DOI: 10.3901/JME.2019.15.001

选区激光熔化成形碳纳米管增强铝基复合材料 成形机制及力学性能研究*

饶项炜^{1,2} 顾冬冬^{1,2} 席丽霞^{1,2}

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016;
2. 江苏省高性能金属构件激光增材制造工程实验室 南京 210016)

摘要: 铸造铝合金具有优良的铸造焊接性能等优点,但是低硬度和较差的耐磨性能限制了其应用的范围,成形铝基复合材料构件是一种有效途径。采用选区激光熔化(Selective laser melting, SLM)增材制造技术成形碳纳米管增强铝基纳米复合材料(CNT/Al)构件,通过设置不同的激光参数,研究不同激光能量密度(η)下试样的致密化行为、物相和显微组织及其力学性能。研究表明:随着 η 从150 J/m增加至187.5 J/m,致密度从94.49%上升至99.83%。高能量密度增大了熔池的尺寸和温度,导致液相的黏度下降和润湿性能提高,使得液相均匀铺展,熔池间搭接程度上升以及孔洞等冶金缺陷减少,致密化程度上升。成形试样的主要物相为Al₉Si和Si,碳纳米管(CNTs)外壁与基体发生原位反应生成了Al₄C₃,提高了界面稳定性。成形试样的硬度和耐磨性能与致密度变化表现为正相关。当 $\eta = 187.5$ J/m时,成形试样的平均显微硬度为164.3 HV_{0.2},摩擦因数下降至0.21,强度和延伸率分别为452 MPa和9.0%,表现出优良的力学性能。

关键词: 激光技术;选区激光熔化;铝合金;组织与性能

中图分类号: TG156

Forming Mechanism and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Matrix Composites by Selective Laser Melting

RAO Xiangwei^{1,2} GU Dongdong^{1,2} XI Lixia^{1,2}

(1. College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016;
2. Jiangsu Provincial Engineering Laboratory for Laser Additive Manufacturing of
High-performance Metallic Components, Nanjing 210016)

Abstract: Cast aluminum alloys have excellent casting and welding properties, but low hardness and poor wear resistance limit the range of applications, and fabrication of aluminum matrix composite parts is often an effective method. Carbon nanotube reinforced aluminum matrix nanocomposite parts (CNT/Al) are prepared by selective laser melting additive manufacturing technology. The densification behavior, phase, microstructure and mechanical properties under different laser energy densities (η) of as-fabricated specimens are investigated by setting various laser parameters. The relative density increases from 94.49% to 99.83% with increasing η from 150 J/m to 187.5 J/m. High laser energy density increases the size and the temperature of the molten pool, resulting in a decrease in the viscosity of the liquid and an increase in wettability, which leads to the uniform spreading of liquid phase. Besides, the degree of overlap between molten pools increases and the metallurgical defects such as pores reduced. As a result, the densification level increases. The main phases of as-fabricated specimens are Al₉Si and Si, and the reaction of the outer layers of carbon nanotubes (CNTs) and the matrix generates Al₄C₃, which improves the interface stability. The hardness and wear resistance of as-fabricated specimens have a positive correlation with the relative densities. When η is settled at 187.5 J/m, the average microhardness of the specimen is 164.3 HV_{0.2}, the coefficient of friction decreases to 0.21, and the strength and elongation are 452 MPa and 9.0%, respectively, showing excellent mechanical properties.

* 国家自然科学基金重点(51735005)、国家重点研发计划(2016YFB1100101、2018YFB1106302)和江苏高校优势学科建设工程资助项目。20181213收到初稿,20190214收到修改稿

Key words: laser technique; selective laser melting; aluminum alloys; microstructure and properties

0 前言

由于铝合金具有低密度、较高的比强度以及高导热率等优点, 广泛应用于汽车、航空航天等工业领域^[1-2]。在众多的铝合金中, Al-Si 系铸造铝合金具有十分优良的铸造性能、焊接性能以及抗腐蚀性能^[3]。但是, Al-Si 系铸造铝合金的低硬度和较差的耐磨性能限制了其广泛的应用。目前, 通过向铝合金中添加增强材料合成铝基复合材料(Aluminum matrix composites, AMCs)是一种有效提升铝基材料力学性能的方法。其中, 陶瓷颗粒增强铝基复合材料的应用最为广泛。常见的增强相陶瓷颗粒包括 Al_2O_3 ^[4]、 TiC ^[5]、 SiC ^[6]以及 TiB_2 ^[7]等。但是, 由于陶瓷颗粒与铝合金基体之间的热膨胀系数差异较大, 在成形过程中容易萌生裂纹等缺陷, 往往对最终的力学性能有不利的影 响。

近年来, 由于碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)具有超高强度(高达 100 GPa)和刚度(高达 1 TPa)等特殊性能, 已成为一种新兴并且拥有广阔前景的增强材料^[8]。合成高性能的碳纳米管增强铝基复合材料(CNTs reinforced AMCs, CNT/Al)主要有两大难点^[9]: 一是由于 CNTs 的长径比很大, 分子间范德华力很强, CNTs 之间很容易相互纠缠形成团聚, 将 CNTs 均匀分散在金属基体中十分困难; 二是 CNTs 在金属基体中的扩散十分有限, 在 CNTs 与金属基体之间形成稳定的界面较为困难。因此, 加工工艺对合成高性能的 CNT/Al 至关重要。目前, 成形 CNT/Al 最常用的方法主要有粉末冶金法和铸造法^[10]。然而, 这些成形方法由于加热保温时间过长, 易形成粗大的晶粒组织, 会弱化最终的强化效果, 选用一种新型的成形工艺十分必要。选区激光熔化(Selective laser melting, SLM)是一种近年来快速发展的, 基于材料逐层堆叠制造原理的激光增材制造技术^[11-12]。SLM 技术可以按照三维建模软件的二维切片的轮廓信息, 通过高能量的激光束选择性地熔化粉末床中的粉末, 经过快速熔化-凝固的过程, 形成晶体组织细小, 性能优良的构件。基于 SLM 技术在制造方面的超高自由度, 可以实现任意复杂外形结构件的精密一体化成形, 且无需多余的后续加工^[13-14]。因此, SLM 为代表的激光增材制造技术在航空航天高端制造、齿科骨科生物植入体、复杂型腔模具成形等领域内发挥着越来越重要的作用^[15]。中国科学院重庆绿色智能技术研究院的王林志等^[16]

采用 SLM 技术制备了 CNTs 增强 AlSi10Mg 复合材料, 研究了 SLM 成形 CNTs/AlSi10Mg 复合材料的组织演变规律和力学性能, 研究结果表明当激光能量密度为 131 J/m^3 时, 可以获得细化的等轴晶组织, 显微硬度高达 $143.7 \text{ HV}_{0.1}$, 与未添加 CNTs 的 AlSi10Mg 构件相比, 强度得到提高。华中科技大学的宋波等^[17]采用 SLM 技术制备了 CNTs/AlSi10Mg 复合材料, 进行了混合粉末制备工艺、显微组织演变规律及性能等方面的研究, 研究结果表明复合材料的电阻率大幅下降, 同时硬度得到提升。新加坡南洋理工大学的 DU 等^[18]采用搅拌摩擦加工和 SLM 技术两种工艺方法制备了 CNTs 增强 Al 基复合材料, 研究结果表明采用 SLM 技术成形的 CNT/Al 复合材料表现出更为优异的力学性能。成形高致密度的 CNT/Al 复合材料构件对实现其优越的力学性能尤为关键。在 SLM 成形 CNT/Al 复合材料构件过程中, 高能激光束辐照下的熔化凝固过程十分复杂, CNTs 在基体中的分散以及 CNTs 与基体之间的润湿行为对最终成形构件的致密度影响很大。因此, 研究不同激光工艺参数下成形试样的致密化行为, 探究 CNT/Al 复合材料构件在不同激光参数下的成形机制, 总结工艺参数与成形性能的映射规律十分必要。

本文通过球磨工艺制备出颗粒表面均匀分布 CNTs 的铝基复合粉体, 设置不同激光功率和扫描速度等激光参数成形出 CNT/Al 复合材料试样, 分析不同工艺参数下成形试样的冶金缺陷的形成和抑制机制以及致密化行为, 探究 SLM 成形试样的物相组成及典型显微组织形貌特征, 测定成形试样的硬度、耐磨性及拉伸性能, 与未添加 CNTs 的铝合金试样进行对比, 为 SLM 成形高性能碳纳米管增强铝基复合材料提供试验数据和理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验采用球形 AlSi10Mg 粉末和平均长度为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、平均外径为 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 的多壁碳纳米管为原始材料。通过机械球磨的方式将 CNTs 均匀分散在 AlSi10Mg 粉末颗粒表面以获得 CNTs 质量分数为 1% 的铝基复合粉体。球磨后的复合粉体形貌以及粉末表面的 CNTs 分别如图 1a 和图 1b 所示。球磨后的混合粉体形貌基本保持了原始 AlSi10Mg 的形貌, 变形程度较小, 流动性良好, 适合于 SLM 成形制造。

(a) 球磨后 1.0% CNT/Al 基复合粉体

(b) 分散在 AlSi10Mg 粉末表面的 CNTs

图 1 试验所用材料

1.2 成形过程

本试验采用的是南京航空航天大学自主设计研发的选区激光熔化设备, 设备包括 YLR-500-WC 光纤激光器、自动铺粉装置、保护气氛填充装置、循环净化装置以及用于控制成形过程的计算机系统。SLM 的试验原理如图 2a 所示。试验开始先将成形

(a) SLM 示意图

(b) SLM 成形过程照片

图 2 SLM 示意图及成形过程照片

基板预热至 90 °C 并往成形腔体中充入 Ar 气, 保证成形腔体中的氧含量低于 1.0×10^{-5} 。利用自动铺粉装置将粉末均匀地铺放在基板上, 激光束在计算机系统的控制下, 按照二维切片的轮廓信息, 选择性地在粉末上进行扫描。完成扫描后, 重复上述步骤, 直至完整加工出 10 mm×10 mm×5 mm 的块状试样, 成形过程的照片如图 2b 所示。在本试验中, 铺粉厚度 d 为 50 μm, 扫描间距 h 为 50 μm, 扫描速度 v 为 2 000 mm/s、2 200 mm/s、2 400 mm/s, 激光功率 P 为 300 W、325 W、350 W、375 W。

1.3 试样的表征与分析

将成形试样从基板上切下, 利用 Archimedes 排水法测定试样的致密度, 并通过 XJP-300 型光学金相显微镜(OM)分析成形试样致密化行为。采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 采用 CuK_α 衍射($\lambda=0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$), 电压为 20 kV, 电流为 20 mA。采用拉曼光谱仪(Raman spectroscopy)测定成形试样中的 CNTs 结构完整性, 分析原位界面反应物的生成情况。采用凯勒试剂(HNO_3 : 2.5 mL, HCl : 1.5 mL; HF : 1 mL; H_2O : 95 mL)对试样进行腐蚀, 腐蚀时间为 25 s。采用 Zeiss Sigma 04-95 型场发射扫描电镜(FE-SEM)对试样的表面形貌和显微组织演变进行表征分析。采用 HVS-50 型数字显微硬度计测定成形试样的显微硬度值, 载荷为 1.96 N, 加载时间为 15 s。采用 HT-500 型高温摩擦试验机在室温下进行试样的耐磨性能测试, 载荷为 2.25 N, 转速为 560 r/min, 测试时间为 15 min, 试验所用对磨材料为 GCr15 钢球(直径为 3 mm, 硬度为 HRC60)。

2 结果与讨论

2.1 致密化行为及成形机制

如图 3a 所示, 不同激光参数下成形的 CNT/Al 试样经线切割后从基板上切下, 相应的致密度变化曲线如图 3b 所示。整体上, 随着激光扫描速度的增大, 成形试样的致密化程度下降。这是因为随着激光扫描速度的增大, 高能激光束在粉末床中辐照处停留的时间缩短, 即激光与粉体之间交互作用的时间变短, 这会导致粉体吸收能量减少, 形成更少的液相量, 进而降低成形试样的致密化程度。为了进一步研究激光能量密度对 SLM 过程中缺陷的形成和抑制机制的影响, 总结 SLM 成形 CNT/Al 复合材料的致密化规律, 选定扫描速度 v 为 2000 mm/s 时成形的四个试样为研究对象, 定义激光能量密度 η ($\eta = P/v$), 相应的 η 分别为 150 J/m、162.5 J/m、

175 J/m、187.5 J/m。

不同 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样的横截面经腐蚀后的熔池显微组织 OM 照片如图 4 所示。当 η 逐渐增加时, 成形试样的致密化程度也逐渐提高。当 η 较小时(150 J/m), 成形试样横截面处出现较多的孔隙等缺陷, 试样的致密度为 94.49%(图 3b)。当 η 增加到 162.5 J/m 时, 成形试样中的缺陷数量有所下降, 熔池之间还存在少量的孔洞和微裂纹(图 4b), 此时试样的致密度为 97.27%(图 3b)。当 η 进一步上升到 175 J/m, 此时较大的不规则孔洞基本消失, 只有少量熔池内部的气孔(图 4c), 成形试样的致密度上升至 98.76%(图 3b)。增大 η 至 187.5 J/m, 试样的横截面几乎观察不到任何缺陷, 熔池之间连续、搭接稳定(图 4d), 致密度为理论密度的 99.83%(图 3b), 接近完全致密。

(a) 成形试样照片

(b) 成形试样致密度变化曲线

图3 SLM 成形试样照片及致密度

SLM 成形时, 高能量密度的激光束在粉末表面快速扫过, 形成一个瞬态熔池。熔池的三维尺寸、熔池中液相的铺展行为对成形试样的最终致密化程度有很大的影响。由于铝合金对激光的反射率很高, 同时铝合金的导热率很高^[19]。因此, SLM 成形铝合金构件时对激光能量密度要求很高。当输入的激光能量密度增加时, 熔池的宽度和深度增加, 这会使

(a) $\eta=150$ J/m

(b) $\eta=162.5$ J/m

(c) $\eta=175$ J/m

(d) $\eta=187.5$ J/m

图4 不同能量密度下成形试样横截面 OM 图

得扫描轨迹道与道之间的搭接程度提高, 同时对已经成形的上一层的重熔程度加大。因此, 高能量密度有利于形成连续、稳定的熔池, 从而提升成形试样的致密化程度。另一方面, SLM 过程中液相的动力学黏度以及固液相之间的润湿行为对熔池液相的铺展行为有很大的影响。熔池液相的动力学黏度 μ 与熔池液相温度 T 的关系可以表示为^[20]

$$\mu = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{m}{k_b T}} \gamma \quad (1)$$

式中, m 代表原子质量; k_B 代表玻尔兹曼常数; T 代表熔池内液相温度; γ 代表液相的表面张力。当 η 较低时, 输入熔池的能量较低, 熔池内相应的液相温度也较低, 导致液相的黏度 μ 增加, 减弱了熔体的流动性, 液相形成均匀的铺展较为困难, 来不及铺展开的液相容易形成球状, 从而降低其表面能达到平衡态, 即 SLM 过程中常见的“球化”现象(图 5a)。“球化”现象会反过来影响下一层粉末的均匀铺放, 并且由于黏度较高时液相的流动性较差, 快速冷却的液相来不及填充这些缺陷, 因而导致了熔池搭接处的不规则孔洞的形成。当 η 增加时, 输入熔池的能量密度上升, 液相的温度也相应上升, 使得液相的 μ 下降, 此时液相的流动性良好, 可以快速均匀铺展开。因此, 随着 η 的上升, 缺陷的形成受到抑制, 致密化程度上升。固液两相之间的润湿行为对液相的铺展也有很大的影响。由于 CNTs 与金属液相之间的润湿性较差, 因此 CNTs 在液相中形成严重的团聚会严重影响最终的致密化程度。SLM 过程中由于激光光束的热量是高斯分布的, 熔池边缘的温度较低而熔池中部的温度很高, 熔池内部存在较大的温度梯度, 温度梯度使得液相内部存在较大的表面张力梯度, 从而导致液相中发生对流, 即 Marangoni 流。Marangoni 流对熔池内的增强相重新排布有重要的影响。液相的 Marangoni 流强度 Ma 可以表示为^[21]

$$Ma = \frac{\Delta\gamma \cdot L \cdot \rho}{\mu^2} \quad (2)$$

式中, $\Delta\gamma$ 是表面张力梯度, L 是熔池的长度, μ 是液相的动力学黏度, ρ 是液相的密度。可以发现, 当 η 增加时, 熔池中心的温度上升, 温度梯度变大导致表面张力梯度变大; 熔池的尺寸增加, L 上升; 同时, 温度上升导致 μ 下降。因此, η 上升会提高熔池液相的 Marangoni 流强度 Ma 。液相内增强的对流会促进熔池内增强相的重新排布, 减少 CNTs 的团聚, 提升液相的润湿性, 液相可以快速均匀地铺展, 形成均匀连续的凝固组织(图 5b), 从而提升成形试样的致密化程度。成形试样中的规则圆形气孔的形成则与 SLM 过程中气体的析出有关。当 η 较低时, 液相存在的时间较短, 同时凝固的速度也较快, 这时往往有较多的气体来不及在液相凝固前逸出, 从而导致了圆形气孔的形成。当增加 η 时, 液相的存在时间增加, 熔池的凝固速度变慢, 气体有足够的时间在液相凝固前逸出, 因此致密度增加。 η 为 187.5 J/m 时成形试样的三维 OM 照片如图 6 所示, 熔池之间形成了稳定的冶金结合, 说明高能量密度是成形高致密 CNT/Al 复合材料的关键因素。

图 5 不同能量密度下成形试样表面形貌 SEM 图

图 6 $\eta = 187.5$ J/m 时成形试样的三维 OM 照片

2.2 物相与显微组织分析

SLM 是一个快速非平衡凝固的过程, 熔池的冷却速度极快, 因此形成的显微组织往往与传统工艺方法不同。本文选取致密化程度最高的试样为研究对象, 分析 SLM 成形 CNT/Al 复合材料的典型物相及显微组织特征。图 7a 为试样的 XRD 衍射图谱, 衍射角范围为 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ 。根据 XRD 衍射图谱的标定, 试样的主要物相为 Al₉Si 和 Si。由于本试验中 CNTs 的含量较少, 仅为 1.0%, 所以在 XRD 衍射试验中较难测出明显的 CNTs 及其衍生相的特征峰。拉曼光谱是一种在碳材料领域十分有效的表征手段, 可以表征球磨过程和 SLM 过程 CNTs 结构的变化, 以及表征基体与增强相之间发生的原位反应和界面原位衍生相的生成^[22]。图 7b 为成形试样的拉曼光谱, 外壁存在缺陷的 CNTs 更易与金属基体发生反应, 位于 860 cm^{-1} 处的 Al₄C₃ 特征峰说明了在 SLM 过程中 MWCNTs 的外壁与 Al 基体发生了

界面原位反应, 由于 MWCNTs 的外壁存在缺陷, CNTs 的结构稳定性下降, SLM 过程的高温环境促进了外壁的碳原子的扩散行为, 多壁碳纳米管外壁与 Al 基体发生原位反应生成了 Al_4C_3 。根据文献 [23], MWCNTs 外壁生成适量的 Al_4C_3 的生成有助于提升 CNT/Al 复合材料的界面稳定性, 提升载荷传递效率。

图 7 SLM 成形 CNT/Al 试样的物相

图 8 为 SLM 成形 CNT/Al 试样的典型显微组织高倍 SEM 照片。根据 XRD 和拉曼光谱的结果, SLM 成形 CNT/Al 试样的典型显微组织为: 胞状 Al_9Si 初生相晶粒、胞状晶粒内部析出的 Si 颗粒及边界处共晶析出的纳米级 Si 颗粒、表面覆盖原位生成的 Al_4C_3 的 CNTs。基于 SLM 过程的快速非平衡凝固的冶金学特点, 原始 Al 基体中溶解了过饱和的 Si, 经过 SLM 过程形成了胞状 Al_9Si 固溶体, 晶粒边界为连续析出的纤维状共晶 Si 颗粒。在 Al_9Si 晶粒内部有许多析出的纳米级 Si 颗粒, 这是由于在 SLM 过程中, 凝固后的 Al_9Si 晶体受到相邻熔池或者相邻层的热影响, Si 的固溶度下降而析出形成的。SLM 过程中, 由于熔池内部温度极高, 同时表面含有缺陷的 CNTs 的结构容易发生变化, CNTs 的熔点极高, 为 $3\ 652\sim 3\ 697\ ^\circ\text{C}$, 因此 CNTs 在 SLM 过程中不易发生熔化和气化等现象。但是由于 CNTs 表面存在缺陷, 结构稳定性下降。在高温环境中碳原子的

扩散加剧, 易与基体发生原位反应。SLM 过程中, 多壁碳纳米管的外壁与基体发生原位反应生成了 Al_4C_3 , 基体与增强相之间形成了稳定的界面结合, 形成了外壁被覆盖 Al_4C_3 的 CNTs, 即图 8 中所示的管状结构。

图 8 SLM 成形 CNT/Al 试样典型显微组织高倍 SEM 图

2.3 显微硬度与耐磨性能

图 9 为不同 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样和 $\eta=187.5\ \text{J/m}$ 下成形用于对比的 AlSi10Mg 试样的显微硬度变化曲线。可以发现, 未添加 CNTs 的 AlSi10Mg 试样的平均显微硬度值为 $135.2\ \text{HV}_{0.2}$, 低于所有 CNT/Al 试样。在不同 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样的显微硬度随着 η 的增加而上升, 与试样的致密度变化规律一致, 说明致密化程度对试样的性能有着重要的影响。 η 为 $187.5\ \text{J/m}$ 时, 显微硬度值为 $164.3\ \text{HV}_{0.2}$ 。SLM 成形 CNT/Al 试样显微硬度提升主要有以下几个原因: 一是 SLM 过程的冷却速度极快, 形成的晶粒十分细小, 晶粒细化提升了材料的变形抗力; 二是试样中析出许多纳米级的 Si 颗粒, 均匀分布在 Al 基体中, 显著提升了硬度; 三是添加的 CNTs 的外壁与基体发生界面原位反应, 生成了 Al_4C_3 原位界面化合物, 稳定的界面有助于载荷在基体和增强相之间发生转移, 提升材料的硬度。

图 9 不同 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样显微硬度变化曲线

图 10 为不同 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样和

$\eta=187.5$ J/m 下成形用于对比的 AlSi10Mg 试样的摩擦因数(Coefficient of friction, COF)变化曲线。试样的耐磨性能变化规律同样与致密化程度相关。根据图 10, 所有 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样的摩擦因数均低于未添加 CNTs 的 AlSi10Mg 试样, 说明添加 CNTs 可以有效提升铝合金基体的耐磨性能。随着 η 的增加, 摩擦因数表现出下降的趋势, 说明随着致密化程度的提升, 试样的耐磨性能上升。成形试样耐磨性能的变化原因主要为: 一是试样的硬度随着 η 的增加而上升, 硬度值越大试样的抵抗磨损的能力也越强; 二是随着 η 的增加, SLM 过程中熔池液相的 Marangoni 流强度增强, 有助于 CNTs 的均匀排布, CNTs 在摩擦过程中可以充当固体润滑剂, 减少对磨材料与基体的直接接触, 有效提升耐磨性能; 三是 η 的增加有助于基体与 CNTs 发生界面反应从而形成稳定的界面, 有效地传递应力从而提升材料受载时抵抗塑性变形的能力, 耐磨性能得到提升。

图 10 不同 η 下 SLM 成形 CNT/Al 试样摩擦因数变化曲线

2.4 拉伸性能

在最优激光工艺参数 $\eta=187.5$ J/m 下分别通过 SLM 工艺成形 AlSi10Mg 拉伸试样和 CNT/Al 拉伸试样。SLM 成形的拉伸试样如图 11a 所示, 成形试样的应力应变曲线如图 11b 所示。AlSi10Mg 试样的强度和延伸率分别为 351 MPa 和 5.8%。添加 CNTs 后, SLM 成形 CNT/Al 试样的抗拉强度和延伸率均得到提升, 强度和延伸率分别为 452 MPa 和 9.0%。英国诺丁汉大学的 ABOULKHAIR 等^[24]采用 SLM 技术成形了 AlSi10Mg 构件, 研究了后处理对 AlSi10Mg 组织和力学性能的影响, 后处理前 AlSi10Mg 构件的拉伸强度和延伸率分别为 (333 ± 15) MPa 和 $(1.4\pm0.3)\%$, 后处理后的 AlSi10Mg 构件的强度和延伸率分别为 (292 ± 4) MPa 和 $(3.9\pm0.5)\%$ 。ROSENTHAL 等^[25]系统研究了 SLM 成形 AlSi10Mg

构件的应变速率敏感性和断裂机制, 研究结果表明应变速率为 $2.7\times10^{-1}/s$ 时强度最大, 为 (331 ± 2) MPa。通过对比可以说明, CNTs 的加入有效提升了 Al 合金材料的强度和韧性。

CNT/Al 复合材料的强韧化机理主要有以下几个方面: 第一是细晶强化, 基于 SLM 极快的冷却速率, 熔池内部形成的晶粒都十分细小, 根据霍尔佩奇关系, 细化的晶粒导致晶界增多, 晶界在试样发生变形时会阻碍位错的运动, 从而提升试样的强度和韧性; 第二是奥罗万机制, 即第二相强化, SLM 成形 CNT/Al 试样中的晶粒边界处存在大量共晶 Si 颗粒以及晶粒内部存在沉淀析出的 Si 颗粒, 与弥散分布在基体中的 CNTs 都会对位错的滑移产生阻碍作用, 使强度得到提升; 第三是增强相与基体之间的负载转移机制, 由于 CNTs 外壁与基体发生原位反应生成了 Al_4C_3 , 基体与增强相之间形成了稳定的界面, 这有助于试样在受到外载荷时, 将应力从基体传递给增强相, 由于 CNTs 的强度和刚度极高, 所以复合材料整体的强度和韧性都得到了提升。

(a) 拉伸试样照片

(b) 应力应变曲线

图 11 SLM 成形拉伸试样照片及应力应变曲线

3 结论

(1) SLM 过程中 η 对成形试样的致密度产生重要的影响, 随着 η 的上升, 试样的致密度增加。 η

增大导致熔池中有更大的能量输入, 熔池的温度和尺寸都随之增大, 温度上升使得液相动力学黏度下降和 Marangoni 流增强, 有助于 CNTs 的均匀重排和液相的均匀铺展, 形成稳定连续的熔池, 使致密化程度上升。当 η 为 187.5 J/m 时, 成形试样的致密度为 99.83%, 几乎完全致密。

(2) SLM 成形 CNT/Al 的主要物相为 Al₉Si、Si。CNTs 外壁部分与基体发生原位反应生成 Al₄C₃, 提高了界面稳定性。由于 SLM 的快速非平衡凝固的特点, 显微组织十分细化, 典型的显微结构为胞状的 Al₉Si、胞状晶内部析出的 Si 颗粒和晶界处的共晶 Si 颗粒、外壁覆盖 Al₄C₃ 的 MWCNTs。

(3) 添加 CNTs 可以有效提升铝合金的硬度和耐磨性能。随着 η 的增大, 试样的硬度和耐磨性能增加。当 $\eta=187.5$ J/m 时, 试样的显微硬度高达 164.3 HV_{0.2}, 摩擦因数下降至 0.21, 表现出高硬度和优良的耐磨性能。

(4) 添加 CNTs 可以有效提升铝合金材料的强度和韧性, 当 $\eta=187.5$ J/m 时, 试样的强度和延伸率分别为 452 MPa 和 9.0 %。细晶强化机制、奥罗万机制以及负载转移机制是 CNT/Al 复合材料的主要强韧化机制。

参 考 文 献

- [1] WANG Xiaogui, GAO Zengliang, QIU Baoxiang, et al. Multi-axial fatigue of 2024-T4 aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2011, 24(2): 195-201.
- [2] WU J, WANG X Q, WANG W, et al. Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 311-320.
- [3] 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: 1809-1819.
- [4] HARIPRASAD T, VARATHARAJAN K, RAVI S, et al. Wear characteristics of B₄C and Al₂O₃ reinforced with Al 5083 metal matrix based hybrid composite[J]. Procedia Engineering, 2014, 97: 925-929.
- [5] PANDEY U, PUROHIT R, AGARWAL P, et al. Study of fabrication, testing and characterization of Al/TiC metal matrix composites through different processing techniques[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(3): 4106-4117.
- [6] ABOLKASSEM S A, ELKADY O A, ELSAYED A H, et al. Effect of consolidation techniques on the properties of Al matrix composite reinforced with nano Ni-coated SiC[J]. Results in Physics, 2018, 9: 1102-1111.
- [7] DAN C Y, CHEN Z, JI G, et al. Microstructure study of cold rolling nanosized in-situ TiB₂ particle reinforced Al composites[J]. Materials & Design, 2017, 130: 357-365.
- [8] GEORGE R, KASHYAP K T, RAHUL R, et al. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(10): 1159-1163.
- [9] CHEN B, KONDOH K, IMAI H, et al. Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions[J]. Scripta Materialia, 2016, 113: 158-162.
- [10] AZARNIYA A, AZARNIYA A, SOVIZI S, et al. Physicomechanical properties of spark plasma sintered carbon nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites[J]. Progress in Materials Science, 2017, 90: 276-324.
- [11] 刘杰, 陈向阳, 范彦斌. 选区激光熔化成形 H13 钢缺陷、组织调控及拉伸性能[J]. 机械工程学报, 2018, 54(16): 101-107.
LIU Jie, CHEN Xiangyang, FAN Yanbin. Tailoring the Defects and microstructure and tensile properties investigation of H13 Steel by selective laser melting[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(16): 101-107.
- [12] 王迪, 陈晓敏, 杨永强, 等. 基于激光选区熔化的功能零件结构设计优化及制造关键技术研究[J]. 机械工程学报, 2018, 54(17): 165-172.
WANG Di, CHEN Xiaomin, YANG Yongqiang, et al. Study on the key techniques of designing optimization and manufacturing of functional part's structure based on selective laser melting technology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(17): 165-172.
- [13] 杨永强, 刘洋, 杨雄文, 等. 基于激光选区熔化的免组装机直接制造技术[J]. 机械工程学报, 2014, 50(21): 124-132.
YANG Yongqiang, LIU Yang, YANG Xiongwen, et al. Direct manufacturing of non-assembly mechanisms based on selective laser melting[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(21): 124-132.
- [14] ZHANG Bi, LI Yongtao, BAI Qian. Defect formation mechanisms in selective laser melting: A review[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2017, 31(3): 515-527.
- [15] 杨永强, 宋长辉, 王迪. 激光选区熔化技术及其在个性化医学中的应用[J]. 机械工程学报, 2014, 50(21): 140-151.
YANG Yongqiang, SONG Changhui, WANG Di. Selective laser melting and its applications on

- personalized medical parts[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, 50(21): 140-151.
- [16] WANG Linzhi, CHEN Tian, WANG Sen. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced AlSi10Mg composites fabricated by selective laser melting[J]. *Optik*, 2017, 143: 173-179.
- [17] ZHAO Xiao, SONG Bo, FAN Wenrui, et al. Selective laser melting of carbon/AlSi10Mg composites : Microstructure, mechanical and electronical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 665: 271-281.
- [18] DU Z, TAN M J, GUO J F, et al. Aluminium-carbon nanotubes composites produced from friction stir processing and selective laser melting [J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2016, 47: 539-548.
- [19] GU D D, MEINERS W, WISSENBAACH K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components : Materials, processes and mechanisms[J]. *International Materials Reviews*, 2012, 57: 133-164.
- [20] GU D D, HAGEDORN Y C, MEINERS W, et al. Nanocrystalline TiC reinforced Ti matrix bulk-form nanocomposites by selective laser melting (SLM) : Densification, growth mechanism and wear behavior[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71 : 1612-1620.
- [21] YUAN P P, GU D D, DAI D H. Particulate migration behavior and its mechanism during selective laser melting of TiC reinforced Al matrix nanocomposites[J]. *Materials & Design*, 2015, 82: 46-55.
- [22] BELIN T, EPRON F. Characterization methods of carbon nanotubes : A review[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 119: 105-118.
- [23] ZHOU W W, YAMAGUCHI T, KIKUCHI K, et al. Effectively enhanced load transfer by interfacial reactions in multi-walled carbon nanotube reinforced Al matrix composites[J]. *Acta Materialia*, 2017, 125: 369-376.
- [24] ABOULKHAIR N T, MASKERY I, TUCK C, et al. The microstructure and mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg: The effect of a conventional T6-like heat treatment [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 667: 139-146.
- [25] ROSENTHAL I, STERN A, FRAGE N. Strain rate sensitivity and fracture mechanism of AlSi10Mg parts produced by selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 682: 509-517.

作者简介: 饶项炜, 男, 1993 年出生。主要研究方向为碳纳米管增强金属基复合材料的激光增材制造。

E-mail: xiangweirao@nuaa.edu.cn

顾冬冬(通信作者), 男, 1980 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为金属激光增材制造及 3D 打印。

E-mail: dongdonggu@nuaa.edu.cn