等^[20]与 MARTIN J H 等^[21]研究了选区激光熔化成形 7075 合金, XU R 等^[22]与 WANG P 等^[23]研究了选区激光熔化成形 Al-Cu-Mg 合金。MARTIN J H 等^[21]用凝固理论解释了高强铝合金容易产生热裂纹的原因,见图4。铝合金具有高导热性以

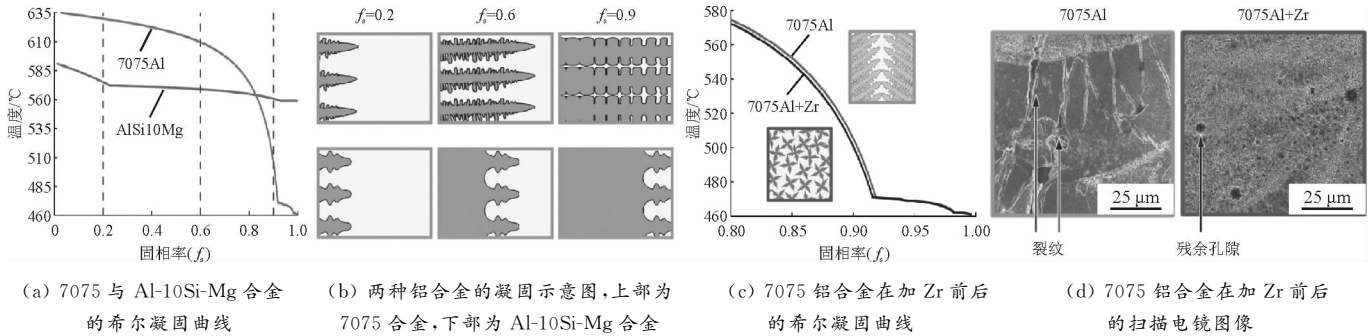


图 4 选区激光熔化成形铝合金的凝固过程^[21]
Fig.4 The solidification process of aluminum alloy formed by selective laser melting^[21]

及较大的溶质扩散系数,导致合金在选区激光熔化成形过程中无法形成较大的过冷度和细小的等轴晶,从而以柱状晶的形式生长。由图 4 可知,与可打印 Al-10Si-Mg 合金相比,7075 铝合金具有较宽的固液共存区间,这导致了柱状枝晶充分生长,阻碍了凝固组织的回填,在柱状晶之间形成了细小的空洞。随着熔体温度下降,进一步的热收缩使得熔体内部原先的空洞相互连接并扩大,形成了跨越多层的热裂纹。MERCCELIS P 等^[24]研究了打印层数、基板厚度以及材料本身屈服强度对试样残余应力的影响,发现材料本身的屈服强度越高,试样制备完成后产生的残余应力越大,残余应力过大容易导致试样变形甚至产生裂纹。7075 等高强铝合金的屈服强度远高于 Al-10Si-Mg 合金,在选区激光熔化成形后具有更高的残余应力,因此更容易产生热裂纹,降低其成形性能。

1.3 激光溅射与元素损失

选区激光熔化成形过程中,激光束扫描会导致部分熔化的粉末以小液滴的形式从熔体中飞溅喷出,逐渐氧化凝固并最终落在粉末加工平台上^[5]。当飞溅物落到激光束正在扫描打印的区域,会因无法完全重熔而作为杂质存在于后续打印的试样中,影响其性能。ABOULKHAIR N T 等^[25]在疲劳试样的断口处发现球形的激光飞溅物,飞溅物的尺寸较大,富含 Si、Mg 与 O 元素。该结果表明,激光飞溅物会以硬质颗粒的形式存在于试样中,降低其性能,并容易导致过早失效。LY S 等^[26]利用装有光学显微镜的超高速相机观察选区激光熔化成形过程中激光飞溅物的产生过程(见图 5),发现当激光扫描粉末床时,周围的气体流动会导致微粒因蒸气驱动被夹带而出,粒子在飞溅出后会相对扫描方向向下或者向后运动。这表明激光飞溅物的主导机制不是之前普遍认为的由于激光产生的反冲压力引起的熔池内液滴飞溅,而是由于周围气体流动夹带出的微粒产生的。

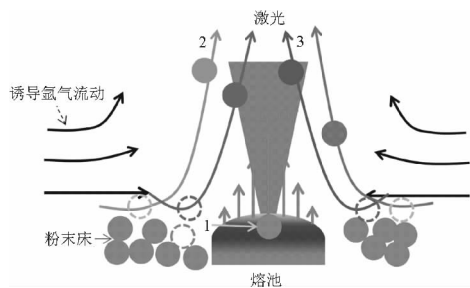


图 5 激光束诱导氩气流动时粉末床颗粒夹带示意图^[26]

Fig.5 Schematic diagram of particle entrainment in powder bed when laser beam induces argon flow^[26]

激光飞溅物的形成通常会伴随着试样中易挥发元

素的损失,即制备完的试样中易挥发元素含量会低于初始粉末中的含量,这会改变试样中各元素比例,导致凝固时合金的微观结构发生变化,影响合金的致密度与力学性能等。SIMONELLI M 等^[27]利用扫描电镜与能谱研究了选区激光熔化成形 316L 不锈钢以及 Al-10Si-Mg 试样中表面激光飞溅物的形貌与成分,发现原始合金成分中易挥发成分容易在激光飞溅物表面氧化并形成氧化层。KAUFMANN N 等^[28]以及 MARTIN J H 等^[21]均发现在激光选区熔化成形 7075 铝合金中存在 Zn 元素损失,影响了试样的微观组织与性能。为了防止选区激光熔化成形过程中易挥发元素的过量损失,MARTIN J H 等^[21]建议在 7075 铝合金初始成分中添加过量 Zn 来减少元素损失对合金微观结构与性能的影响。

2 选区激光熔化成形高强铝合金缺陷控制

2.1 调整制备工艺

在选区激光熔化成形过程中,激光扫描速度、激光能量密度、底板加热以及支撑结构等会对试样的气孔以及热裂纹等缺陷产生影响。KARG M 等^[29]通过在试样与底板之间添加支撑材料,减少试样与底板之间的热传导,确保了试样具有较低的冷却速度,成功制备了无裂纹的 EN AW-2219 铝合金材料。DANIEL K 等^[30]研究了选区激光熔化工艺参数(如扫描速度以及底板加热等)对 2618 铝合金致密度与力学性能的影响。研究表明,在底板与试样之间采用支撑结构可以减小试样之间的热梯度,有效减少裂纹的产生。降低扫描速度与加热底板无法阻止裂纹的产生,还会引入较多的气孔,降低试样的致密度,影响其力学性能。因此,通过在试样与底板之间添加支撑结构来降低试样的冷却速率,可以有效减少选区激光熔化成形高强铝合金中裂纹的产生。

已有研究表明,激光扫描速度会对选区激光熔化成形铝合金气孔数量产生较大的影响。ABOULKHAIR N T 等^[13]研究了扫描速度对选区激光熔化成形 Al-10Si-Mg 铝合金中气孔类型以及数量的影响(见图 2),激光扫描速度在 250~1 000 mm/s 的范围内,扫描速度越快,合金中尺寸较大的不规则气孔越多,这是由于过快的扫描速度会导致熔池区域内粉末不完全熔化与填充,从而导致尺寸较大的气孔产生。当扫描速度过慢时,在熔池内部会有较高的能量,从而导致氢气孔数量增加。而 WEINGARTEN C 等^[16]研究了低于 250 mm/s 的扫描速度对选区激光熔化成形 Al-10Si-Mg 铝合金中氢气孔数量的影响,见图 6。可以看出,当激光扫描速度在 300 mm/s 以下时,合金中氢气孔会随着扫描速度增加而增

加,但是当扫描速度在 300~400 mm/s 区间时,其氢气孔趋势与 ABOULKHAIR N T 等^[13]的研究结果相同,即扫描速度越大,氢气孔数量越少。在 高强铝合金中, DANIEL K 等^[30]的研究也表明,在 100~200 mm/s 区间内,降低激光扫描速度会增加选区激光熔化成形 2618 铝合金中的孔隙率。因此,在 高强铝合金选区激光熔化成形过程中,需要根据合金元素种类及含量等来

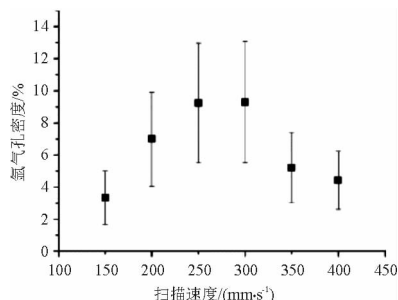


图 6 选区激光熔化成形 Al-10Si-Mg 合金中氢气孔与激光扫描速度的关系图^[16]

Fig.6 The relationship between the hydrogen pores and the scanning rate in the Al-10Si-Mg alloy formed by selective laser melting^[16]

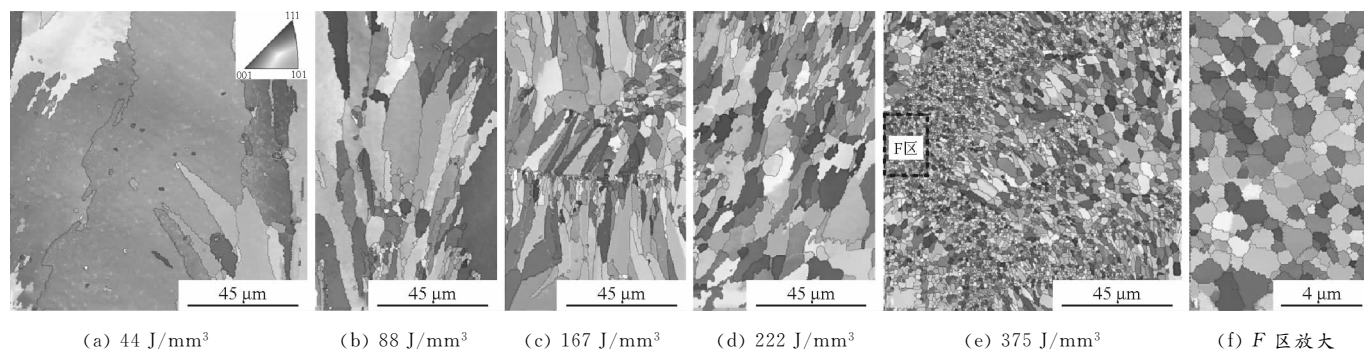


图 7 不同能量密度下试样的 EBSD 图像^[31]

Fig.7 EBSD images of samples under different energy densities^[31]

除了调整加工工艺外,还可以采用热等静压后处理工艺调整选区激光熔化成形合金的微观结构,减少气孔等缺陷^[32~34]。WANG Y C 等^[34]研究了热等静压工艺对选区激光熔化 Al-10Si-Mg 合金结构与性能的影响,发现经过热等静压处理后,合金孔隙率明显降低,伸长率明显提升,但是屈服强度有所下降。HIRATA T 等^[35]也研究了热等静压技术对 Al-10Si-Mg 合金结构与性能的影响,发现选区激光熔化成形的合金在经过热等静压处理后,由于典型的细小胞状结构转变为颗粒状的 Si 析出相,导致合金的强度明显下降,同时伸长率有所提升。而对于可时效强化铝合金材料,当合金经过热等静压处理之后,可以继续通过时效热处理工艺,进一步提高合金强度。因此,在后续选区激光熔化高强铝合金材料制备中,可以通过热等静压以及时效热处理等工艺,改善合金微观结构,协同提升合金的强度与伸长率。

选择适当的扫描速度,减少氢气孔与不规则气孔的产生。

BI J 等^[31]研究了能量密度对 Sc 与 Zr 改性的选区激光熔化成形 7075 铝合金相对密度的影响。发现在低的能量密度(27.8 J/mm³)下,由于粉末未全部熔化,试样的密度较低,孔隙率达到 18.2%。随着能量密度上升,试样的相对密度逐渐提高,在能量密度为 72.9 J/mm³时,其相对密度达到最大值 99.8%。当能量密度继续提升时,试样的相对密度略有下降,但仍处于较高水平。图 7 为电子背散射衍射(Electron Backscattered Diffraction,EBSD)图片。可以看出,能量密度对晶粒尺寸与形状有显著影响,在低的能量密度(44 J/mm³)下,试样呈粗大柱状晶。随着能量密度提升,柱状晶逐渐转变为细小等轴晶,当能量密度为 375 J/mm³时,粗大柱状晶全部转变成细小等轴晶,并且出现了与选区激光熔化成形 Al-10Si-Mg 等合金相似的细晶粒与中等尺寸粗晶粒区域。粗大的柱状晶会导致选区激光熔化成形高强铝合金产生热裂纹等缺陷,会降低试样的相对密度。因此,通过添加改性元素与提高能量密度,可以促进细小等轴晶的生成,减少热裂纹的产生。

2.2 添加合金元素

高强铝合金(如 2xxx、6xxx 以及 7xxx 系等)因其固液共存区间大等因素,在选区激光熔化成形过程中容易促进粗大柱状晶的生长,从而造成试样开裂等缺陷。MONTERO-SISTIAGA M L 等^[20]研究了 Si 含量对选区激光熔化成形 7075 铝合金相对密度与热裂纹的影响。结果表明,随着 Si 含量提高,试样相对密度逐渐提升,同时热裂纹逐渐减少,当 Si 含量为 4%时,试样相对密度可达到 99%。研究者认为,添加 Si 元素可以降低合金熔点,提高合金流动性,同时还可以促进 Mg₂Si 等低熔点组织的形成,其可以在凝固最后阶段对裂纹进行回填,降低了裂纹敏感性,有利于消除选区激光熔化成形过程中的热裂纹。OTANI Y 等^[19]也研究了不同 Si 含量对选区激光熔化成形 7075 铝合金热裂纹与性能的影响,见图 8。可以看出,随着 Si 含量提高,试样热裂纹

逐渐减少,当 Si 含量为 5% 时,试样中已无裂纹产生。但是当 Si 含量过高(如 16% 时),会使合金基体变脆,最终导致试样开裂等。发现 Si 等非金属元素热膨胀系数低于金属元素,在成形过程中减少由于温度变化引起的体积变化,从而减少成形过程中的热裂纹。LI L B 等^[36]研究了 Si 对选区激光熔化成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金热裂纹与性能的影响,发现 Si 在试样激光淬火过程中可以形成低熔点共晶,可以降低裂纹的敏感性,避免

了成形过程中热裂纹的产生,与 MONTERO-SISTIA-GA M L 等^[20]研究结果相一致。此外,LI R D 等^[37]通过在 Al-0.6Mg-0.2Sc-0.1Zr 合金中添加 1.3% 的 Si,成功消除了合金中的热裂纹,并通过进一步的成分优化,获得了高强度的选区激光熔化成形 Al-Mg(-Si)-Sc-Zr 合金。研究发现,提高 Mg 含量会导致试样热裂纹数量增加,而 Si 的加入可以通过形成 Mg_2Si 相来降低固溶体中的 Mg 含量,同时形成一种 Al- Mg_2Si 共晶组织,对

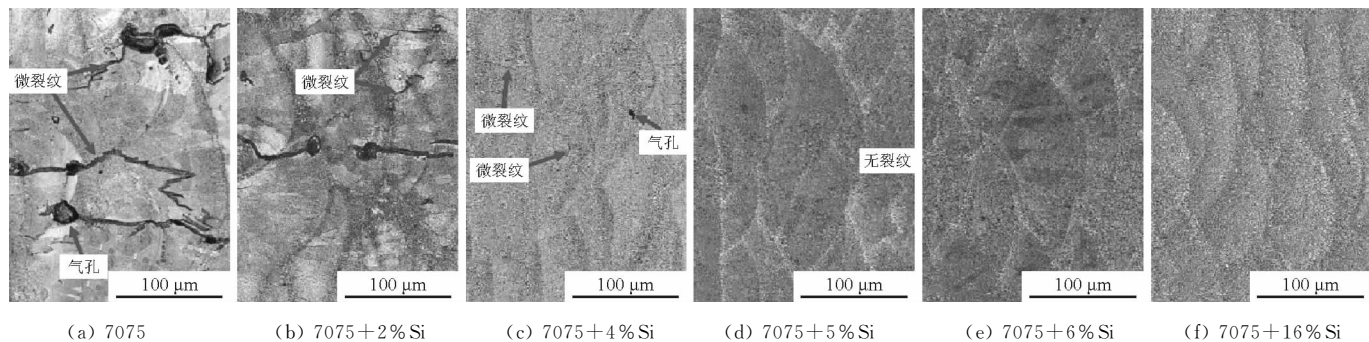


图 8 不同成分下 7075 合金的垂直界面的微观组织^[19]

Fig.8 The microstructure of the vertical interface of 7075 alloy with different compositions^[19]

裂纹进行填充,避免了裂纹产生。

2.3 纳米颗粒与形核剂

铝合金较高的导热性以及较大的溶质扩散系数,阻碍了选区激光熔化成形过程中细小等轴晶的生成,通过工艺调整改变热梯度和凝固速度来生成等轴晶的方法比较复杂,无法在多个体系中直接应用,而在凝固过程中引入具有较低能垒的非均匀异质形核点可以在不改变工艺的条件下促进等轴晶的生成。MARTIN J H 等^[21]通过静电组装,在合金原料中添加 ZrH_2 纳米颗粒,于选区激光熔化成形过程中将 Zr 拉入熔池原位生成 Al_3Zr 纳米颗粒。 Al_3Zr 与铝基体晶格错配度小,可以作为一种低能异质形核点,改变了 7075 铝合金在选区激光成形中的凝固行为(见图 4c 和图 4d),促进了细小等轴晶生成,获得了无热裂纹的选区激光熔化成形

7075 铝合金材料。CROTEAU J R 等^[38]采用惰性气体雾化法制备了 Al-Mg-Zr 预合金粉末,利用选区激光熔化成形技术制备了高性能 Al-Mg-Zr 合金,发现在凝固阶段形成的亚微米级的 Al_3Zr 颗粒细化了合金晶粒,不仅抑制了凝固过程中热裂纹的生成,还协同提升了合金的强度与塑性。ZHANG H 等^[39]与 NIE X J 等^[40]通过直接添加 Zr 粉末颗粒在 Al-Cu-Mg 体系中引入 Zr 元素,研究了 Zr 对 Al-Cu-Mg 铝合金选区激光熔化成形过程中的热裂纹以及晶粒大小的影响(见图 9)。发现随着 Zr 含量提高,选区激光熔化成形 Al-Cu-Mg 合金晶粒逐渐转变成细小等轴晶,进而抑制热裂纹的产生。Sc 也可与 Zr 一起形成亚微米级 $Al_3(Sc,Zr)$ 粒子,在选区激光熔化成形过程中作为非均匀形核点,促进细小等轴晶生成,消除合金中的热裂纹,提高合金的力学

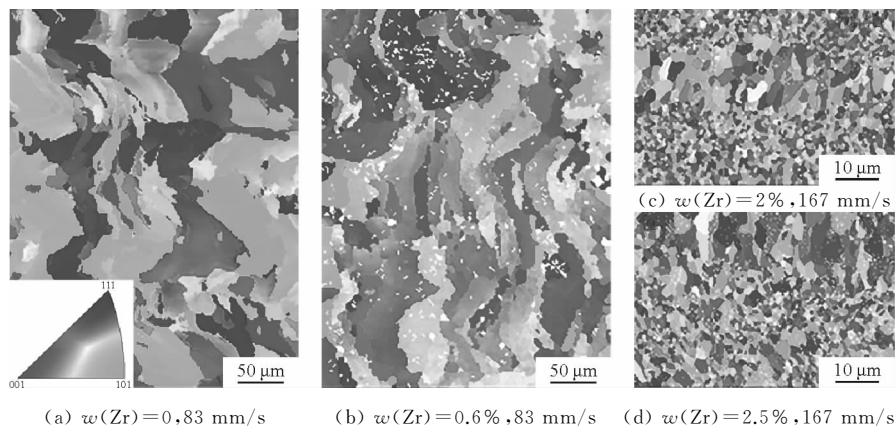


图 9 不同 Zr 含量和扫描速度下试样的 EBSD 图像^[40]

Fig.9 EBSD images of samples under different Zr contents and scanning rates^[40]

性能^[31,37,41,42]。

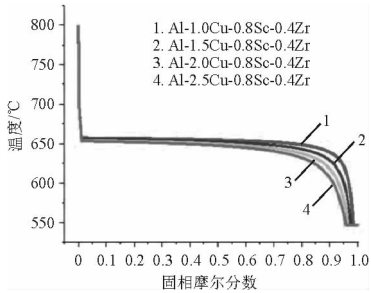
除了添加原位形核剂及合金元素外,还可以通过添加陶瓷纳米颗粒作为异质形核颗粒,促进细小等轴晶生成,改善合金热裂纹等问题。LIN T C 等^[43]研究了 TiC 纳米颗粒对激光增材制造铝合金微观结构以及力学性能的影响,发现当铝合金粉末中加入 TiC 纳米颗粒后,提高了粉末的激光吸收效率,从而提高了粉末的可加工性及试样的成形性能。此外,TiC 纳米颗粒可以在凝固过程中提供高密度形核点,同时抑制晶界迁移,获得了纳米级细小等轴晶,获得了屈服强度达 1 GPa 的铝基复合材料。胡亮等^[44]研究了纳米级 TiB₂ 颗粒对激光选区熔化成形 2024 铝合金微观组织的影响。发现适当添加 TiB₂ 纳米陶瓷颗粒可以降低制备过程中熔体粘度,提高凝固组织致密度,同时可以作为异质点阻碍粗大柱状晶的生成,避免热裂纹的产生。

3 相图计算在选区激光熔化成形中的应用

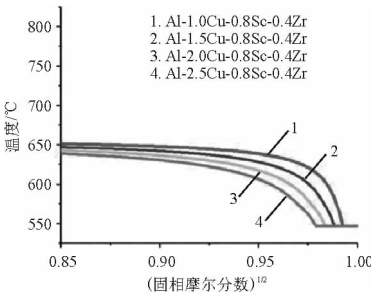
相图计算 (CALculation of PHase Diagrams, CALPHAD),是目前世界上应用最广泛、发展最成熟的集成计算材料工程技术。利用 CALPHAD 方法,可以建立各体系的热力学数据库,所建立的热力学数据库对平衡/非平衡凝固等过程的预测及设计具有积极意义^[45]。LI K 等^[46]利用 Thermo-Calc 软件中的 Scheil 非平衡凝固模块成功预测了 Al-Cu-Mg-Mn-Si 体系凝固状态下 Q 相体积分数,并得以定量试验验证。LAN X Y 等^[47]结合 CALPHAD 与定向凝固技术,成功制备了铝合金中重要物相 α -AlFeSi、 β -AlFeSi 以及 Mg₂Si 相的厘米级试样,并获得了其弹性模量、硬度的可靠实测数据。LU Q 等^[48]利用相图热力学调控过饱和和固溶体中 Mg、Si 摩尔比以及凝固、均匀化结构中的第二相类型,提高纳米析出相析出驱动力,消除了有害第二相,得到了一种合理的多层级结构,最终获得了强度与延展性协同提升的 6xxx 铝合金材料,为后续新型铝合金的开发提供借鉴。

鉴于选区激光熔化成形在凝固过程中具有较高的冷却速率,可以利用 Scheil 非平衡凝固模型对试样中微观组织以及缺陷成因等进行分析^[40,49]。TANG M 等^[17]利用 Thermo-Calc 软件计算了 Al-10Si-Mg 合金中不同温度下各元素蒸汽分压,解释了选区激光熔化成形 Al-10Si-Mg 合金中氧化物的成因。THAPLIYAL S 等^[50]采用集成计算材料工程的闭环方法,在 CALPHAD 方法的基础上,设计、制造和表征了性能优良的选区激光熔化成形 Al-1.5Cu-0.8Sc-0.4Zr 铝合金。在选择合金成分时,以热敏感指数以及临界温度范围作为参

考值,其中热敏感指数为 $T-(f_s)^{1/2}$ 曲线在 $f_s=1$ 时的斜率的绝对值;临界温度范围为固体分数 (f_s) 在 0.95~1 的温度差,当合金的热敏感指数与临界温度范围越小,合金越不容易产生热裂纹,见图 10,可以看出,随着 Cu 含量升高,合金的热敏感指数以及临界温度范围均有所降低,但是过高的 Cu 含量会导致耐腐蚀性下降,所以选择 Al-1.5Cu-0.8Sc-0.4Zr 合金成分。最后经过调整工艺,获得了晶粒细小且均匀的无裂纹试样,该结果表明利用 CALPHAD 方法可以获得无裂纹选区激光熔化成形高强度铝合金。MONTERO-SISTIAGA M L 等^[20]利用差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 检测分析,发现在加入质量分数为 4% 的 Si 之后,合金熔点从 622 ℃ 降至 605 ℃,同时在 550 ℃ 左右会生成低熔点析出物。图 11 为利用 Thermo-Calc 软件计算得到的不同合金成分的 Scheil 凝固曲线。可以看出,随着 Si 含量增加,合金熔点逐渐降低,当添加质量分数为 4% 的 Si 之后,合金熔点变为 602 ℃。同时可以看出,在 550 ℃ 左右时,各成分中 Mg₂Si 相均开始从液相中析出,即 Scheil 模型预测的凝固曲线与实际凝固结果相似,因此,可以利用 Thermo-Calc 软件选择合适的元素,降低合金熔点,并促进可填充裂纹的低熔点析出物的生成,从而减少热裂纹的产生。



(a) 固相摩尔分数与温度的关系



(b) 固相摩尔分数的平方根与温度的关系

图 10 Al-Cu-Sc-Zr 合金不同成分下固相摩尔分数及其平方根与温度的关系^[50]

Fig.10 The relationship between the solid phase mole fraction of Al-Cu-Sc-Zr alloy with different compositions or its square root and temperature^[50]

相图热力学计算可以高效指导选区激光熔化成形高强铝合金的设计,降低气孔以及热裂纹等缺陷的产

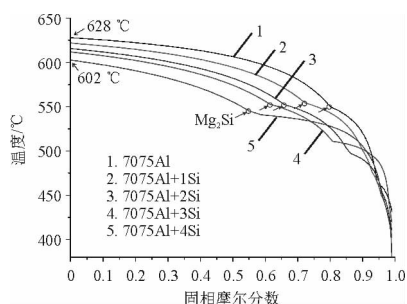


图 11 不同 Si 含量的 7000 系合金的希尔凝固曲线^[20]

Fig.11 Scheil solidification curves of 7000 series alloys with different silicon content^[20]

生,见图 12。首先,可以通过添加可原位自形核元素,在凝固过程中产生亚微米级弥散相(如 Al_3Zr 等),提供异质形核点,改变合金凝固行为,从而促进细小等轴晶生长,抑制裂纹产生。其次,还可以通过添加不同元素,降低合金熔点以及促进低熔点析出物的产生,保证低熔点析出物在凝固过程中对裂纹进行填充,降低裂纹敏感性,从而抑制裂纹的产生。目前这两方面的努力分别集中在 Al_3Zr 纳米颗粒以及 Si 元素添加上,未来有望通过 CALPHAD 方法找到更多选择。LU Q 等^[48]通过在合金中添加 Mn 元素促进亚微米级弥散相 $\alpha\text{-AlFeMnSi}$ 的产生,该亚微米级弥散相可以在合金拉伸过程中通过与基体脱粘,促进二级韧窝形成,从而避免合金快速开裂,提高合金的延展性。因此,在后续研究中,可以结合相图热力学计算改变合金成分,促进 $\alpha\text{-AlFeMnSi}$ 在凝固过程中的快速形核,以其作为异质形核点来改变合金的凝固方式,从而促进等轴晶生成,避免裂纹产生。

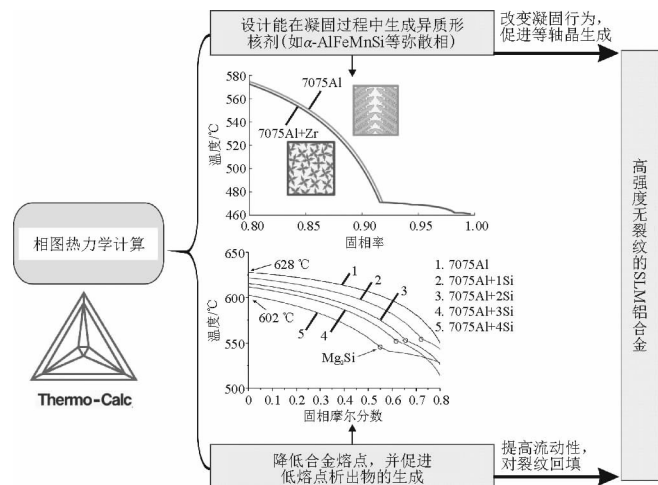


图 12 CALPHAD 指导选区激光熔化成形铝合金设计的原则

Fig.12 The principle of selective laser melting forming aluminum alloy design guided by CALPHAD

此外,利用相图热力学计算,还可以优化选区激光熔合金的现有热处理工艺,获得最优热处理参数。对于可时效强化铝合金材料(如 2xxx、6xxx 以及 7xxx 系铝合金等),在传统熔炼铸造工艺中,时效强化为主要的

强化机制。为了保证时效过程快速获得高数密度与体积分数的析出相,需要通过固溶处理工艺,提高固溶体中的溶质原子过饱和度。MONTERO-SISTIAGA M L 等^[20]研究了传统固溶时效工艺对选区激光熔化成形 7075 铝合金性能的影响。发现在 470 °C 固溶 2 h 后,在选区激光熔化成形过程中产生的胞状以及层状结构消失,同时在合金中产生了粗大第二相。微观结构的改变导致合金性能显著下降,固溶处理后的合金经过人工时效以后,其强度仍远低于直接打印的合金材料。因此,传统热处理工艺无法直接应用于选区激光熔化成形高强铝合金中。LOPEZ-GALILEA I 等^[51]利用希尔凝固模型与相平衡模型,根据不同温度下各元素含量曲线,优化了增材制造高温合金的热处理工艺,获得了性能优良的增材制造高温合金材料。TAKATA N 等^[52]也通过将相平衡与希尔凝固模块相结合,调整时效工艺,改变了选区激光熔化成形 Al-10Si-Mg 合金中第二相组成,显著提高了试样的延展性,但其强度有一定降低。对于可时效强化铝合金,在后续研究中可结合希尔凝固与相平衡模型,选取适当的固溶与时效温度,调整初始第二相类型,同时促进时效过程中可强化析出相的产生,从而协同提升合金的强度与塑性。

综上所述,在选区激光熔化成形高强铝合金设计与制备方面,首先可以通过相图热力学计算,选择合适的合金元素降低熔点或者促进原位异质形核点形成,在合金制备过程中避免热裂纹产生。然后通过相图热力学优化热处理工艺,获得最优热处理参数,从而获得性能优良的选区激光熔化成形高强铝合金材料。

4 总结与展望

为了提高零件精度以及缩短制造周期,选区激光熔化技术已广泛应用于铝合金复杂结构件制造中。由于铝合金具有高的导热性以及高的激光反射率等特性,在选区激光熔化成形高强铝合金过程中容易产生多种缺陷,如气孔和热裂纹等。改变加工工艺、添加低膨胀系数元素或异质形核剂等均可以改善选区激光熔化成形中的气孔以及热裂纹等缺陷。在后续的研究工作中,可以通过以下两个方面的努力来抑制成形过程中缺陷的产生:①利用 CALPHAD 方法设计具有合适的凝固温度区间并能在凝固过程中生成异质形核剂的合金成分,或添加能原位生成纳米颗粒的形核剂,在选区激光熔化成形过程中促进细小等轴晶的生长,细化晶粒并解决合金开裂问题;②通过添加低熔点元素,降低合金熔点,以及促进低熔点析出物的产生,降低裂纹敏感性,获得高强度无裂纹的选区激光熔化成形铝合金材料。CALPHAD 方法可高效指导选区激光熔化成形高强铝

合金的开发,后续研究中可以将其与其他集成计算材料工程手段联用,有望不断丰富选区激光熔化成形高强铝合金的种类及设计策略,将合金的综合性能推向更高水平。

参 考 文 献

- [1] 董云菊,李忠民. 3D打印及增材制造技术在铸造成形中的应用及展望[J]. 铸造技术, 2018, 39(12): 2 901-2 904.
- [2] 郜庆伟,赵健,舒凤远,等. 铝合金增材制造技术研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 32-42.
- [3] 柳朝阳,赵具备,李兰杰,等. 金属材料 3D 打印技术研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2020, 30(2): 83-89.
- [4] 高文英,王凯,张伟强,等. 选区熔化成形铝合金技术研究进展[J]. 热加工工艺, 2020, 49(18): 17-20.
- [5] ABOULKHAIR N T, SIMONELLI M, PARRY L, et al. 3D printing of aluminium alloys: Additive manufacturing of aluminium alloys using selective laser melting[J]. Progress in Materials Science, 2019, 106: 100 578.
- [6] NAKAI M, ETO T. New aspect of development of high strength aluminium alloys for aerospace applications[J]. Materials Science and Engineering, 2000, A285(1): 62-68.
- [7] 杨明军,李凯,杜勇,等. 航空用铝合金超微结构实验表征[J]. 航空材料学报, 2017, 37(1): 36-51.
- [8] CASATI R, LEMKE J N, ALARCON A Z, et al. Aging behavior of high-strength Al alloy 2618 produced by selective laser melting[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2016, A48(2): 575-579.
- [9] THIJS L, KEMPEN K, KRUTH J-P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed Al-10Si-Mg powder[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1 809-1 819.
- [10] PRASHANTH K G, ECKERT J. Formation of metastable cellular microstructures in selective laser melted alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 707: 27-34.
- [11] WANG Y M, VOISIN T, MCKEOWN J T, et al. Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility[J]. Nature Materials, 2017, 17(1): 63-71.
- [12] BUCHBINDER D, SCHLEIFENBAUM H, HEIDRICH S, et al. High power selective laser melting (HP SLM) of Aluminum parts[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 271-278.
- [13] ABOULKHAIR N T, EVERITT N M, ASHCROFT I, et al. Reducing porosity in Al-10Si-Mg parts processed by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2014, 1-4: 77-86.
- [14] YANG K V, ROMETSCH P, JARVIS T, et al. Porosity formation mechanisms and fatigue response in Al-Si-Mg alloys made by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A712: 166-174.
- [15] MASKERY I, ABOULKHAIR N T, CORFIELD M R, et al. Quantification and characterisation of porosity in selectively laser melted Al-10Si-Mg using X-ray computed tomography[J]. Materials Characterization, 2016, 111: 193-204.
- [16] WEINGARTEN C, BUCHBINDER D, PIRCH N, et al. Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of Al-10Si-Mg[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 221: 112-120.
- [17] TANG M, PISTORIUS P C. Oxides, porosity and fatigue performance of Al-10Si-Mg parts produced by selective laser melting[J]. International Journal of Fatigue, 2017, 94: 192-201.
- [18] LOH L E, CHUA C K, YEONG W Y, et al. Numerical investigation and an effective modelling on the selective laser melting (SLM) process with aluminium alloy 6061[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 80: 288-300.
- [19] OTANI Y, SASAKI S. Effects of the addition of silicon to 7075 aluminium alloy on microstructure, mechanical properties, and selective laser melting processability[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A777: 139 079.
- [20] 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.
- [21] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys[J]. Nature, 2017, 549 (7 672): 365-369.
- [22] XU R, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructure, metallurgical defects and hardness of Al-Cu-Mg-Li-Zr alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 835: 155 372.
- [23] WANG P, GAMMER C, BRENNE F, et al. Microstructure and mechanical properties of a heat-treatable Al-3.5Cu-1.5Mg-1Si alloy produced by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A711: 562-570.
- [24] MERCELIS P, KRUTH J. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting[J]. Rapid Prototyping Journal, 2006, 12(5): 254-265.
- [25] ABOULKHAIR N T, MASKERY I, TUCK C, et al. Improving the fatigue behaviour of a selectively laser melted aluminium alloy: Influence of heat treatment and surface quality[J]. Materials & Design, 2016, 104: 174-182.
- [26] LY S, RUBENCHIK A M, KHAIRALLAH S A, et al. Metal vapor micro-jet controls material redistribution in laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. Scientific Reports, 2017, 7 (1): 4 085.
- [27] SIMONELLI M, TUCK C, ABOULKHAIR N T, et al. A study on the laser spatter and the oxidation reactions during selective laser melting of 316L stainless steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2015, A46(9): 3 842-3 851.
- [28] KAUFMANN N, IMRAN M, WISCHEROPP T M, et al. Influence of process parameters on the quality of aluminium alloy EN AW 7075 using selective laser melting (SLM)[J]. Physics Procedia, 2016, 83: 918-926.
- [29] KARG M, AHUJA B, WIESENMEYER 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): 23.

[30] DANIEL K, DAVID P, LIBOR P, et al. Influence of scanning strategies on processing of aluminum alloy EN AW-2618 using selective laser melting[J]. Materials, 2018, 11(2): 298.

[31] BI J, LEI Z L, CHEN Y B, et al. Microstructure and mechanical properties of a novel Sc and Zr modified 7075 aluminum alloy prepared by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering, 2019, A768: 138-478.

[32] LAVERY N P, CHERRY J, MEHMOOD S, et al. Effects of hot isostatic pressing on the elastic modulus and tensile properties of 316L parts made by powder bed laser fusion[J]. Materials Science and Engineering, 2017, A693: 186-213.

[33] YU H C, LI F Z, WANG Z M, et al. Fatigue performances of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy: Influence of surface finishing, hot isostatic pressing and heat treatments[J]. International Journal of Fatigue, 2019, 120: 175-183.

[34] WANG Y C, SHI J. Effect of hot isostatic pressing on nanoparticles reinforced Al-10Si-Mg produced by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A788: 139-570.

[35] HIRATA T, KIMURA T, NAKAMOTO T. Effects of hot isostatic pressing and internal porosity on the performance of selective laser melted Al-10Si-Mg alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A772: 138-713.

[36] LI L B, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructures and mechanical properties of Si and Zr modified Al-Zn-Mg-Cu alloy-A comparison between selective laser melting and spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153-520.

[37] 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.

[38] 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.

[39] ZHANG H, ZHU H H, NIE X J, 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.

[40] NIE X J, ZHANG H, ZHU H H, 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.

[41] JIA Q B, ROMETSCH P, KUERNSTEINER 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.

[42] 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: 107-775.

[43] LIN T C, CAO C, SOKOLUK M, et al. Aluminum with dispersed nanoparticles by laser additive manufacturing[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4-124.

[44] 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.

[45] LIU Z K. Computational thermodynamics and its applications[J]. Acta Materialia, 2020, 200: 745-792.

[46] LI K, SONG M, DU Y, et al. Investigation of the as-solidified microstructure of an Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602: 312-321.

[47] LAN X Y, LI K, WANG F X, et al. Preparation of millimeter scale second phase particles in aluminum alloys and determination of their mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 68-75.

[48] LU Q, LI K, CHEN H N, et al. Simultaneously enhanced strength and ductility of 6xxx Al alloys via manipulating meso-scale and nano-scale structures guided with phase equilibrium[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 41: 139-148.

[49] GHARBI O, JIANG D, FEENSTRA D R, et al. On the corrosion of additively manufactured aluminium alloy AA2024 prepared by selective laser melting[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 93-106.

[50] THAPLIYAL S, KOMARASAMY M, SHUKLA S, et al. An integrated computational materials engineering-anchored closed-loop method for design of aluminum alloys for additive manufacturing[J]. Materialia, 2020(9): 100-574.

[51] LOPEZ-GALILEA I, RUTTER B, HE J, et al. Additive manufacturing of CMSX-4 Ni-base superalloy by selective laser melting: Influence of processing parameters and heat treatment[J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 100-874.

[52] TAKATA N, KODAIRA H, SEKIZAWA K, et al. Change in microstructure of selectively laser melted Al-10Si-Mg alloy with heat treatments[J]. Materials Science and Engineering, 2017, A704: 218-228.

(编辑:栗万仲)

西南铝高强高塑性动力电池芯壳 板材研制取得突破

近年来,中国新能源汽车行业发展迅速,在国家政策的支持下,新能源汽车市场逐步壮大,未来将成为大势所趋。从 2020 年中国新能源汽车用户反馈的数据来看,普遍存在电池续航能力差的问题亟待改进。针对此问题,目前车身减重是除电池技术升级外的有效增程手段。

近年来,铝合金作为轻量化材料在新能源汽车上得到了较好的应用。针对动力电池芯壳材料,西南铝前期开发了 280MPa 级 5xxx 铝合金板材产品,有效解决了动力电池采用铝合金材料后存在的成形性差、强度低、焊接性能差等问题。

西南铝技术中心与中铝材料院在某合金板材研制性能达到 280 MPa 级基础上,组织进一步开展电池芯壳材料组织与性能相关性研究和攻关,进行了铸锭成分、热处理工艺优化和重置,通过工序过程关键工艺参数的梳理与控制,研发出性能的新型电池芯壳材料,在保持原有成形性的条件下,提升了材料强度,为动力电池整体进一步减重提供了新材料。

(摘自中国有色金属网)