

非晶合金粉末 3D 打印简述

盘星新金属技术白皮书

打印研究最多的是铁基合金系非晶合金材料，这类材料具有优良的软磁性能，在电力，电子，新能源等行业有巨大的应用市场，如非晶电感、非晶电机、非晶变压器、新能源汽车充电桩等。第一代非晶电机整体效率超 92%，体积小 30%，重量也有很大的减轻。

非晶合金粉末打印研究现状

近几年发展起来的选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)3D 打印(增材制造)技术，由于配置的光纤激光器能量密度高，扫描速率大，为微熔池提供了快速凝固条件(冷却速率可达 $10^4\sim 10^6\text{K/s}$ ，高于大部分非晶合金体系所需的临界冷却速率 $10^2\sim 10^4\text{K/s}$)，能够有效抑制成形过程中发生晶化，因而有望解决大尺寸非晶合金复杂构件的成形难题。然而，SLM 制备非晶合金过程中极高的加热和冷却速率引起大的温度梯度，导致严重的热应力，进而在 3D 打印构件中诱发微裂纹。到目前为止，尚未成功制备出无裂纹的 Fe 基非晶合金。虽然 Zr 基非晶合金体系可以抑制微裂纹，但凝固过程中表面不完整，高孔隙率等缺陷严重降低了 3D 打印构件的质量。此外，SLM 过程中不均匀的温度分布，会产生不均匀的热膨胀和收缩，不可避免地引起残余应力。与晶态金属材料相比，非晶合金由于其固有的脆性和低的断裂韧性，热应力，缺陷及残余应力的影响会更加显著。但目前 3D 打印非晶合金构件中微裂纹的起源，球化、孔洞等缺陷产生的形式和机理，以及残余应力的分布和演变尚不清楚。

Pauly 等采用 SLM 技术，高温熔化铁基非晶粉体制造出的支架结构，证明了 SLM 技术能够制备出非晶合金部件。但其研究尚未成熟，过高的冷却速率及铁基材料有限的延展性能使得试样出现了微裂纹和气孔等组织缺陷，降低了材料的软磁性能，同时由于原料粉体少量杂质的引入，降低了材料的玻璃形成能力，导致部分晶化现象的出现。

Jung 等研究了 SLM 工艺参数对微观组织演变和材料热、磁性能的影响。他们发现试样中的孔隙可分为规则的球形和不规则的钥匙孔形，不规则气孔是熔体的不完全填充造成的，而球形气孔是熔体冷却过快截留在粉末中的气体来不及逸出造成的，采用降低扫描速率或提高激光功率的方法可将孔隙完全消除。而裂纹的产生则是热的激光加工层和温度相对低的底层热量分布不均匀造成的，当熔体快速凝固时，加工层收缩效应将不可避免地导致与已凝固底层的界面处产生较高应力，而金属玻璃较低的延展性和断裂韧性，最终造成了裂纹的产生。

激光立体成型技术 LSF，送粉机构所用粉末粒径多在 50-150 μm 。有研究采用激光熔覆在钢基板表面制备了最大厚度 1.2mm 的 Fe57Co8Ni8Zr10Si4B13 非晶合金涂层，该涂层展现出极高的显微硬度和优良的耐蚀性能。也有研究制备了 $\Phi 10 \times 15$ 的铁基块体非晶合金，继承了原材料粉末中的非晶结构。

非晶合金粉末打印存在的问题

冷却速度

3D 打印技术加工非晶态金属的难点在于，由于基于粉末床的激光 3D 打印是一种逐点离散熔覆沉积的成型方法，其每点所受激光加热面积较小，熔池的热量可以迅速向基体扩散；如果熔池的冷却速率高于所打印金属材料形成非晶态所需的临界冷却速率，则熔体在冷凝的过程中不发生晶化，即获得非晶态；逐层沉积则可制备具有复杂形状、无尺寸限制的非晶态金属构件。故此技术难点在于判断冷却速度是否满足某材料形成非晶态的条件。

热影响区

在利用激光 3D 打印技术成形金属构件的过程中，熔池附近的热量主要通过所制备的金属构件基体向外传导，激光熔池的冷却速率主要取决于金属构件基体内部温度梯度。对于成型需要较高冷却速率的非晶态金属构件，较低的基体温度梯度会使熔池的热量无法快速扩散出去，导致熔池在冷凝的过程中发生晶化，导致无法获得全非晶态的金属构件，降低金属构件的性能。非晶合金亚稳态的性质决定了在 3D 打印块体非晶合金过程中热影响区内极易非晶合金的晶化，阻碍 3D 打印技术在制备全非晶态块体非晶合金中的应用。

组织均匀性

通过非晶粉末激光烧结制备的块体非晶合金内部易存有孔洞类缺陷的残留，孔洞类缺陷的存在将显著降低块体非晶合金的力学性能。研究表明提高激光功率和降低扫描速率有利于缺陷的减少和提高 3D 打印块体非晶合金的致密度，但这会引起热影响区内非晶相热松弛时间的增长以及晶体相的形成。3D 打印

块体非晶合金内部热影响区域呈现不均匀分布，热影响区域内有晶体相生成，不均匀分布的晶体相也将对块体非晶合金的性能造成影响。因此，针对特定体系的非晶合金，需要最优工艺参数的研究探索。

残余应力

3D 打印块体非晶合金在激光烧结过程中温度梯度的存在使得块体非晶合金内部形成大量的残余应力，同时块体非晶合金具有强度高和塑性差的特点，过大的残余应力将导致成型件内部微裂纹的形成，甚至外部的开裂，进而将影响 3D 打印块体非晶合金的性能。有研究做紧跟激光烧结后的 2 次低功率激光烧结来降低应力，但这又会造成热影响区的延迟，增大晶化的可能。

另还有 3D 打印形成的结构缺陷，材料脆性，凝固过程表面不完整，高孔隙率等问题；适合 3D 打印的非晶合金体系现仅有一小部分。非晶态构件难机械加工。

综上所述，利用 3D 打印技术已成功制造出了具有相对复杂结构的立体非晶合金材料，可完成大尺寸和复杂形状块体合金的制备，但试样中气孔、微裂纹和晶化等微观缺陷降低了材料的致密度与使用性能，块体非晶合金 3D 打印制备过程中仍然面对着热影响区、组织均匀性与残余应力等影响成型件性能的问题，这些都是 3D 打印制备非晶合金材料亟待解决的难题。目前部分学者已经开展了相关研究，阐述了裂纹、晶化等组织缺陷的产生原因及机制，并且提出了一些消除缺陷的手段，取得了一定进展。但目前 3D 打印制备非晶合金的研究尚不够系统和深入，因此，对该技术的工艺优化及组织调控的基础研究是非常必要的。未来，随着 3D 打印块体非晶合金技术和工艺的完善，将有效促进块体非晶合金的推广和应用。

参考文献：

- 1、 3D 打印块体非晶合金研究进展，卢晓阳。
- 2、 3D 打印非晶合金国内外研究进展，中诺新材。
- 3、 3D 打印非晶合金材料工艺及性能的研究进展，章媛洁。
- 4、 3D 打印非晶合金的发展现状与存在问题，陈元广。