激光功率对 SLM 制备非晶合金成形及晶化的影响

孟玲，陈星，杜开平

（1. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
2. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心，北京 102206；
3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京 102206）

摘要：非晶合金以其独特的原子排列和优异的性能引起人们的广泛关注，但由于尺寸、晶化等问题严重限制了实际工程中的应用，激光增材制造技术具有高升温 - 冷却速率和逐点熔融沉积的特点，为制备非晶合金提供了新思路。本文采用选择性激光熔融成型技术制备 $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ 非晶合金。对制备出的样品的成分和组织结构进行了表征。结果表明，样品主要由非晶相构成，晶化主要发生在热影响区叠加区。随激光功率的降低，晶化区面积和晶化颗粒数量减少。但过低的功率会产生未熔合缺陷和裂纹，严重影响非晶合金的成形质量和非晶率。

关键词：激光选区熔化；非晶合金；晶化

中图分类号：TG174.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1674-7127(2021)03-0007-5
DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2021.01.007

Effect of Laser Power on Forming Quality and Crystallization of Amorphous Alloy Prepared by SLM

Meng Ling, Chen Xing, Du Kaiping

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206;
3. Beijing Key Laboratory of Special Coating Material and Technology, Beijing 102206)

Abstract: Amorphous alloys have attracted extensive attention due to their unique atomic arrangement and excellent properties. However, the size, crystallization and other problems may seriously limit the engineering application. Laser additive manufacturing technology has the characteristics of high heating, cooling rate and point by point melting deposition, which provides a new idea for the preparation of amorphous alloys. $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$ amorphous alloy was prepared on the surface of pure zirconium substrate by selective laser melting technology. The composition and structure of the samples were characterized. The results showed that the samples are mainly composed of amorphous phase, and the crystallization mainly occurs in the superimposed zone of heat affected zone. With the decrease of laser power, the area of crystallization zone and the number of crystallization particles decreased. However, if the laser power is too low, there will be non-fusion defects and cracks, which will seriously affect the forming quality and amorphous rate of amorphous alloy.

Key words: Selective laser melting; Amorphous alloy; Crystallization

第一作者：孟玲 (1990-)，女，硕士，工程师，E-mail:mengling@bgrimm.com。
基金项目：国家重点研发计划 (2018YFB2002000)。

0 引言

非晶合金因其长程无序、短程有序的原子排列方式，具有高强度、高硬度、软磁性、耐腐蚀等优异性能，可广泛应用于汽车、矿山、航空航天等领域[1,2]。但受工艺本身限制，传统制备方法—铜模冷铸法存在一个“大尺寸限制”，目前采用该技术制备的非晶合金的最大直径为 80mm[3]。尺寸问题严重制约了块体非晶合金的工业化应用。激光增材制造技术的出现有望突破尺寸限制，为制备非晶合金提供了新思路。

激光增材制造技术具有极高的升温和冷却速率，满足了非晶合金的产生条件，该技术是一种自下而上的快速成形技术，能够直接制造具有复杂形状的零部件[4]。按送粉方式的不同，激光增材制造技术可分为同步送粉的激光立体成形技术 (LENS) 和预置粉末法的选择性激光熔融成型技术 (SLM)。相比 LENS，SLM 将送粉装置及激光系统独立设计，避免了因送粉效率不足而对激光扫描速率的限制，同时对粉层厚度控制更精确，成形精度更高，因此更适合制备非晶零部件。但激光增材制造技术具有复杂热循环历史，成形时热影响区 (HAZ) 易发生晶化，导致合金整体性能下降[5]。

本研究采用 SLM 技术，选用不同激光功率制备 $Zr_{50}Ti_5Cu_{27}Ni_{10}Al_8$（以下简称为 Zr50）非晶合金，对非晶合金的组织形貌进行分析，研究激光功率对 SLM 制备非晶合金成形及晶化的影响。

1 试验

选择纯锆板作为试验的基板。图 1(a) 为非晶粉末 SEM 图像，粉末粒径为 15~53μm，大多呈球形，具有良好的流动性。图 1(b) 为非晶粉末的 XRD 图谱，仅在 2θ = 37° 附近存在一个弥散的“馒头峰”，无任何布拉格衍射峰，表明粉末基本为全非晶态结构。

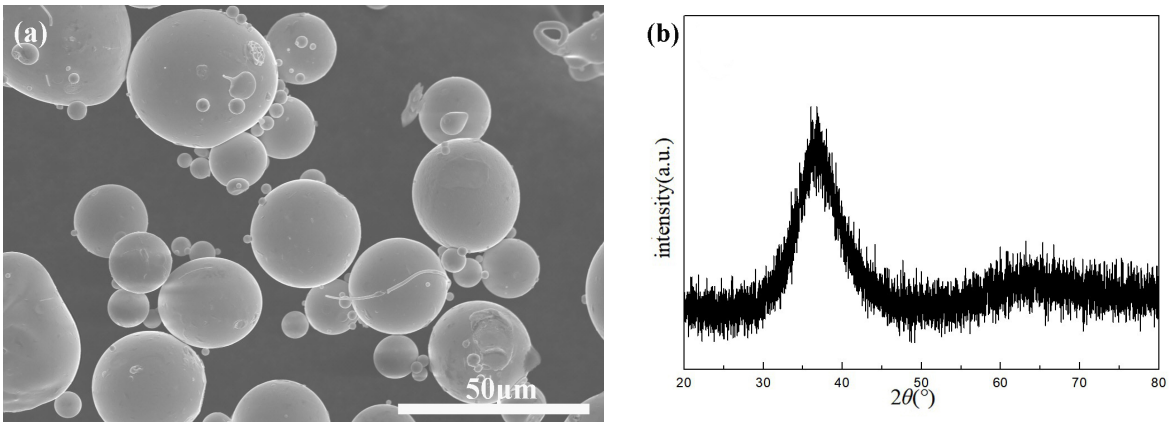

图 1 Zr50 非晶合金粉末：(a) SEM 图像 ; (b) XRD 图谱

Fig. 1 Zr50 amorphous alloy powders. (a) SEM image; (b) XRD pattern

试验前对基体进行抛光打磨、除油净化等预处理后，预热 200 ℃，采用含氧量低于 100 ppm 的氩气对成形舱室进行保护。试验选用 FS121M 选择性激光熔融设备，试验选用参数为：激光功率为 40~160W，扫描速率为 1800 mm/s，光斑直径为 70 μm，熔道搭接率为 30 %，层间扫描角度为 0°，粉层厚度为 0.03 mm，沉积 40 层。试验后，获得了 15 mm×15 mm×1.2 mm 的长方体试样。

采用 ZEISS Observer Z1M 金相显微镜和 JSM-7001F 热场发射扫描电镜 (SEM) 观察样品金相组织和微观组织结构，采用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 分析了样品的相态。

2 结果及分析

2.1 激光功率对成形质量的影响

不同功率下非晶合金的金相组织如图2所示。

可以看出，随着激光功率的增加，样品成形质量呈逐步改善的趋势。40W 功率制备的样品中存在大尺寸未熔合缺陷，成形质量差；激光功率上升至 80W 时，样品中未熔合缺陷的数量和尺寸降低，但出现了长 100~150μm 的微裂纹；激光功率上升至 120W 时，成形质量明显改善，未观察到明显的未熔合缺陷和裂纹，仅存在少量直径 10 μm 以下的孔洞；激光功率上升至 160W 时，成形质量无明显变化。

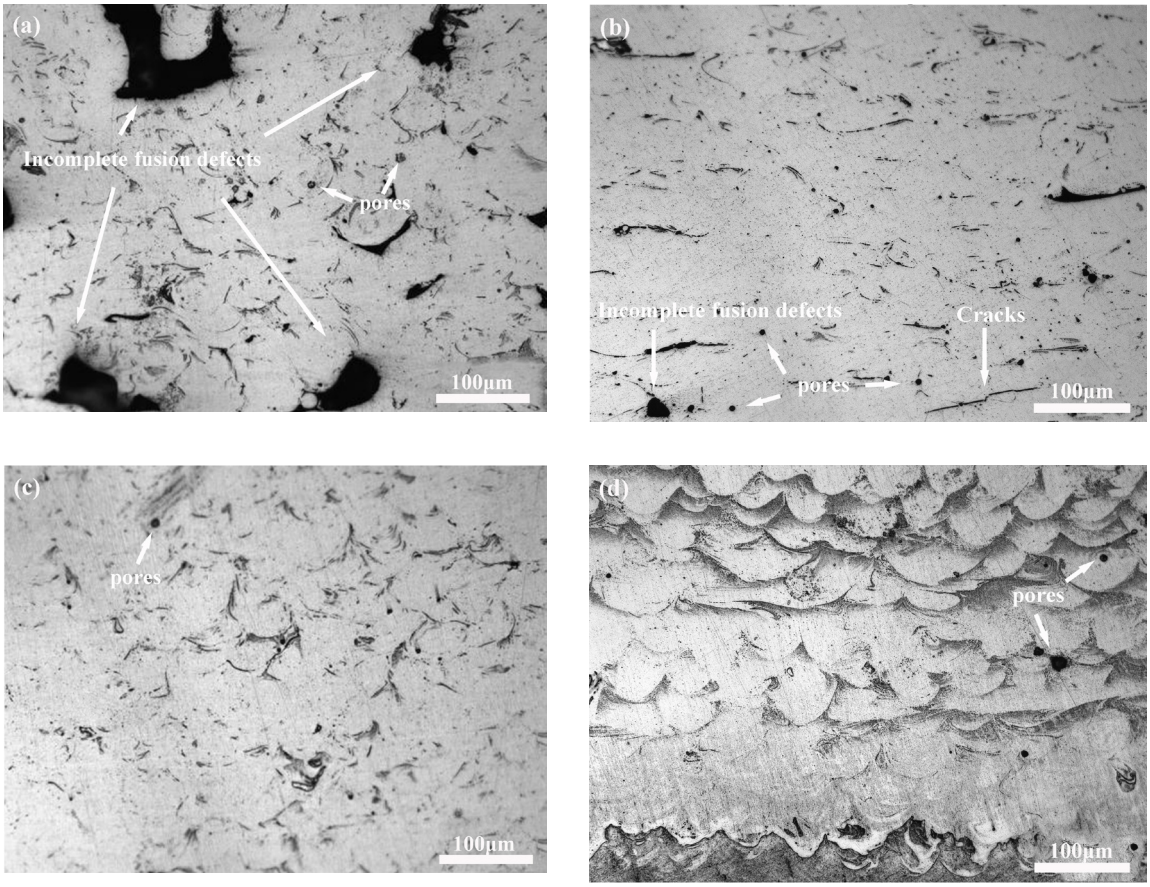

图 2 不同激光功率下样品的金相组织图：(a) 40W; (b) 80W; (c) 120W; (d) 160W

Fig. 2 Metallographic images of samples prepared under different laser power conditions: (a) 40W; (b) 80W; (c) 120W; (d) 160W

低激光功率成形过程示意图如图 3 所示，由于熔池微小且激光能量集中，SLM 成形时熔池存在时间短，粉末空隙间的气体来不及溢出，随熔体在熔池内剧烈运动，并在熔池冷却后形成孔洞。低激光功率条件下，由于单位长度能量密度不足，粉末无法充分熔化，导致未熔合缺陷产生，并在大温度梯度形成的高热应力作用下，形成沿缺陷边缘开裂的微裂纹。

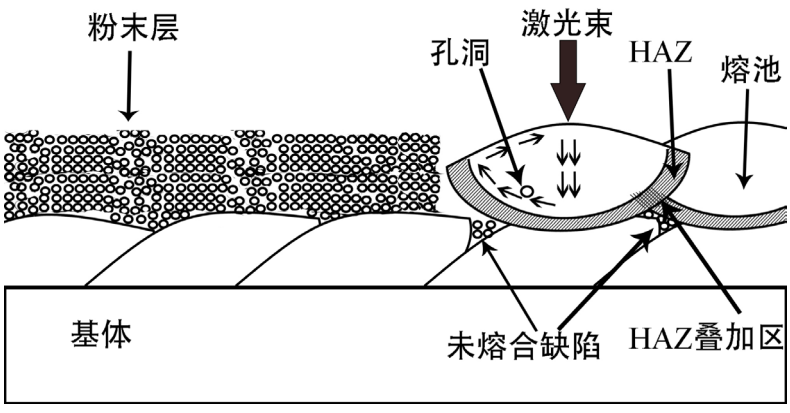

图 3 低激光功率下非晶合金成形过程

Fig. 3 Forming process of amorphous alloy under low laser power

2.2 激光功率对晶化的影响

非晶微区的成形过程为，激光辐照 Zr50 非晶合金粉末在玻璃转变温度 (T_g=673 K) 附近由非晶态转变成过冷液相，在晶化起始温度 (T_x) 附近开始转变成晶态，升温到熔点温度 (T_m=1107 K) 时，晶态相转变成液相 [6]。但是非晶的晶化是一个动力学过程，T_x 会随着升温速率的增加而升高，足够高的升温速率可以避免晶化，直接由过冷液相成为液相。冷却过程中，熔融态的非晶合金冷却到 T_m 以下成为过冷液相，当达到一定的过冷度时开始晶化，若冷却速率足够高，过冷液相则可以避免晶化而转变为非晶态 [7]。

SLM 成形非晶合金的升温和冷却速率非常高 (＞ 10^5 K/s)，远高于 Zr50 非晶合金的临界升温速率 R_h = 2926 K/s 和临界冷却速率 R_c = 45 K/s[8]。因此，仅考虑升温和冷却速率，足以制备全非晶态合金。但 SLM 成形过程实质上是多熔道的叠加，熔道间的 HAZ 叠加区会经历多次 T_g 以上 T_m 以下的快速升降温，累积结构弛豫和晶胚，导致晶化，因此 SLM 成形非晶合金的晶化主要发生在该区域 [9]。

为了研究 SLM 成形非晶合金过程中的晶化行为，采用 SEM 对不同激光功率下样品晶化区域进行表征，如图 4 所示。熔池内无明显组织形貌，符合非晶合金的结构特征，围绕熔池底部形成深色的晶化区，距熔池越近，晶化颗粒越多。激光功率与晶化行为密切相关，随着激光功率的增加，晶化区面积增加，晶化颗粒增多。160W 功率下样品晶化区面积最大，呈连续的山峰状，区域内密布黑色晶化颗粒。功率降至 120W 时，晶化区面积明显减小。功率降至 80W 时，晶化区内黑色晶化颗粒减少。功率降至 40W 时，晶化区缩减为线状。因此，不考虑缺陷因素时，低功率意味着小的晶化区和少的晶化颗粒。

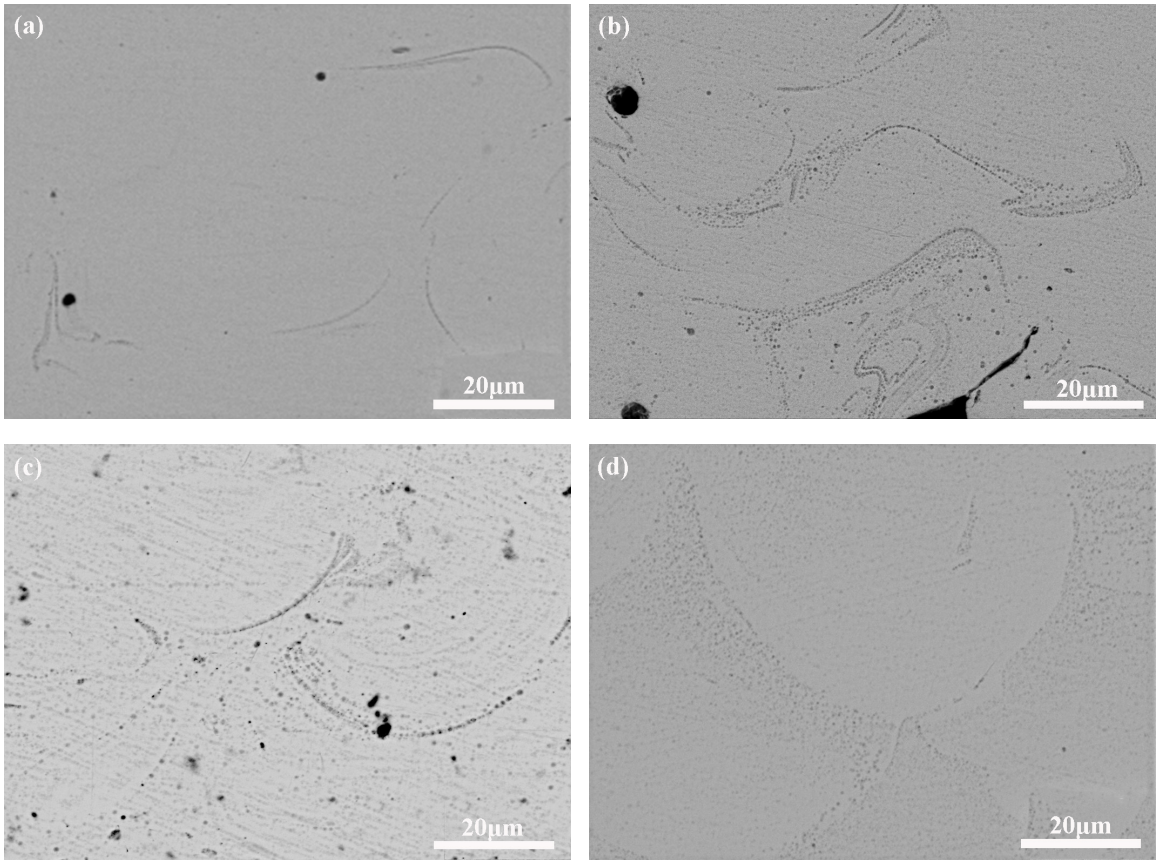

图 4 不同激光功率下晶化区域的 SEM 图像：(a) 40W; (b) 80W; (c) 120W; (d) 160W

Fig. 4 SEM images of crystallization region under different laser power conditions: (a) 40W; (b) 80W; (c) 120W; (d) 160W

图 5 为不同激光功率下制备的非晶合金样品的 XRD 图谱，图中可知，样品的 XRD 图谱均在 2θ 角度 30°~45° 的区域中存在一个宽大散漫的衍射峰，为典型非晶相的“ 馒头 ” 峰，表明样品主要为非晶结构，存在一些布拉格衍射峰，表明样品在制备过程中发生了晶化。激光功率为 40W 时，经标定，样品的晶化相为 Al_2O_3、ZrO_2 和 TiO_2。功率提高至 80W 时，标定为 ZrO_2 和 TiO_2 的衍射峰强度降低，Al_2O_3 的衍射峰强度提高，并生成新相 Al_5Cu_7Zr。功率为 120W 时，Al_2O_3 和 Al_5Cu_7Zr 的衍射峰消失，仅存在 ZrO_2 和 TiO_2 的衍射峰。功率提高至 160W 时，Al_2O_3 衍射峰出现，并生成新相 $NiZr_2$。同时，120W 功率下的样品的非晶“ 馒头 ” 峰强度最高，表明该样品非晶率最高。结合图 2、图 3 和图 4，虽然低功率下样品拥有更小的晶化区面积和更少的晶化颗粒，在微区内表现出更高的非晶率，但过低的热输入会导致部分非晶粉末无法充分熔化并形成未熔合缺陷，未熔合缺陷由于经历了与 HAZ 叠加区类似的热循环发生严重晶化。因此，激光功率过低时，所产生的未熔合缺陷易发生晶化，导致样品整体非晶率降低。

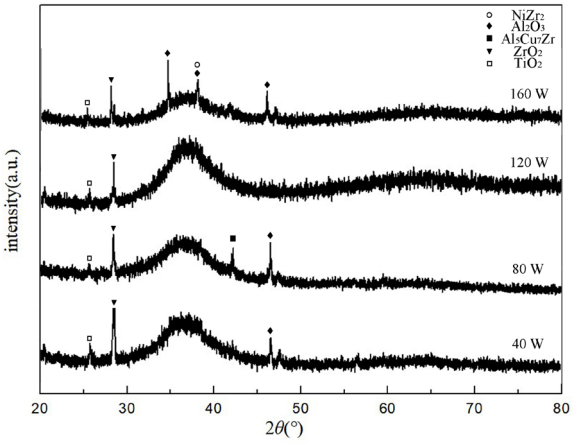

图 5 不同激光功率下样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of samples prepared under different laser power conditions

综合而言，SLM 成形非晶合金过程中具有高升温冷却速率，足以避免大多数熔池和 HAZ 发生晶化，形成非晶态。而 HAZ 叠加区和未熔合缺陷由于结构弛豫和晶胚的多次累积，易发生晶化，且距离熔池越近，晶化颗粒越多。激光功率的大小直接影响晶化区域的面积、晶化颗粒数量以及未熔合缺陷的尺寸和数量，从而影响非晶合金的成形质量和晶化行为。随着激光功率的增加，非晶合金的晶化率呈先降低后增加的趋势。

3 结论

采用 SLM 技术，在不同激光功率下制备了 Zr50 非晶合金，研究了激光功率对 Zr50 非晶合金的成形以及晶化的影响。所得结论如下：

(1) 激光功率对非晶合金成形有重要影响。低激光功率条件下的样品更容易产生未熔合缺陷和裂纹，成形质量差，导致样品整体性能降低。随着激光功率的增加，未熔合缺陷和裂纹消失，存在少量因粉末间隙的气体导致的孔洞。

(2) 晶化主要发生在 HAZ 叠加区和未熔合缺陷，距离熔池越近，晶化颗粒越密布，晶化区域的面积和晶化颗粒数量会随着激光功率的降低而降低。但激光功率过低时，易形成未熔合缺陷，降低样品非晶率。

(3) 采用 120W 功率制备的样品质量最好，仅存在少量直径 10 μm 以下的孔洞，XRD 结果显示非晶率最高。

参考文献

[1] 殷更 , 李方伟 , 邓磊 , 等 . 非晶合金冲击韧性研究现状及展望 [J]. 中国有色金属学报 , 2020, 030(003): 530-541.

[2] 丁华平 , 龚攀 , 姚可夫 , 等 . 非晶合金零件成形技术研究进展 [J]. 材料导报 , 2020, 034(003): 133-141.

[3] Nishiyama N, Takenaka K, Miura H, et al. The world's biggest glassy alloy ever made[J]. Intermetallics, 2012, 30: 19-24.

[4] 杨强 , 鲁中良 , 黄福享 , 等 . 激光增材制造技术的研究现状及发展趋势 [J]. 航空制造技术 , 2016(12): 26-31.

[5] 章媛洁 , 张金良 , 张磊 , 等 . 3D 打印非晶合金材料工艺及性能的研究进展 [J]. 材料工程 , 2018, 46(07): 16- 22.

[6] 卢晓阳 . 选区激光熔化成形块体非晶合金的结构与性能研究 [D]. 南京 : 南京理工大学 , 2019.

[7] 杨高林 , 林鑫 , 卢献钢 . 激光多次熔凝 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 非晶合金的晶化形态与演化机理 [J]. 金属学报 , 2019, 55(12): 1544-1550.

[8] 张浩 . 激光 3D 打印 Zr 基大块非晶合金 [D]. 大连 : 大连交通大学 , 2017.

[9] 葛亚琼 , 陈星 , 畅泽欣 . 选择性激光熔化制备锆基非晶合金的晶化行为分析 [J]. 中国激光 , 2020, 47(12): 77-84.