

添加碳纳米管对选区激光熔化 AlSi10Mg 合金缺陷的影响

刘西河¹, 赵聪聪¹, 周鑫², 刘伟¹, 沈志坚^{1,3}, Florian Eibl⁴, Wilhelm Meiners⁴

(1. 清华大学, 北京 100084)

(2. 空军工程大学, 陕西 西安 710038)

(3. 斯德哥尔摩大学, 瑞典 S-106 91)

(4. 弗劳恩霍夫激光技术研究所, 德国 52074)

摘要: 利用选区激光熔化成形技术制备了纯 AlSi10Mg 合金及碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)-AlSi10Mg 复合材料。当添加 CNTs 含量为 0.05%(质量分数)时具有一定增强效果, 但随着 CNTs 添加量增大, 复合材料性能却因为缺陷的增加而明显下降。本实验利用纳米 CT 技术对纯合金及 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料进行缺陷的三维重构。结果表明, 添加 0.5%的 CNTs 后, 成形缺陷体积所占比例由 12%增加至 46%; 气孔型缺陷数量明显增加, 并且等效直径相对较大。CNTs 在粉体中的团聚及对气体的吸附作用是两种类型缺陷增加的根本原因。

关键词: 选区激光熔化; AlSi10Mg; 碳纳米管; 缺陷; 纳米 CT

中图分类号: TG115.28; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1637-08

AlSi10Mg 合金是一种传统铸造合金, 具有机械性能好、密度小和导热性好等特点, 在航空航天、汽车等领域均有广泛的应用。其 Al 和 Si 的成分比例接近于共晶成分, 这使得其具有很好的可焊性和铸造性^[1], 而 Mg 在时效过程中可转变为 β' 相和 Mg_2Si 相, 起到时效硬化的作用^[2]。但随着工业的持续发展, 很多零件的形状极为复杂, 很难采用铸造、热锻和轧制等传统加工方法制备, 并且传统制备方法效率低, 对材料也会产生大量的浪费。选区激光熔化(selective laser melting, SLM)成形技术是近年发展十分迅速的金属构件增材制造技术, 基于分层制造、层层叠加的成形原理, 利用三维计算机辅助(computer aided design, CAD)模型, 无需模具和工装夹具, 可以直接制造满足形状要求的金属零件^[3,4]。近几年, 利用 SLM 技术制备 AlSi10Mg 合金在国内外均受到了广泛的关注与研究^[5-14]。由于铝对激光反射较强、热导率较高, 利用 SLM 制备 AlSi10Mg 合金的一个主要挑战是如何提高其致密度, 减小缺陷对成形后合金的影响, 并提高机械性能。

为了进一步提高 AlSi10Mg 合金的机械性能, 环状 TiC^[15]、纳米 TiB₂^[16]、石墨烯^[17]、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)^[18]等物质作为增强相被加入 AlSi10Mg 原始粉末中, 并利用 SLM 技术原位合成获

得强度更高的复合材料。其中 CNTs 由于具有极高的强度^[19,20]和极好的热导率^[21,22], 已成为一种备受关注的金属基复合材料(metal matrix composites, MMCs)增强相^[23]。Aboulkhair 等人^[7]研究了不同工艺参数, 包括激光扫描间距、扫描速度和扫描策略等对 SLM 制备 AlSi10Mg 合金缺陷的影响。发现 SLM 制备 AlSi10Mg 合金中可能出现 2 种类型的缺陷, 分别为冶金缺陷和匙孔缺陷。冶金缺陷即气孔, 尺寸较小且呈近球形, 内壁较为光滑; 匙孔缺陷也称为成形缺陷, 尺寸较大且形状不规则, 是由于金属快速凝固过程中液态金属无法完全填补空隙所引起的。Weingarten 等人^[8]对 SLM 制备 AlSi10Mg 合金中的气孔型缺陷进行了研究。结果表明成形后的 AlSi10Mg 合金中的气体含量 96%为氢气, 认为球形气孔均为氢气孔, 而氢气主要来源于粉末表面的水蒸汽。在激光加热时, 粉末表面的水蒸汽逐步分解, 分解后的水分和空气及保护气中的水分可以在激光作用的高温区直接分解产生 H₂, 其中一部分滞留于合金中, 形成氢气孔。Wang 等人^[17]利用 SLM 方法制备了石墨烯增强 AlSi10Mg 复合材料, 结果发现添加 0.5%(质量分数)石墨烯对 AlSi10Mg 的强化效果达到 60.2 MPa。但同时复合材料内的缺陷明显增多, 孔隙度由纯 AlSi10Mg 合金的 1.2%增加至 5.3%。并认为致密度下降是限制石墨烯增

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(U1605243); 国家磁约束聚变科学计划(2014GB117000)

作者简介: 刘西河, 男, 1989 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 024-62794491, E-mail: liuxihe.pku@gmail.com

强效果的主要原因。

尽管以往研究中对添加 CNTs (或石墨烯) 引起 SLM 成形 AlSi10Mg 合金中缺陷增加的现象有所报道, 但并未针对缺陷产生的原因及类型进行详细的描述和分析, 而缺陷的增加是导致以 CNTs 作为增强相添加至 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金中未达到预期增强效果的主要原因, 因此对 CNTs-AlSi10Mg 复合材料 SLM 成形后的缺陷研究较为关键。另外, 以往研究 SLM 成形后合金中缺陷的方法多为光镜或扫描电镜等二维材料表征技术, 但该方法仅能对合金某一截面上的缺陷进行表征, 难以提供完整的材料内部信息, 近年来已经有研究人员开始利用同步辐射 X 射线成像或显微 CT 技术对不同材料中的孔洞结构进行三维表征^[24-27]。本研究针对添加较多 CNTs 后 CNTs-AlSi10Mg 复合材料中缺陷大量增加的问题, 利用显微 CT 技术手段对采用相同工艺参数制备的纯 AlSi10Mg 合金及 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中的缺陷进行三维重构。为明确添加 CNTs 对上述提及的两种缺陷类型(冶金缺陷和匙孔缺陷)的影响, 建立了一种以缺陷尺寸为区分参数, 同时考虑缺陷的圆整度, 对两种合金中的缺陷进行定量分析, 并阐明缺陷增加的原因。

1 实验

实验采用选区激光熔化 (SLM) 成形样品, 制备设备为德国通快公司的 TrumForm LF250, 搭载有波长为 1065~1080 nm 的镜光纤激光器, 激光最大功率为 1000 W。实验使用激光功率 $P=225$ W, 激光扫描速度 $V=300$ mm/s, 铺粉厚度 $t=50$ μm , 激光光斑半径 $r=230$ μm , 扫描间距 $h=150$ μm , 扫描策略为 strip exposure, 使用氩气和氮气作为保护气体, 成形样品为 10 mm×10 mm×10 mm 的立方体和 45 mm× Φ 14 mm 的圆柱体。

实验采用 5 种配比的粉体, 分别为纯 AlSi10Mg 合金粉体和含 0.05%、0.1%、0.3%、0.5% 和 0.2% CNTs(质量分数)的 CNT-AlSi10Mg 复合材料粉体, AlSi10Mg 合金粉体为近球形, 直径为 20~45 μm , 复合材料中添加的 CNTs 为多壁碳纳米管。复合材料粉体由 AlSi10Mg 合金粉体和 CNTs 球磨混粉而成, 球磨机为德国 FRITSCH 仪器公司生产的行星式高能球磨机。CNTs 含量为 0.05%、0.1%、0.3% 和 0.5% 的混合粉体采用两次混粉方法, 第 1 次混粉过程分为两步: 第 1 步为 95% AlSi10Mg 合金粉体与 5% CNTs 粉体球磨混粉, 首先预混, 混粉时间为 120 min, 球料比为 1:1, 转速为 200 r/min, 球半径为 5 mm; 第 2 步混粉时间 60 min, 球料比为 10:1, 转速为 200 r/min, 球半

径为 10 mm, 得到 Al5CNT 粉体。第 2 次混粉针对各自 CNTs 含量, 采用不同比例 AlSi10Mg 合金粉体与 Al5CNT 粉体进行球磨混粉, 时间为 120 min, 球料比为 1:1, 转速为 200 r/min, 球半径为 5 mm。当 CNTs 含量为 2% 时, 采用一次混粉方法, 98% AlSi10Mg 合金粉体与 2% CNTs 粉体进行球磨混粉, 时间 120 min, 球料比为 10:1, 转速为 200 r/min, 球半径为 10 mm。所有混粉过程使用氩气进行惰性气体保护。

基于阿基米德原理, 通过对比样品在空气和乙醇中的质量差值计算其致密度。微观组织观察选用 TESCAN MIRA 3LMH 热场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)。选用圆柱体样品加工成哑铃状样品, 利用 WDW-100 型拉伸仪进行室温下的拉伸试验, 相同 CNTs 含量的样品重复 3 次。为了更直观地体现缺陷的形貌及分布, 利用 CT 手段对缺陷进行三维重构。分别从纯 AlSi10Mg 合金和 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料样品中截取一段进行分析。纳米 CT 使用 Phoenix nanotom m 型号, 搭载 180 kV/15 W X-ray nano-CT, 适用于高分辨率分析和 3D 测量。利用切割机从块状样品中获得 3 mm×3 mm×10 mm 的柱状样品, 并进行纳米 CT 分析。成像后采用 Phoenix datoc|x2 reconstruction 读取采集的图像文件, 进行计算矫正 (dark field, flat field) 输出, 然后采用 Volume Graphic 软件读取输出文件进行三维图像重构, 对所得到的缺陷形貌特征和分布进行辨识和统计分析。为了减少 CT 成像噪音所带来的误差, 集中反映缺陷分布的主要特征, 本工作在对缺陷形貌的统计分析时仅考虑含 11 个体素 ($11 \times 1 \mu\text{m}^3$) 以上的缺陷。

2 结果与讨论

2.1 添加 CNTs 对 AlSi10Mg 合金成形及致密度的影响

利用实验方法所述的工艺参数, AlSi10Mg 合金和 CNTs 含量为 0.05%、0.1%、0.3% 及 0.5% 的 CNTs-AlSi10Mg 复合材料均可以顺利成形, 但当 CNTs 含量为 2% 时, CNT-AlSi10Mg 在逐层激光熔化凝固过程中形成大的熔滴凝固颗粒, 其表面凹凸不平, 导致后续粉体无法平铺造成样品无法顺利成形, 如图 1。

对残留在基板上未成形的凝固金属进行分析可知, 其中存在大量以团聚形态存在的 CNTs, 如图 2。当 CNTs 添加量过多时, 采用该球磨方法混合后的粉末中 CNTs 团聚现象严重, 而 CNTs 的导热性能极好, 导致在激光作用过程中熔池局部温度过高, 从而在样品中产生“烧焦”的现象, 形成体积较大的熔滴凝固颗粒, 严重影响合金成形。

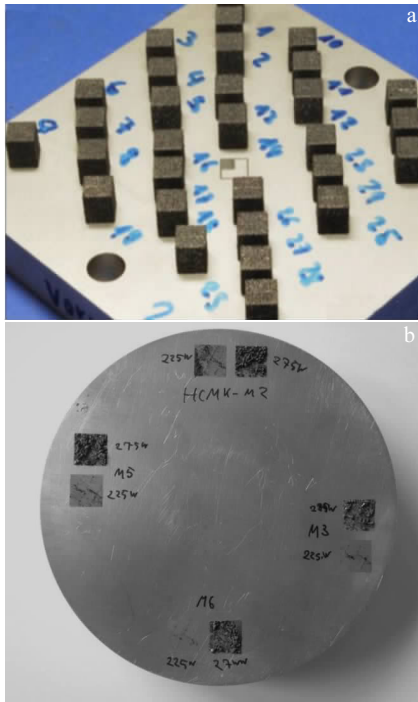


图 1 顺利成形及无法成形的样品

Fig.1 Bulk samples fabricated by SLM (a) and failed samples (b)

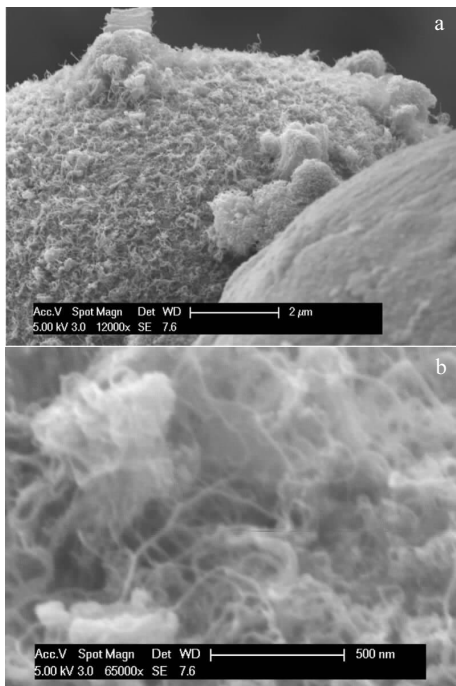


图 2 无法成形样品残留物质的微观组织

Fig.2 Microstructure of failed sample (a) and agglomeration of CNTs in failed sample (b)

利用阿基米德原理测试相同工艺参数制备的 AlSi10Mg 合金和 CNTs 含量为 0.05%、0.1%及 0.5% 的 CNTs-AlSi10Mg 复合材料的致密度, 并对其进行拉伸试验获得其极限抗拉强度(ultimate tensile strength,

UTS)结果如表 1。SLM 制备纯 AlSi10Mg 合金的致密度可以达到 98.04%，添加少量的 CNTs 对材料致密度并没有显著影响, 但当添加 CNTs 的含量持续增加时, 材料的致密度有所下降, 当 CNTs 添加为 0.5%时, CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料的致密度仅为 91.23%。由此可见添加较多 CNTs 会严重影响选区激光熔化 AlSi10Mg 合金的致密度。从强度结果可以看出, 当添加 0.05%CNTs 时, 复合材料的强度有所升高, 但当 CNTs 含量继续增加时, 由于复合材料的致密度降低, 材料强度显著降低, 甚至低于未添加 CNTs 的纯合金样品。当 CNTs 含量继续增加至 2%时, 复合材料已无法顺利成形。由此可见, 利用 SLM 方法制备 CNTs-AlSi10Mg 复合材料虽然方法可行, 但无法大量添加 CNTs。添加少量的 CNTs 对材料有一定的增强效果, 但受到添加量的限制, CNTs 对 SLM 制备 AlSi10Mg 合金的增强效果并没有达到预期效果。因此, 研究添加 CNTs 对 SLM 制备 AlSi10Mg 合金缺陷的影响将有利于明确 CNTs 导致合金致密度下降的原因, 从而寻找在保证致密度的同时提高 CNTs 添加量的有效方法, 进一步提高 SLM 制备 AlSi10Mg 合金的机械性能。以下内容将主要针对可以顺利成形但致密度差的 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料内的缺陷进行分析, 并与纯 AlSi10Mg 合金进行对比, 明确添加较多 CNTs 对合金内部缺陷的影响。

纯 AlSi10Mg 合金和不同 CNTs 含量的 CNTs-AlSi10Mg 复合材料纵截面的微观组织如图 3 所示。可以观察到以扇形分布的熔池结构, 由于在逐层扫描过程中每层旋转 67°角, 因此从单一纵截面上看到的是熔池不同角度的截面, 形状和尺寸并不统一, 无法以平均值表示其尺寸, 但通过测量, 其熔池深度分布在 50~150 μm 之间。同时, 可以观察到纯 AlSi10Mg 合金中只有少数几个缺陷, 而随着 CNTs 含量的增加, 纵截面上可观察到的缺陷数量逐渐增多, 这与密度测试结果相吻合。

通过对合金内缺陷的进一步观察, 发现合金内的缺陷主要以两种形式存在。一种缺陷尺寸较大, 以非规则的形状存在, 通常分布在熔池边缘位置, 如图 4a。该种缺陷的内壁凹凸不平, 该种缺陷即为成形缺陷, 主

表 1 不同 CNTs 含量 AlSi10Mg 复合材料的致密度与强度
Table 1 Density and UTS of CNTs-AlSi10Mg composites with different CNTs contents

CNT, ω/%	0	0.05	0.1	0.5	2
Density/%	98.04	97.8	94.7	91.23	Failed
UTS/MPa	406±10.2	441±2.3	270±7.4	227±8.8	Failed

要是由于激光在同一层内逐行扫描过程中，熔池与已凝固合金在搭接处容易形成空隙、断裂或粉体颗粒残留等原因导致的。由于该缺陷的存在，上层铺粉受下层基底扰动的影响，可能导致形成贯穿多层铺粉层的缺陷。这与激光焊接中形成的匙孔缺陷形成机理类似。在激光焊接过程中，当激光光束汇聚到相对较小的点上形成较高的入射功率密度，在极端的时间内使加热区的金属气化，从而在液体熔池中形成一个小孔^[28]。而在 SLM 制备过程中，熔池边缘搭接处会形成热量的累积，同时由于匙孔的平衡敏感性及温度演化的瞬时特性，使得在该位置容易形成不稳定的匙孔，并且在后续的铺粉熔化过程中长大，形成体积较大的缺陷^[6]。图 4a 中缺陷的左上侧孔壁凹凸不平，同时可以看到并未完全熔化的粉体残留；而右下侧的缺陷内虽然粉体已经完全熔化并凝固，但其与周围合金间存在空隙。这两种缺陷内的形貌与上述提及的缺陷形成原因相吻合。另一种是尺寸较小的缺陷，多数呈球形或近球形，如图 4b，即气孔型缺陷。其特点是孔径为近似规则的

圆形，尺寸较小，从几微米到几十微米不等，孔壁光滑。孔洞边缘呈现亮白色，样品并未经过再加工，而亮白色的出现主要是因为扫描电镜拍摄过程中可能产生边缘效应（即在一些突出的尖端，或者是小颗粒、较陡的斜面，二次电子逃逸到表面的途径要比正常情况大的多，所以在这些位置往往二次电子的产额会比正常平面高很多，反应在图像上就是发生尖端效应或边缘效应的区域亮度非常高，呈一个白点或者白色轮廓）。从两种合金的纵截面可以看出，添加 CNTs 后合金内球形的气孔型缺陷密度明显增加。

2.2 缺陷特征描述及统计结果

2.2.1 纳米 CT 缺陷特征描述

为了更全面直观地反映合金内部缺陷的信息，利用纳米 CT 技术进行了合金内孔洞的三维重构。纯 AlSi10Mg 合金及 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料的 CT 图像显示了选段样品中缺陷三维分布情况，如图 5 所示。可以看出，2 种合金内均存在上述提及的两种类型缺陷，添加 CNTs 后，合金内部缺陷数量明显增

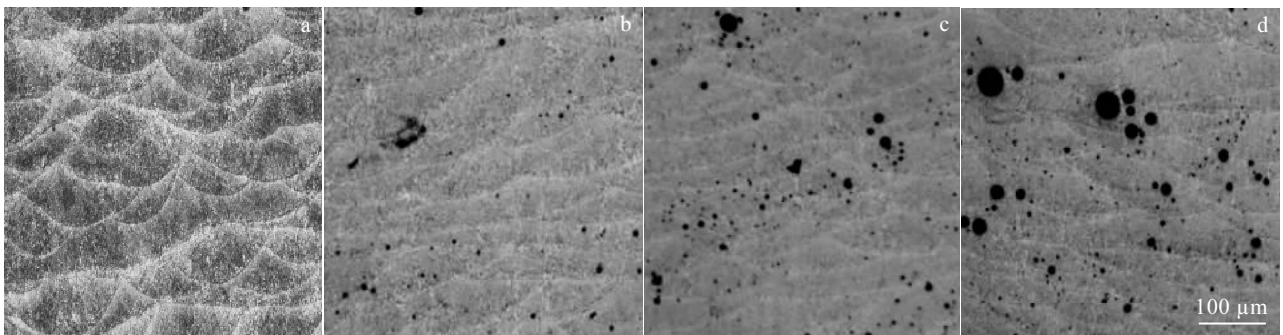


图 3 不同 CNTs 含量 CNTs-AlSi10Mg 复合材料纵截面微观组织

Fig.3 Microstructure of CNTs-AlSi10Mg composite longitudinal section with different CNTs contents: (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.3%, and (d) 0.5%

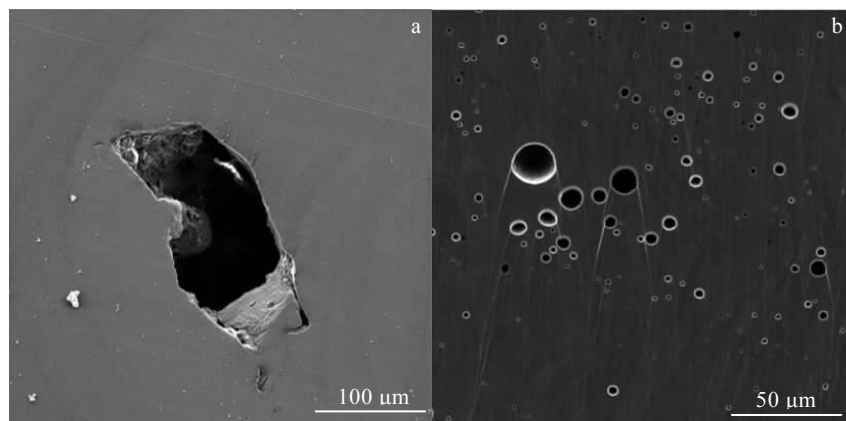


图 4 SLM 成形后合金中出现的匙孔缺陷和气孔型缺陷

Fig.4 Keyhole (a) and gas pores (b) in SLMed alloys

加。通过对实验数据的进一步分析和处理得到了 SLM 制备的纯 AlSi10Mg 合金和 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料样品中缺陷的三维信息。对 2 个样品中所有缺陷各项特征参数进行统计，结果如表 2（其中缺陷的直径为等效直径，是指与该缺陷体积相同的球体的直径。圆整度（sphericity）的定义为缺陷的等体积球表面积与孔洞实际表面积之比。对于理想的球体，其圆整度为 1，缺陷形状越不规则，其圆整度越低）。可以看出，CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料的缺陷数量及总体积明显高于 AlSi10Mg 合金，达到 10 倍以上。添加 CNTs 后合金内缺陷的平均体积减小。但仅从缺陷总体信息无法很好的体现 CNTs 的添加对成形后合金缺陷的影响。因此后面将以等效直径 50 μm 为划分节点，分别对大于 50 μm 缺陷和小于 50 μm 缺陷的空间分布、尺寸、形貌等多个角度进行统计表征和分析，明确添加 CNTs 对合金中缺陷的影响。

2.2.2 大尺寸缺陷特征

纯 AlSi10Mg 合金中存在数个体积较大的缺陷，等效直径大于 50 μm 的缺陷共 17 个，体积在 104 μm³ 以上的缺陷共 4 个，其中最大缺陷所占体积为 9.1×10⁵ μm³，其沿增材方向的长度约为 402 μm。参照 50 μm 的铺

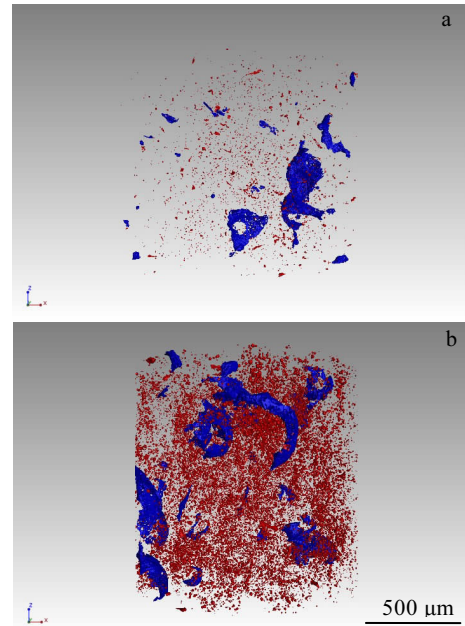


图 5 试样内部缺陷的纳米 CT 结果
Fig.5 Defects inspected by nano-CT technology: (a) AlSi10Mg alloy and (b) CNTs(0.5%)-AlSi10Mg composite

表 2 AlSi10Mg 合金和 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料样品内缺陷特征统计

Table 2 Statistical analysis of defects for pure AlSi10Mg alloy and CNTs-AlSi10Mg composite with 0.5% CNTs addition

Sample	Number	Total volume/mm ³	Max diameter/μm	Mean volume/×10 ⁻⁷ mm ³	Mean sphericity
AlSi10Mg	2332	1.9×10 ⁻³	415	8.3	0.63
CNTs-AlSi10Mg	31504	1.2×10 ⁻²	403	3.7	0.64

粉层厚度，该缺陷约贯穿 8 个粉层。CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中体积较大的缺陷数量有所增加，等效直径大于 50 μm 的缺陷为 44 个，体积在 104 μm³ 以上的缺陷共 12 个，其中最大缺陷所占体积为 1.11×10⁶ μm³，其沿增材方向的长度约为 356 μm。参照 50 μm 的铺粉厚度，该缺陷大约贯穿 7 个粉层。上述提及的等效直径大于 50 μm 的缺陷的圆整度均小于 0.5，即均为以非规则形状存在的成形缺陷。由此可见，纯 AlSi10Mg 合金及 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中均存在贯穿数个粉层厚度的成形缺陷，添加 CNTs 后，合金内部体积较大的成形缺陷数量有所增加，大于 50 μm 的缺陷在纯 AlSi10Mg 合金和 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中占总缺陷体积的比例分别为 12%和 46%。由此可见，添加 CNTs 后，合金内部尺寸较大的成形缺陷所占比例明显增加，这也是导致合金致密度下降的重要原因。如前所述，添加 CNTs 达到 2%时，CNTs 的团聚现象导致合金在选区激光熔化过程中无法顺利成形。而团聚现象的存在也

是 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中尺寸较大的成形缺陷增加的主要原因。这表明目前的球磨混粉工艺对于 CNTs 添加量较多时的分散效果并不理想，调整球磨工艺，减少 CNTs 的团聚将有利于降低成形缺陷的生成。

2.2.3 小尺寸缺陷特征

小于 50 μm 的缺陷在纯 AlSi10Mg 合金和 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中占总缺陷体积的比例分别为 88%和 54%。虽然 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中小尺寸缺陷在总缺陷体积中所占比例有所下降，但缺陷数量却是纯 AlSi10Mg 合金的近 14 倍。由此可见，小尺寸缺陷数量的增加也是使得 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料致密度降低的重要原因。两种合金内等效直径 50 μm 以下缺陷的圆整度与等效直径之间的关系如图 6。

可以看出，AlSi10Mg 合金中的小尺寸缺陷等效直径主要集中在 15 μm 以下，圆整度在 0.55~0.7 之间。而 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中小尺寸缺陷的等

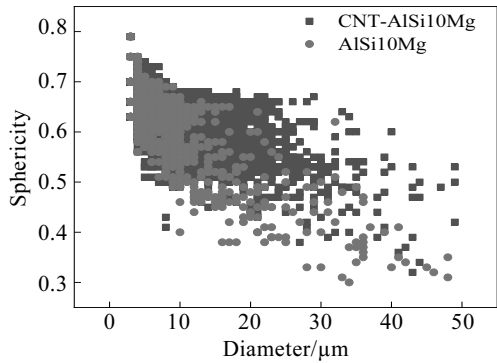


图 6 2 种合金内等效直径 50 μm 以下缺陷的圆整度与等效直径之间的关系

Fig.6 Relationship between sphericity and diameter of defects with equivalent diameter below 50 μm in AISi10Mg and CNTs- AISi10Mg

效直径主要集中在 23 μm 以下，圆整度在 0.5~0.7 之间。另外，AISi10Mg 合金中缺陷的圆整度随着等效直径的增加有减小的趋势，但在 CNTs(0.5%)-AISi10Mg 复合材料中并未可见。CNTs(0.5%)-AISi10Mg 复合材料内 20~50 μm 缺陷的圆整度明显高于 AISi10Mg 合金。等效直径在 20~50 μm 的缺陷在 AISi10Mg 合金中的圆整度只有少数几个大于 0.5，普遍小于 0.5，这些缺陷可能是尺寸较小的成形缺陷，而非气孔型缺陷；而在 CNTs(0.5%)-AISi10Mg 复合材料中，虽然也存在圆整度小于 0.5 的该尺寸缺陷，但更多的缺陷圆整度均大于 0.5，即呈近球形。这说明添加 CNTs 后，合金内部的气孔型缺陷明显增加，并且气孔型缺陷的尺寸有所增大。

如前所述，小尺寸缺陷的等效直径和圆整度均存在较大的分散性。为了更好的了解其分布特征，对等效直径和圆整度进行分组统计（其中等效直径的组距为 2 μm，圆整度的组距为 0.02），对数据进行频数分布计算后，对其各组的相对频率画图并进行非线性函数拟合。通过尝试不同的非线性函数对直方图的外轮廓进行拟合发现，等效直径和圆整度的频率直方图均可用对数正态曲线拟合，结果如图 7 及图 8。

可以看出，2 种合金小尺寸缺陷的等效直径频率均在 4~6 μm 组达到最大，并且他们的分布形状均向右偏斜。添加 CNTs 后，合金内部等效直径在 4~6 μm 组内的缺陷所占比例有所下降，但 6~14 μm 组内的缺陷所占比例明显高于 AISi10Mg 合金。说明添加 CNTs 后合金内部缺陷的尺寸有所增加。在缺陷圆整度方面，两种合金小尺寸缺陷的圆整度均在 0.64~0.66 组达到

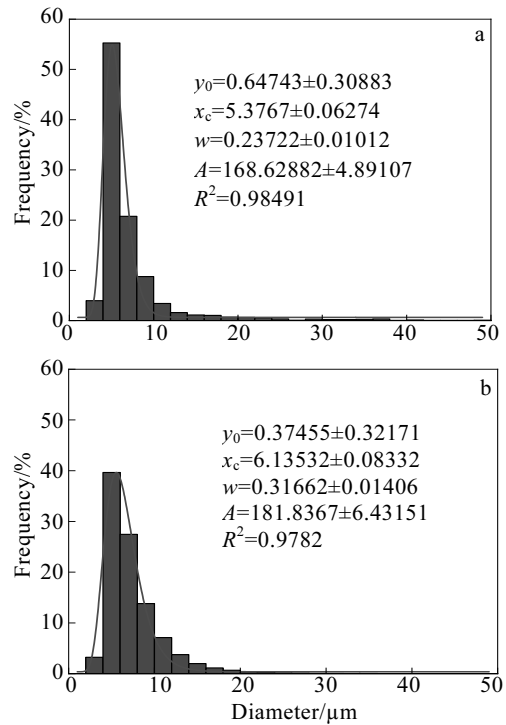


图 7 等效直径的频率直方图及其对数正态拟合曲线

Fig.7 Distributions of equivalent diameter of pores and their lognormal curves fitting of AISi10Mg alloy (a) and CNTs(0.5%)-AISi10Mg composite (b)

最大，但添加 CNTs 后该组缺陷的频率为 37.7%明显高于纯 AISi10Mg 合金 (27.1%)。另外，纯 AISi10Mg 合金中圆整度小于 0.5 的缺陷所占比例为 4.45%，而 CNTs(0.5%)-AISi10Mg 复合材料中仅为 0.24%，明显降低，说明添加 CNTs 后合金内部以近球形存在的气孔型缺陷明显增多。

球形气孔缺陷主要是由于熔池内部未来得及逸出的气体及粉末表面所附着的气体。以往文献中发现，选区激光熔化制备的纯 AISi10Mg 合金缺陷中的 96% 的气体是氢气，其余为保护气体^[8]。氢气的主要来源是粉末表面附着的水蒸汽，在激光的作用下水蒸汽发生分解生成氢，高温时氢在铝的熔池中溶解度高，可以吸收大量的氢。在冷却过程中，随着温度的降低，氢在熔池中的溶解度也明显下降，低温时氢在液体纯铝中的溶解度仅为 0.7/100 g^[8,28]，最终以气体形式析出。但氢气在熔体快速凝固过程中没有完全逸出合金表面，因此在合金中形成了气孔。同时利用气体质谱仪分析了 CNTs(0.5%)-AISi10Mg 复合材料中的气体成分，结果表明，其中含有大量的氢气、少量的保护气体及甲烷。甲烷是纯 AISi10Mg 合金中未曾发现的。对由于 CNTs 具有较大的比表面积和相当高的比表面

能, 可以通过微孔填充、表面吸附、低分压毛细凝聚和高分压毛细凝聚等作用, 对气体产生吸附作用^[29,30], CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料内的气孔缺陷明显增加。这些气孔可能的形成方式有 3 种: (1) 由于 CNTs 对气体的吸附作用, 含有 CNTs 的粉末可能会在表面吸附更多水蒸汽, 从而在选区激光熔化过程中产生更多的氢气, 最终使得合金内气孔缺陷增加。(2) 在铺粉过程中, 粉末中的 CNTs 对腔体内的保护气(氮气和氩气)也有吸附作用, 也是气孔缺陷增加的另外一个原因。(3) 由于 CNTs 对氢气有吸附作用, 在激光熔化的高温作用下, CNTs 和氢气发生甲烷化反应, 生成甲烷, 一部分甲烷被保留在合金内部形成气孔。通过气体质谱分析可以确定 CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料中甲烷的存在。由此可见, CNTs 对气体的吸附作用是导致气孔型缺陷增加的根本原因。

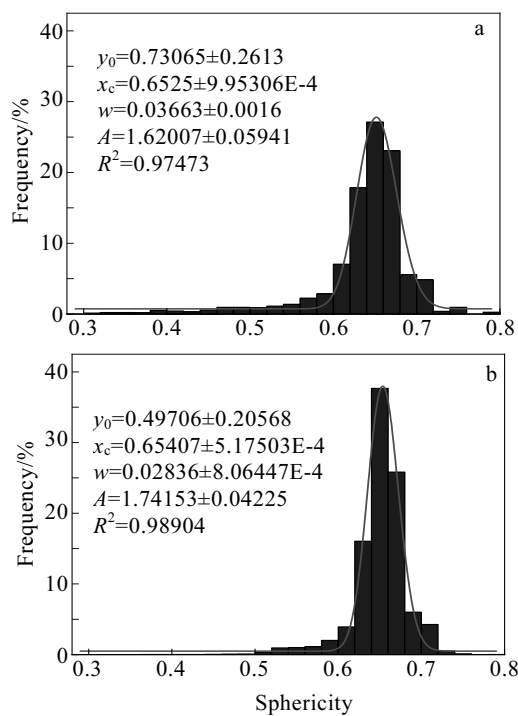


图 8 圆整度的频率直方图及其对数正态拟合曲线

Fig.8 Distributions of sphericity of pores and their lognormal curves fitting of AlSi10Mg alloy (a) and CNTs (0.5%)-AlSi10Mg composite (b)

3 结论

1) 当 CNTs 添加量为 0.05% 时复合材料的强度有所提高, 而添加 CNTs 过多后, 复合材料致密度严重下降, 甚至导致无法成形。显微组织观察表明其中缺陷主要包括非规则形状的成形缺陷及和近球形的气孔

型缺陷 2 种。

2) 相比于纯 AlSi10Mg 合金, CNTs(0.5%)-AlSi10Mg 复合材料缺陷数量及体积均明显增加, 导致成形之密度下降。大尺寸成形缺陷在总缺陷体积中的所占比例由纯 AlSi10Mg 合金中的 12% 提高到 46%, 添加 CNTs 较多时出现的团聚现象是大尺寸成形缺陷增加的主要原因。小尺寸缺陷数量是纯 AlSi10Mg 合金的近 14 倍, 其中圆整度较高的气孔型缺陷明显多于纯 AlSi10Mg 合金, 并且缺陷尺寸有所增大。这主要是因为 CNTs 对气体的吸附作用, 导致更多的氢气及保护气体被滞留在凝固合金中。

参考文献 References

- [1] Read N, Wang W, Essa K *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 65: 417
- [2] Gupta A K, Lloyd D J, Court S A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 316: 11
- [3] Sames W J, List F A, Pannala S *et al.* *International Materials Reviews*[J], 2016, 61(5): 315
- [4] Aboulkhair N T, Maskery I, Tuck C *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 104: 174
- [5] Kempen K, Thijs L, Van Humbeeck J *et al.* *Physics Procedia*[J], 2012, 39: 439
- [6] Thijs L, Kempen K, Kruth J P *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 1809
- [7] Aboulkhair N T, Everitt N M, Ashcroft I *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2014, 1-4: 77
- [8] Weingarten C, Buchbinder D, Pirch N *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 221: 112
- [9] Chen B, Moon S K, Yao X *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 141: 45
- [10] Wei P, Wei Z, Chen Z *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 408: 38
- [11] Liu S, Zhu H, Peng G *et al.* *Materials & Design*[J], 2018, 142: 319
- [12] Liu Y L, Liu Z, Jiang Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1414
- [13] Zhan Wenqi(张文奇), Zhu Haihong(朱海红), Hu Zhiheng(胡志恒) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2017, 53(8): 918
- [14] Zhang Dongyun(张冬云). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*[J], 2007, 34(12): 1700
- [15] Gu D, Wang H, Dai D *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2015, 96: 25
- [16] Li X P, Ji G, Chen Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 129: 183

- [17] Wang Y, Shi J, Lu S *et al.* *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*[J], 2017, 6(1): 010 902
- [18] Zhao X, Song B, Fan W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 665: 271
- [19] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. *Nature*[J], 1996, 381: 678
- [20] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W *et al.* *Physical Review B*[J], 1998, 58(20): 14 013
- [21] Berber S, Kwon Y K, Tománek D. *Physical Review Letters*[J], 2000, 84(20): 4613
- [22] Kim P, Shi L, Majumdar A *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2001, 87(21): 215 502
- [23] Bakshi S R, Lahiri D, Agarwal A. *International Materials Reviews*[J], 2010, 55(1): 41
- [24] Wan Qian(万 谦), Zhao Haidong(赵海东), Zou Chun(邹 纯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(3): 284
- [25] Wang S G, Wang S C, Zhang L. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 49(8): 897
- [26] Tammis-Williams S, Zhao H, Léonard F *et al.* *Materials Characterization*[J], 2015, 102: 47
- [27] Yu Cheng(喻 程), Wu Shengchuan(吴圣川), Hu Yanan(胡雅楠) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(2): 159
- [28] Zuo Tiechuan(左铁钊). *Laser Processing of High Strength Aluminum Alloy*(高强铝合金的激光加工)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 47
- [29] Jia Xiuhong(贾秀红). *Carbon Techniques*(炭素技术)[J], 2004, 23(3): 25
- [30] Geetha R, Gayathri V. *Current Nanoscience*[J], 2010, 6(2): 131

Influence of Carbon Nanotubes on Defects in AlSi10Mg Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

Liu Xihe¹, Zhao Congcong¹, Zhou Xin², Liu Wei¹, Shen Zhijian^{1,3}, Florian Eibl⁴, Wilhelm Meiners⁴

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

(3. Stockholm University, Stockholm S-106 91, Sweden)

(4. Fraunhofer Institute for Laser Technology (ILT), Aachen 52074, Germany)

Abstract: Pure AlSi10Mg alloy and carbon nanotubes (CNTs)-AlSi10Mg composite with different CNTs additions were fabricated by selective laser melting (SLM). The CNTs-AlSi10Mg composite is strengthened when the CNTs content is lower than 0.05 wt%. With the increasing CNTs content, however, the strength is decreased significantly because of the poor density. In order to understand the influence of CNTs on the defects in SLMed AlSi10Mg alloy, nano-CT technology was used to get the 3D information of the defects. The results indicate that the volume fraction of large defects (with diameter larger than 50 μm) in the total volume of defects is increased from 12% to 46% in CNTs(0.5wt%)-AlSi10Mg composite. The number of gas pores in CNTs(0.5wt%)-AlSi10Mg composite are significantly increased. The diameter of gas pores in CNTs(0.5wt%)-AlSi10Mg composite are larger than that in pure AlSi10Mg alloy. The agglomeration of CNTs in the powder and gas adsorption are the fundamental reasons for the increase of the two types of defects.

Key words: selective laser melting; AlSi10Mg; carbon nanotubes; defect; nano-CT

Corresponding author: Zhao Congcong, Ph. D., Research Assistant, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62794491, E-mail: zhaocc819@mail.tsinghua.edu.cn