

基于增材制造技术的非晶合金研究进展

雷 杨¹, 王 沛¹, 邓 亮², 陈张伟¹, 马 将¹, 刘志远¹, 宋凯凯³

(1. 深圳大学 机电与控制工程学院, 广东 深圳 518060)

(2. 中车工业研究院有限公司, 北京 100161)

(3. 山东大学 (威海) 机电与信息工程学院, 山东 威海 264209)

摘 要: 近年来, 为了满足具有大尺寸复杂结构的非晶合金构件的市场需求, 具有高度柔性化成形、机加工量小和成形精度高等特点的增材制造技术被成功应用于制备块体非晶合金。本文基于各国块体非晶合金增材制造成形领域的最新研究成果及作者们多年来在该领域的研究工作, 系统介绍了现有非晶合金增材制造技术的研究现状, 详细阐述了非晶合金在各类增材制造技术中的成形机理和性能方面的研究进展, 深入探讨了现有非晶合金增材制造成形的技术难点, 详细阐明了非晶合金增材制造成形工艺-组织结构-性能间的内在联系, 指出制备高质量高性能非晶构件将是块体非晶合金增材制造成形领域未来研究的重要方向。

关键词: 增材制造技术; 块体非晶合金; 力学性能

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1497-17

块体非晶合金 (bulk metallic glasses, BMGs), 又被称为金属玻璃, 由于其原子结构呈现出短程有序、长程无序的特点, 因而该类合金同时拥有金属和玻璃的特点和性能^[1]。因其具有的高强度、高硬度、高弹性极限、高腐蚀抗性以及优良的电磁特性等优良的物理、化学和力学特性而受到人们的广泛关注。最近 20 多年来, 随着制备技术的提高, 成功使用块体非晶合金制备出诸如 USB 接口、中轴、手术刀、高尔夫球头、镜架、飞机机翼关键部件等高性能产品, 逐渐在汽车制造、生物医学、电力工程、刀具制造、航空航天等诸多领域显现出独特的应用特性^[1]。但是, 块体非晶合金的制备需要较高冷却速度、高真空和高纯度原料等严苛条件, 使得通过传统成形的理念和成形技术难以在大尺寸或者超大尺寸非晶合金构件取得有效的突破^[2,3]。此外, 块体非晶合金室温强度高和硬度高的特点导致具有复杂结构的非晶合金构件的加工极其困难。因而, 如何制备大尺寸且形状复杂的非晶合金构件成为了非晶领域学者们研究的重要课题^[4]。

增材制造技术 (additive manufacturing) 作为一种依靠计算机辅助并运用增材理念设计成形构件的新兴技术, 具有高度柔性化设计及制造的优势, 同时该技术能提供高冷却速度、机加工量小、构件表面精度和尺寸精度高等显著特点^[5]。使得增材制造技术天然

具有解决大块非晶复杂构件成形瓶颈的优势。因而, 基于增材制造技术成形的大块非晶合金的研究如雨后春笋般不断涌现, 所制备的非晶构件在特定领域显示出比传统金属合金更优异的性能。

本文以本课题组及合作单位多年来在非晶合金的增材制造领域的研究成果为出发点, 兼顾各国知名学者课题组的研究成果, 系统地总结了先进增材制造技术在制备块体非晶合金的研究进展, 主要涵盖增材制造过程中非晶成形的基本原理、增材制造成形的各类非晶合金的物理、化学和力学性能。在此基础上, 明晰了各种增材制造技术在非晶合金成形中的优势和问题, 阐明了增材制造非晶构件过程中的瓶颈问题和解决方法, 并对增材制造制备高性能非晶合金构件的发展趋势提出了展望。

1 金属增材制造技术概述

增材制造技术是一种基于电脑 CAD 模型, 以紫外光束、激光束、电子束或电弧等作为热源, 以片材、粉末、光敏树脂等作为原材料的一种快速成型技术^[5]。与传统加工方式相比, 增材制造技术不需要传统的刀具, 冷却液等加工所需要的辅助工具, 极大提高了生产效率, 同时无需繁琐的后处理就可以达到微米等级的精度。因此, 增材制造技术非常适合用于制

收稿日期: 2021-05-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51871132, 51971149); 深圳市国际合作研究项目 (GJHZ20190822095418365); 广东省基础与应用基础研究基金 (2020A1515110869)

作者简介: 雷 杨, 男, 1998 年生, 硕士生, 深圳大学机电与控制工程学院, 广东 深圳 518000, E-mail: 2070292010@email.szu.edu.cn

造拥有复杂几何形状的零件，且不会因为零件复杂程度的提高而大幅度提高制造成本。基于以上优点，增材制造技术目前广泛应用于汽车制造、生物医学、航天航空、工艺产品等领域^[5]。

由于增材制造技术的种类繁多，美国试验与材料协会（American Society for Testing and Materials, ASTM）将这些增材制造技术分为光聚合固化成形、材料喷射成形、粘结剂喷射成形、材料挤出成形、片材层压成形、直接能量沉积成形和粉床熔化成形 7 大类^[6]。面向金属材料的常用增材制造技术的原理示意图如图 1 所示。

1.1 激光选区熔化成形(selective laser melting, SLM)

激光选区熔化成形是一种以粉末为原材料，激光束为热源的逐层材料叠加技术（如图 1a）。该技术利用计算机 CAD 三维实体模型的切片数据，由激光照射单层粉末的特定区域，使其逐层熔化并随后快速凝固，从而逐层生成实体模型^[12]。利用该技术可以获得几乎完全致密且性能优异的材料及构件，并可以生产尺寸精度较高且具有复杂几何形状的零件，因而已在航空航天、汽车工业、生物医学和微电子等领域得

到了广泛的应用^[7]。

1.2 电子束选区熔化成形(selective electron beam melting, SEB)

以电子束为热源的电子束熔化技术，其工作原理与 SLM 十分相似，如图 1b 所示。其工作时需要高真空环境和基板的高温预热，因而成形过程中材料/构件中热应力较少。然而由于加工环境温度较高，会使得周围粉末产生烧结，从而影响其产品的加工精度、表面粗糙度和后续构件/设备清理^[13]。

1.3 激光金属沉积成形(laser melting deposition, LMD)

激光金属沉积成形（LMD）是基于定向能量沉积原理的一种快速堆层凝固的增材制造技术，金属粉末在与激光同轴的传送气流的带动下被注入到激光聚焦的地方，随后迅速熔化并快速冷却凝固，以逐层加工出所需要的实体零件。其工作原理如图 1c 所示。这类技术具有冷却速率高、材料利用率高、产品致密度高并且可以直接在原有零件上进行增材制造等优势，因此广泛应用于汽车工业、制造表面涂层、零件修复等领域^[14]。

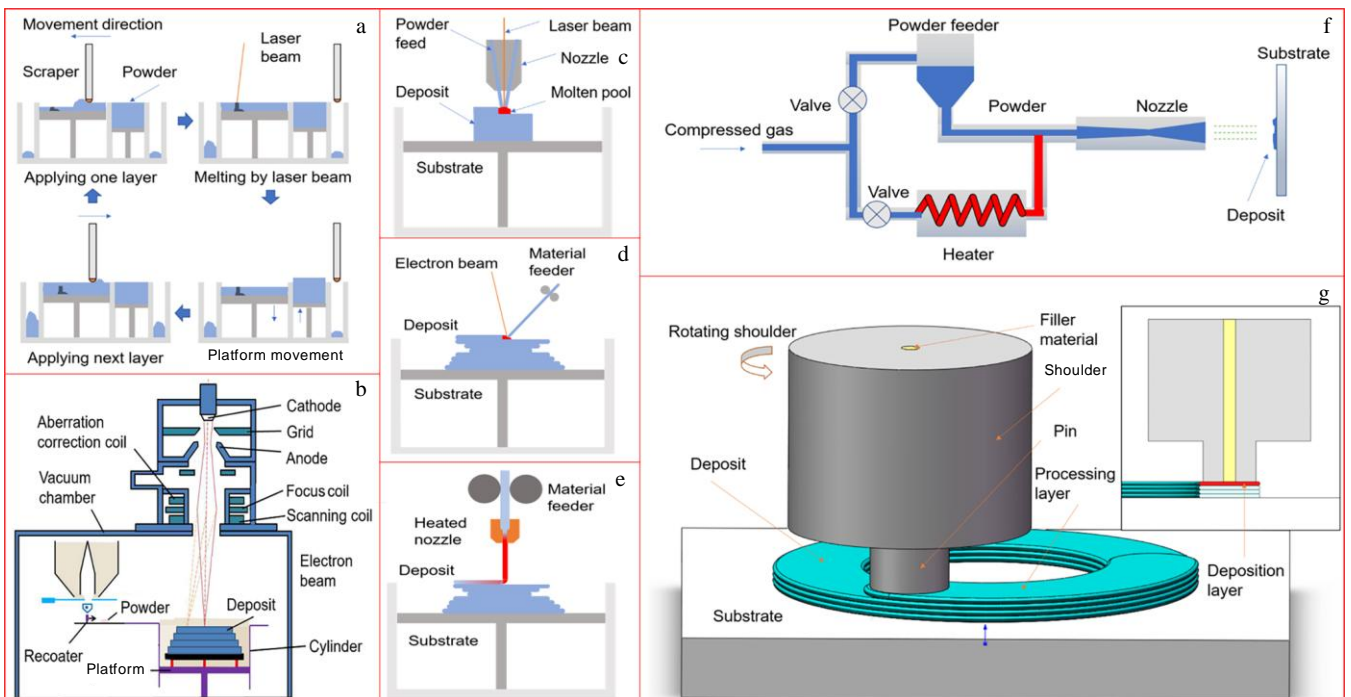


图 1 金属增材制造技术原理示意图

Fig.1 Schematic diagrams of working principle of metal additive manufacturing technology: (a) selective laser melting (SLM)^[7]; (b) selective electron beam melting (SEB); (c) laser melting deposition (LMD)^[8]; fused filament additive manufacturing (FFAM) utilizing molten material (d) and softened material (e)^[9]; (f) cold spraying (CS)^[10]; (g) friction stir additive manufacturing (FSAM)^[11]

1.4 熔丝增材制造成形(fused filament additive manufacturing, FFAM)

熔丝增材制造成形是一种利用电弧、激光以及电阻丝等热源将丝材熔化或者软化^[9,15], 并按照设定好的路径逐层进行堆积, 从而获得所需要的零件的制造方法。熔丝制造拥有着成本低, 材料利用率高等优势, 目前广泛应用于大型航空部件、军工以及薄壁零件制备等方面^[16], 其工作原理如图 1d 和 1e 所示。

1.5 冷喷涂成形(cold spraying, CS)

冷喷涂增材制造成形是一种基于传统冷喷涂技术的非热沉积增材制造技术^[10], 该技术利用粉末被加热后的超音速气流带动喷射到基板上, 强烈的冲击使粉末颗粒发生塑性变形, 从而形成涂层或者是块状沉积(如图 1f)。作为一种非热熔技术, 冷喷涂技术可以有效避免氧化、热应力、相变或者裂纹等关键难题, 因而可以很好地用于热敏性材料和易氧化材料的成形、涂层以及损伤修复等领域^[17]。

1.6 搅拌摩擦增材制造成形(friction stir additive manufacturing, FSAM)

搅拌摩擦增材制造技术是基于搅拌摩擦焊接技术发展出来的一种新型增材制造技术, 该技术将一个中空搅拌头内填充进材料, 并使其进入搅拌区域, 与搅拌头发生摩擦并产生热量软化材料, 同时产生塑性变形并平铺在设定路径上, 以逐层形成实体模型。该技术制备的样品缺陷较少, 变形小、绿色环保等, 此外还有着生产率高、样品显微硬度高、晶粒细小组织均匀等优势^[11]。其工作原理如图 1g 所示。

除了上述几种关键且相对成熟的增材制造技术外, 目前还有激光选区烧结成形(selective laser sintering, SLS)^[18]、电弧增材制造成形(wire arc additive manufacturing, WAAM)^[19]以及激光箔材打印成形(laser foil printing, LFP)^[20]等已被各国相关人员开发应用的增材制造技术。

2 非晶合金概述

2.1 非晶合金的形成

一般来说, 非晶合金的形成机理需要抑制晶体的形核和生长^[1]。当熔融的液态金属的冷却速度高于其临界冷却速度时, 且温度下降到金属的熔点的时候, 金属不会经历温度不变而体积下降的结晶过程, 取而代之的是系统的粘度急剧增加和原子运动的受阻。再加之熔融金属的冷却速率很快, 使得原子来不及按照一定的规则排列起来就冷却形成了固体, 无法获得晶体那样有序的原子的排列, 因此非晶合金也被称为“冻结的熔体”^[21]。

2.2 非晶合金的性能和应用

由于其特殊的无序结构, 非晶合金在过冷液相区间中展现出极强的可塑性^[4,22], 并表现出一系列比晶体更加优异的力学性能, 如 W 基非晶合金具有高强度、高硬度、高密度、高耐磨性以及其自身的自锐化效应, 使其可应用在穿甲弹弹头以及耐磨涂层的制作, 并在摩擦学研究和微机电工业领域上应用广泛^[21]。Fe 基和 Co 基非晶合金及其复合材料具有优良的软磁特性, 因而在高频变压器的磁芯以及微电子领域受到了广泛的应用^[23], 此外, 一些 Fe 基非晶合金展现出了高级催化性质、耐腐蚀性和可重复使用性, 在水分解以及有机污染物修复等方面应用十分广泛^[24]。Ti 基非晶合金的杨氏模量普遍要低于晶态材料, 同时具有大弹性极限, 可应用于在弹簧、铰链等机械零件的制作上以及航空航天领域^[2,25]。Mg 基非晶合金及其复合材料展现出了良好的生物相容性, 具有比晶态材料更高的强度和更低的弹性模量, 而且一些成分展现出了优异的耐腐蚀性以及生物降解性, 因而能够很好地应用于生物医学领域^[4,26]。Zr 基非晶合金由于其高硬度、高屈服强度和低弹性模量、高抗拉强度、高冲击断裂性能以及良好的能量传递特性, 从而广泛应用于体育用品、牙科植入物以及医学领域之中^[27]。

2.3 非晶合金的制备方法

时至今日, 已经发展出了多种非晶合金的制备方法: 如利用高速旋转的铜辊制备非晶合金条带的单辊旋转淬法、以及铜模吸铸和压力铸造等从传统铸造方法演变而来的技术, 但这些方法制备出的非晶合金受模具尺寸及冷却速度限制, 而且形状也比较简单^[28]。近些年, 随着相关技术的快速发展, 越来越多先进的制造方法被用于非晶合金及其构件的成形中: (1) 利用非晶合金在过冷液相区时所展现出的热塑性, 发展出了模锻法、吹塑成型以及微纳压印成型等技术, 甚至出现了吹塑和拉伸结合的复合工艺^[29,30]; (2) 基于传统焊接方法, 利用非晶合金焊接接头成形也成为了大块非晶构件的一种可行方法^[31]; (3) 基于粉末烧结的方法(热压烧结、放电等离子烧结等), 将非晶合金粉末加热至过冷液相区, 利用金属粉末在该温度区间的粘性流动来获得致密性高的块体非晶合金制件^[4]。

使用传统的铸造等工艺制备的非晶合金, 由于冷却速度的限制, 成品的形状和和临界铸造厚度受到了限制, 加之多数非晶合金所展现出来的有限的塑性, 这严重影响了块体非晶合金在大型部件上的应用以及工程结构件的应用。因而, 为了满足上述需求, 先进的增材制造理念及其技术陆续登场, 被广泛应用到了

非晶合金研究及其构件设计/成形中，从而使得增材制造技术成为了制备大尺寸的块体非晶合金及其复合材料的一种可行手段^[2,22]。

3 非晶合金的增材制造成形

尽管增材制造种类繁多，但基于增材制造技术的非晶合金成形机理却主要基于以下方法：(1)基于熔化/高速冷却方式成形液态金属；(2)基于热塑性原理成形非晶合金在加热后的塑性进行加工。

3.1 熔化/高速凝固机理的非晶合金增材制造技术

常见制备非晶合金的方法是熔融淬火，即通过快速冷却使熔融金属内部原子来不及有序排列形成晶核。如图 2 所示， R_c 是熔融金属形成非晶合金的临界冷却速度，当冷却速度高于临界冷却速度（即在图中 R_c 左边），就能形成非晶态金属。当速度低于临界冷却速度（即在图中 R_c 右边）时，冷却完成后组织中就会出现晶相。而且狭窄的过冷温度区域（即降低的玻璃转变温度 $T_{rg}=T_g/T_L$ 数值高）代表该成分的玻璃形成能力(glass forming ability, GFA)比较高，这也有利于金属的玻璃化进程^[32]。

利用熔化/高速凝固机理进行增材制造成形的非晶合金样品如图 3a~3c 所示。

3.1.1 非晶合金的激光选区熔化成形

2013 年德国 IFW Dresden 研究所的 Eckert 教授及其团队^[2]首次提出了使用 SLM 技术制备非晶合金的方法并论证了其可行性。在 SLM 成形过程中，激光束照射在金属粉末之上，通过调控工艺参数可在很短时间内 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$ s) 使二者间达到极高的能量密度 ($10^5 \sim 10^7$ W/cm²)，进而使得熔融金属在冷却时

可以获得极高的冷却速率 ($10^3 \sim 10^8$ K/s)^[33]。这一冷却速率高于大多非晶合金形成所需要的临界冷却速率（这一速率主要取决于非晶合金成分，一般在 $10^2 \sim 10^6$ K/s 之间^[34]），这为非晶合金玻璃化进程提供了必要条件。此外，通过调控成形过程中的工艺参数和扫描策略，可以按需定制非晶合金相应的微观结构和性能，这加大了高性能功能化的非晶合金产品制造的灵活性^[24]。

3.1.2 非晶合金的激光熔化沉积成形

激光熔化沉积成形 (LMD) 也利用了金属熔化的机理，该技术通常可以达到 $10^3 \sim 10^4$ K/s 的冷却速度^[35]，使得该技术应用于非晶合金的制备成为了可能。因为其粉末输送方式的不同，在制备非晶合金时，可以通过改变不同位置的粉末混合比例，或者是通过热历史的影响，使得同一非晶合金零件在不同的部位可以展现出不同的性能^[36]。

3.1.3 非晶合金的激光箔材打印

激光箔材打印 (laser-foil printing) 是利用金属箔材为原材料，利用激光作为热源的增材制造技术。金属箔材在激光的作用下按照所需要的轮廓切割下来并被焊接在之前的层上。由于金属箔材的高热导率保证了足够高的冷却速率^[37]。这种方法制备出的非晶合金样品孔隙较少，且 LFP 生产的非晶合金部件相比于常用的 SLM 方法具有更高的强度，更低的延展性，而且其弯曲韧性要优于铸态样品，且可以用于异种材料焊接上^[20,37]。

但是由于这些技术都是逐层加工的，因此这些技术所生产出来的产品的表面质量较差，还需要一定的后处理才能获得较为优良的表面，而且由于其过程中产生的高温，使得结构中容易出现晶化和热应力产生裂纹等现象。但这些方法确实展现出了加工大尺寸块体非晶合金的可行性。

除了上述技术之外，同样利用熔化的非晶合金来进行增材制造的金属注射成形 (metal injection molding, MIM) 技术^[38]同样可以用于制备非晶合金。

3.2 热塑性机理的非晶合金制备技术

非晶合金之所以被称为金属玻璃，有一个原因是非晶合金在某一个温度区间能够展现出极为良好的塑性，这个温度区间就是过冷液相区^[9]。这个区间位于玻璃转变温度和晶化温度之间 ($\Delta T = T_x - T_g$, T_x 代表晶化温度， T_g 代表玻璃转变温度)，过冷液相区宽，代表该成分的非晶合金热稳定性好，抗晶化的能力强，即 GFA 越高^[39]。

将非晶合金加热至过冷液相区中时，就可以对非晶合金进行塑性加工，获得想要的各种变形^[9]。在合

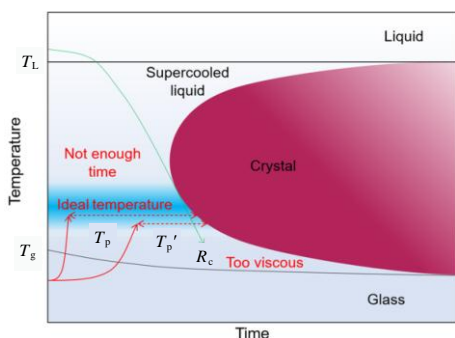


图 2 块体非晶合金的成形机理

Fig.2 Forming mechanism of bulk metallic glasses (green line: mechanism of molten metal cooling to BMGs; red line: mechanism of thermoplastic forming of BMGs)^[2,9]

适的加工条件下, 耶鲁大学 Schroers 等人^[30]利用吹塑的方法甚至使得非晶合金样品的总应变超过 10 000%。然而, 并非所有过冷液相区中的状态都是非晶合金进行塑形的理想状态, 如图 2 中所示。蓝色区间即为非晶合金进行热塑性变形的理想区间。温度高于这个区间的过冷液体, 可塑形时间太短, 温度低于这个区间, 过冷液体的粘度太高不利于塑形。但是这个时间区间非常的狭窄, 如图中 T_p' 所表示的时间, 可能会造成来不及塑形完成就发生晶化的现象。但加热速度越快, 塑形的时间越充足, 如图中 T_p 所表示的时间就比 T_p' 所表示的时间更充足^[2,9]。

基于非晶合金的热塑性, 一些先进的增材制造成形技术, 比如熔丝增材制造, 超声增材制造, 冷喷涂成形等被用来实现高性能非晶合金构件的制造。利用热塑性机理进行增材制造成形的非晶合金样品如图 3d, 3e 所示。

3.2.1 非晶合金的熔丝增材制造成形

熔丝制造(fused filament fabrication, FFF)技术可以利用非晶合金的细丝, 利用预热之后的喷嘴对于非晶合金料的加热, 将非晶合金的丝料软化后从喷嘴中喷出, 逐层加工直至完成整个模型。相比于基于粉床熔融的增材制造技术, 熔丝增材制造可以在空气中进行, 这就节省了因为创造惰性气体环境或者真空环境的花费。而且, 由于热塑性变形的温度较低, 使得非晶合金在冷却过程中的收缩比粉床熔融技术过程中的收缩要小^[9,16]。

3.2.2 非晶合金的超声增材制造成形

超声增材制造是一种较为新颖的技术, 超声波的能量迅速而集中, 能够在短时间内将非晶合金加热软化, 这可以拓宽利用热塑性进行加工的时间窗口^[2]。

这种方法利用被剪断的非晶合金条带, 通过磨具下压时候产生的压力以及超声波传递出来的能量, 使非晶合金条带受热软化和变形以进行连接^[40]。该方法对原材料的要求不高, 可以实现不同成分材料的非晶合金之间的连接。此外, 与原材料相比, 超声增材成形的块体非晶合金样品虽然热性能变化不大, 但是硬度和弹性模量有所提高^[40]。

3.2.3 非晶合金的冷喷涂成形

冷喷涂技术作为一种新型增材制造技术, 而且由于其加工过程中能达到的温度不高^[10], 也使其成为了制备块体非晶合金的一种有效的技术。然而由于非晶合金所本身具有的脆性, 使得在某些条件下的粉末较难通过塑性变形的方式沉积在基板或者原有沉积层上。使用这种工艺制备出来的非晶合金涂层具有更高的耐腐蚀性以及耐磨性, 且孔隙率更低。然而在这个过程中仍需控制非晶粉末的尺寸以及预热气体的温度, 以避免非晶粉末无法发生有效的塑性变形以进行粘结, 甚至可能因为撞击动能太高而使非晶粉末发生晶化的现象^[41,42]。目前冷喷涂技术在制备耐腐蚀和磨损的非晶合金涂层方面应用十分广泛^[17]。

利用非晶合金的热塑性进行增材制造成形, 其过程中非晶合金不经过熔化过程, 但在热塑性成形之后仍然需要很高的冷却速度使其冷却至室温, 这样可避免因高温而产生的非晶合金晶化以及可能出现的热裂纹、气孔等现象^[9,45]。因此, 利用热塑性进行增材制造是一种很有前途的非晶合金的成形技术。

4 非晶合金的增材制造成形及其性能

基于以上增材制造技术, 不同种类的非晶合金及其复合材料被成形, 并表现出了特有的性能, 因而本节对其进行了详细总结(如表 1 所示)。

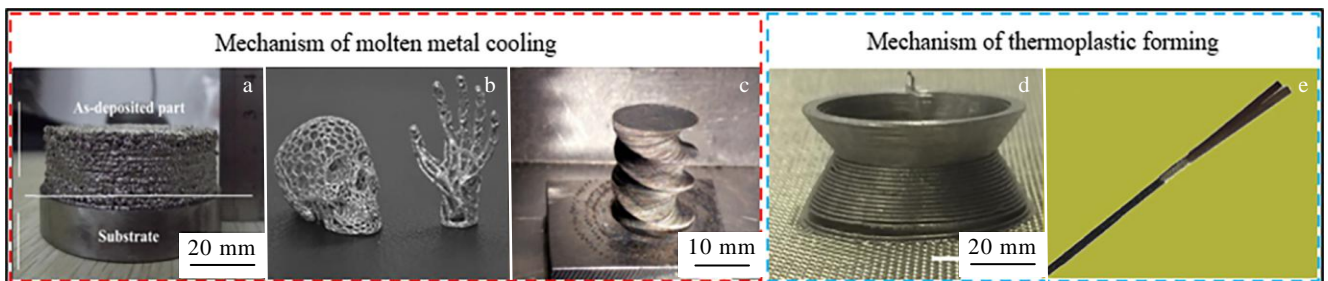


图 3 使用各种技术制备出的非晶合金制件

Fig.3 BMGs parts prepared by various technologies: (a) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BMGs fabricated by LMD^[43]; (b) $Ti_{47}Cu_{38}Zr_{7.5}Fe_{2.5}Sn_2Si_1Ag_2$ BMGs fabricated by SLM^[44]; (c) $Zr_{52.5}Ti_5Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}$ BMGs fabricated by LFP^[22]; (d) $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ BMGs fabricated by FFF^[9]; (e) $Ni_{82.2}Cr_7B_3Si_{4.8}Fe_3$ BMGs fabricated by ultrasonic additive manufacturing technology^[40]

表 1 使用增材制造技术成形的非晶合金

Table 1 BMGs fabricated by additive manufacturing technology

Composition	Forming technology	$\rho_R/\%$	Phase	Hardness, HV/MPa	Strength/GPa	FS/%	Other properties	Ref.
Al ₈₅ Ni ₅ Y ₆ Co ₂ Fe ₂	SLM	-	Partially crystalline	-	-	-	-	[46]
Al ₈₆ Ni ₆ Y _{4.5} Co ₂ La _{1.5}	SLM	-	Partially crystalline	4910	-	-	-	[47]
Cu ₄₆ Zr ₄₇ Al ₆ Co ₁	SLM	-	Partially crystalline, B ₂ CuZr phases	-	$\sigma_{\perp} = 0.9,$ $\sigma_{\parallel} = 0.7$	-	-	[48]
Fe ₇₁ Si ₁₀ B ₁₁ C ₆ Cr ₂	SLM	94.1	Partially crystalline, Fe ₂ B, α -Fe(Si), Fe ₃ Si phases	-	-	-	-	[49]
Fe _{43.7} Co _{7.3} Cr _{14.7} -Mo _{12.6} C _{15.5} B _{4.3} Y _{1.9}	SLM	-	Partially crystalline, η -Fe ₃ Mo ₃ C and CuC ₈ phases	-	$\sigma_b = 0.8$ (50% Cu, mass fraction), $\sigma_b = 1.5$ (with CuNi ₂₀ and CuNi ₃)	15.3 \pm 0.9 (50% Cu, mass fraction) 5.2 \pm 0.9, (with CuNi ₂₀ and CuNi ₃)	-	[50]
Fe _{54.35} Cr _{18.47} -Mn _{2.05} Mo _{13.93} W _{5.77} -B _{3.22} C _{0.90} Si _{1.32} ($\omega/\%$)	SLM	96.8	Partially crystalline, α -Fe phases	14 610	-	-	-	[51]
Fe ₅₅ Cr ₂₅ Mo ₁₆ B ₂ C ₂	SLM	99.0	Partially crystalline	12 600	$\sigma_s = 4.5$	-	-	[52]
Fe _{68.3} C _{6.9} Si _{2.5} B _{6.7} P _{8.7} -Cr _{2.3} Mo _{2.5} Al _{2.1}	SLM	99.7	Fully amorphous	-	-	-	Ferromagnetic properties + oxidation resistance + reusability + overall catalytic ability + activation energy-	[23]
Fe ₇₀ Cr ₅ Ni ₃ Mo ₃ -W ₉ Si ₅ B ₅	SLM	-	Partially crystalline, Fe ₂ B phases	-	-	-	-	[24]
Fe ₇₄ Mo ₄ P ₁₀ C _{7.5} B _{2.5} Si ₂	SLM	-	Partially crystalline	-	-	-	-	[2]
Ti ₄₇ Cu ₃₈ Zr _{7.5} Fe _{2.5} Sn ₂ -Si ₁ Ag ₂	SLM	99.5~99.7	Fully amorphous	-	$\sigma_s = 1.7 \pm 0.1$	-	Thermal stability + Surface healing ability + pitting corrosion sensitivity	[44]
Zr _{52.3} Cu ₁₈ Ni _{14.6} Al _{10.1} -Ti ₅	SLM	98.7	Fully amorphous	-	$\sigma_s = 1.7$	0.5	-	[53]
Zr _{52.4} Cu ₁₈ Ni _{14.6} -Al ₁₀ Ti ₅	SLM	99.8	Fully amorphous	-	$\sigma_s = 1.7$	<0.5	-	[54]
Zr _{52.5} Ti ₅ Cu _{17.9} Ni _{14.6} -Al ₁₀	SLM	-	Fully amorphous	6790	$\sigma_b = 1.5$	≤ 0.5	-	[55]
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀	SLM	99.9	Partially crystalline	-	$\sigma_s = 1.5 \pm 0.1$	-	Highest degradation rate+ cyclic degradation stability + catalytic performance in degradation of molybdenum +	[3, 56]
Zr _{57.4} Ni _{8.2} Cu _{16.4} -Ta ₈ Al ₁₀	SLM	98.0	Partially crystalline	-	$\sigma_s = 1.7$ $\sigma = 1.9$	2.2 \pm 0.3	-	[57]
Zr _{59.3} Cu _{28.8} Al _{10.4} -Nb _{1.5}	SLM	99.8	Partially crystalline	4960 \pm 90	-	-	-	[58]
Zr _{59.3} Cu _{28.8} Nb _{1.5} -Al _{10.4}	SLM	99.6	Fully amorphous	-	$\sigma_b = 1.7$ $R_m = 1.1$	-	-	[59]
Zr _{59.3} Cu _{28.8} Nb _{1.5} -Al _{10.4}	SLM	99.4	Fully amorphous	4380	$\sigma = 1.3$	-	-	[60]

续表

Composition	Forming technology	$\rho_R/\%$	Phase	Hardness, HV/MPa	Strength/GPa	FS/%	Other properties	Ref.
Cu ₅₀ Zr ₄₃ Al ₇	SLM	97.0	Partially crystalline, CuZr phases	Horizontal 5500±110 Vertical 5560±110	$\sigma_b = 1.0$	1.8	-	[61]
Zr _{60.14} Cu _{22.31} Fe _{4.85} -Al _{9.7} Ag ₃	SLM	99.7	Partially crystalline	4250	$\sigma_s > 1.6$	0.4 ~ 1.4	Oxidative wear resistance+ biocompatibility + corrosion resistance +	[62]
Cu _{66.5} Zr _{33.5} -Ni _{40.8} Fe _{27.2} B ₁₈ Si ₁₀ -Nb ₄	LMD	-	Fully amorphous	-	-	-	-	[15]
	LMD	-	Partially crystalline	-	-	-	Corrosion resistance +	[63]
Zr ₅₀ Ti ₅ Cu ₂₇ Ni ₁₀ Al ₈	LMD	-	Partially crystalline, CuZr ₂ and Cu ₁₀ Zr ₇ phases	-	$\sigma_s = 2.8$	-	-	[64, 65]
Zr _{39.6} Ti _{33.9} Nb _{7.6} Cu _{6.4} -Be _{12.5}	LMD	-	Partially crystalline	-	$\sigma_s = 1.3 \pm 0.1$	13.0	-	[66]
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	LSF	-	Partially crystalline, Al ₅ Ni ₃ Zr ₂ phases	-	-	-	-	[67]
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	LSF	-	Partially crystalline, Al ₅ Ni ₃ Zr ₂ , NiZr ₂ , ZrCu, CuZr ₂ phases	-	$\sigma_b = 1.5$, $R_m = 0.6$	-	-	[43]
Zr ₆₅ Cu _{17.5} Ni ₁₀ Al _{7.5}	LSF	-	Fully amorphous	4300~4400	$\sigma = 1.9$	-	-	[68]
Fe ₅₈ Cr ₁₅ Mn ₂ B ₁₆ C ₄ -Mo ₂ Si ₁ W ₁ Zr ₁	LENS	-	Partially crystalline	9000	$R_m = 3.1$	-	-	[69]
FeCrMoCB	SLS	97.0	Partially crystalline	9020	-	-	-	[70]
Zr _{52.5} Ti ₅ Al ₁₀ Ni _{14.6} -Cu _{17.9}	LFP	99.0	Fully amorphous	5510±180	$\sigma_s = 1.5$, $R_m = 1.7 \pm 0.1$, $\sigma = 2.2 \pm 0.1$	1.2	Wear resistance+ corrosion resistance +	[22, 37]
Zr _{65.7} Ti _{3.3} Al _{3.7} -Ni _{11.7} Cu _{15.6}	LFP	-	-	-	$R_m = 1.8$	-	-	[20]
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	FFF	100.0	Fully amorphous	-	-	-	-	[9]
Al ₈₈ Ni ₆ Y _{4.5} Co ₁ La _{0.5}	CS	-	Partially crystalline	2200	-	-	Wear resistance+ corrosion resistance+	[41]

Note: ρ_R -relative density; FS-fracture strain; R_m -tensile strength; σ_{\perp} -fracture strength perpendicular to the direction of the deposition; σ_{\parallel} -fracture strength parallel to the direction of the deposition; σ_s -yield strength, σ_b -compressive strength; σ -fracture strength; +the higher performance; -the lower performance

4.1 SLM 成形的非晶合金

由表 1 可知, 目前用 SLM 技术成形的非晶合金及其复合材料种类最为广泛(涉及 Fe 基、Zr 基、Ti 基、Ni 基、Al 基等)且数量最多。

Fe 基非晶合金因其广泛的应用价值, 被最早利用 SLM 技术成形并研究分析。2013 年, Pauly 等人^[2]运用 SLM 技术, 成功制备了 Fe₇₄Mo₄P₁₀C_{7.5}B_{2.5}Si₂ 块体非晶合金, 虽然样品出现了气孔、裂纹等缺陷, 而且出现了晶化的现象, 但是这一成果论证了通过增材制造技术来制备块体非晶合金(BMG)的可行性, 并提出了通过调整参数可以改善所获得的样品的质量; 2015 年, Jung 等人^[23]制备出了完全非晶的

Fe_{68.3}C_{6.9}Si_{2.5}B_{6.7}P_{8.7}Cr_{2.3}Mo_{2.5}Al_{2.1} 非晶合金, 得到了提高激光功率和降低扫描速度可以提高样品的致密度的结论, 其样品的最高相对密度可以达到 99.7%, 但是其内部组织出现了裂纹和气孔, 且样品展现出了强铁磁性质; 2019 年, Wang 等人^[52]通过 SLM 技术制备出了相对密度可以达到 99% 以上且几乎完全非晶的 Fe₅₅Cr₂₅Mo₁₆B₂C₂ 非晶合金, 其组织的 TEM 图像如图 4a 所示, 并且该样品的尺寸达到了惊人的 $\Phi 45$ mm×20 mm, 但是其内部出现了严重的裂纹, 样品中测得维氏硬度约为 12 600 MPa, 其屈服强度达到了很高的 4.5 GPa, 压缩过程中应力应变曲线出现了一些波动, 说明在压缩过程中出现了微断裂, 微断裂与

材料本身的脆性有关。

基于长期的 SLM Fe 基非晶合金的研究, 近期一些学者把目光转向了 Fe 基非晶合金复合材料。2019 年, Żrodowski 等人^[49]利用 SLM 技术成功制备出了 $\text{Fe}_{71}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}\text{C}_6\text{Cr}_2$ 非晶基复合材料, 其相对密度可以达到 94.1%, 该样品仍然出现了晶化问题, 在其组织中存在 Fe_2B 、 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 、 Fe_3Si 等晶相; 同年, Nong 等人^[51]制备出 SLM $\text{Fe}_{54.35}\text{Cr}_{18.47}\text{Mn}_{2.05}\text{Mo}_{13.93}\text{W}_{5.77}\text{B}_{3.22}\text{C}_{0.90}\text{-Si}_{1.32}$ (质量分数, %)非晶合金复合材料, 其相对密度达到了 96.8%, 组织中存在 $\alpha\text{-Fe}$ 晶相, 气孔和微裂纹, 样品的纳米压痕硬度可以达到 14 GPa, 对应维氏硬度超过了 12 600 MPa; 2018 年, Li 等人^[50]利用 SLM 技术, 并通过添加 50%Cu (质量分数)、 CuNi_{20} 和 CuNi_{35} 粉末作为第二相的方法制备出了 $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{-Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ 非晶基复合材料, 材料内部存在气孔和裂纹, 其组织中非晶区域和铜区域交界处的 TEM 图像如图 4b 所示, 由图可知该样品并非完全非晶态, 但其非晶相的比值达到了 96%。该非晶基复合材料虽然强度很低, 但是其展现出的塑性应变值达到了 $15.3\% \pm 0.9\%$, 其断裂韧度的最大值达到了 $47.1 \pm 2.0 \text{ MPa m}^{1/2}$, 约是 Fe 基非晶合金断裂韧度($2.2 \text{ MPa m}^{1/2}$)的 20 倍, 证明了通过在硬而脆的 BMGs 基体中引入低屈服强度的第二相可以有效抑制裂纹扩展、调节其韧性, 而且第二相产生的高密度位错会消耗热应力, 从而抑制了该非晶复合材料中微裂纹的产生; 2020 年, Liang 等人^[24]利用 SLM 技术制造了成分为 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{W}_9\text{Si}_5\text{B}_5$ 的多孔结构的 Fe 基复合材料, 其组织中出现了 Fe_2B 相, 该种非晶合金拥有着很强的抗氧化能力, 具有可重复使用性, 而且多孔 Fe 基 BMG 复合材料有着更大的比表面积, 拥有比其他催化剂更优秀的催化能力, 且反应速率常数高、活化能低, 在废水处理等应用上能够获得较好的经济效益。

由于优异的强塑性, Zr 基非晶合金成为了目前使用 SLM 技术成形最多并研究最深入的材料。2016 年, Li 等人^[55]制备出 SLM $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金, 研究表明通过优化扫描策略, 即降低扫描间距, 样品表面的粉末可以充分融化, 表面也变得更加光滑。此外, 低扫描速度和高能量密度会导致样品结晶严重, 随着能量密度降低和扫描速度的提高, 非晶相的含量逐渐增加, 但是也会使粉末难以完全融化, 造成孔隙的产生。该研究证明了通过优化工艺参数, 非晶样品可以达到完全非晶态。样品的纳米硬度可以达到 6.5 GPa, 抗压强度最高约为 1.5 GPa, 并且某些样品展现出了 0.5% 的变形量。与此同时, Pauly 等人^[54]利用 SLM 技术制备出实际成分为 $\text{Zr}_{52.4}\text{Cu}_{18}$ -

$\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ 的块体非晶, 并对 SLM Zr 基复合材料开展了长达数年的细致研究。研究表明在工艺参数和组织之间的关系上, Pauly 等人得出了和 Li 等人几乎相同的结论。而且 SLM $\text{Zr}_{52.4}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ 非晶合金的相对密度可以达到近全致密的 99.8% 且呈现出完全非晶态, 尽管该合金的屈服强度略低于铸态样品, 但仍可达到 1.6 GPa, 且塑性也比铸态 BMG 要差, 这也可能是由于样品内部未完全融化的粉末和气孔等缺陷所造成的; 随后 2020 年 Deng 等人^[53]利用了成分相似的 $\text{Zr}_{52.3}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10.1}\text{Ti}_5$ 粉末, 通过 SLM 技术制备出了完全非晶态的样品, 其组织选定区域热影响区的高分辨图像如图 4c 所示, 可以看出其中有许多纳米晶的存在, 虽然其样品的相对密度相比 Pauly 等人制备出的样品低, 但也达到了 98.7%, 样品中的孔隙率相比于 Pauly 等人的研究成果有所下降, 其屈服强度可达到 1.7 GPa, 并展现出了最大 0.5% 的塑性变形。2018 年 Bordeenithikasem 等人^[60]制备出了 4 mm 厚度的大块体 SLM $\text{Zr}_{59.3}\text{Cu}_{28.8}\text{Nb}_{1.5}\text{Al}_{10.4}$ 非晶合金, 其相对密度可达到 99.4%, 但在此厚度上可以达到完全非晶态样品硬度(HV)值 4380 MPa, 抗弯曲强度为 1.3 GPa, 低于铸态样品的 1.9 GPa, 且其杨氏模量也略低于铸态样品的 86 GPa, 大约为 83 GPa; 2020 年, Best 等人^[59]利用相同的方法制备出同种成分的非晶合金, 他们获得了高达 99.7% 相对密度的非晶合金块体, 并且完全非晶, 孔隙率小于 0.5%, 由于孔隙率降低, 其抗压强度高达 1.7 GPa, 高于抗拉强度 1.1 GPa, 这可能是样品内部的缺陷引起的, 断裂韧性也能达到 $28.7 \pm 3.7 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。

为了进一步提升 Zr 基非晶合金的塑韧性, 2017 年, Ouyang 等人^[56]利用 SLM 技术制备出 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{-Ni}_5\text{Al}_{10}$ 非晶基复合材料, 其相对密度可以达到 99.9% 且无明显缺陷出现, 其非晶相的百分比只有 83.4%, 该种非晶复合材料的屈服强度可以达到 $1.5 \pm 0.1 \text{ GPa}$, 低于铸态的 1.8 GPa, 而且 SLM 样品具有比铸态样品更低的杨氏模量。随后, 该课题组的 Yang 等人^[3]进一步研究了该成分下不同结构的样品所具有的性质, 并通过改善扫描策略消除了组织中的缺陷。2019 年, Zhang 等人^[62]通过 SLM 技术利用 $\text{Zr}_{60.14}\text{Cu}_{22.31}\text{Fe}_{4.85}\text{Al}_{9.7}\text{Ag}_3$ 粉末制造了相对密度 99.7%, 95% 非晶相的非晶基复合材料样品, 且孔隙率只有 0.2%, 其塑变形量可以达到 0.5%~1.4%, 屈服强度(1.6 GPa)高于铸态样品的屈服强度 1.5 GPa, 断裂韧度为 $36 \text{ MPa m}^{1/2}$, 杨氏模量为 $79 \pm 3 \text{ GPa}$, 低于铸造样品的 $84 \pm 3 \text{ GPa}$, 而且基于以上研究, 该团队利用该成分成功制造了孔隙率高达 70% 的多孔结构非

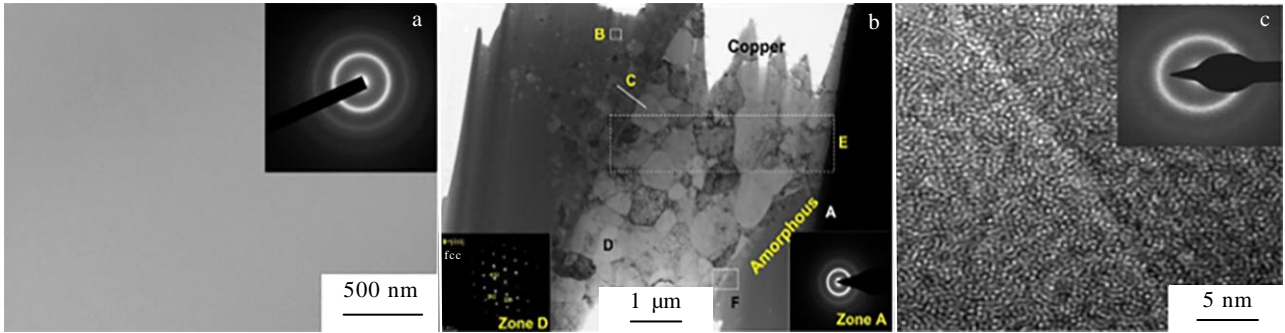


图4 SLM制备的非晶合金的TEM图像

Fig.4 TEM micrographs of SLM BMGs: (a) $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{16}\text{B}_2\text{C}_2$ BMGs^[52], (b) $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ BMGCs^[50], and (c) $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ BMGs^[53]

晶基复合材料样品, 展现出近 0.4 GPa 的强度, 3% 的大弹性变形量以及 13 GPa 的杨氏模量。2019 年, Lu 等人^[61]制备出了相对密度可以达到 97% 的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7$ 非晶合金, 除去少量 CuZr 晶体相之外, 其几乎达到了完全非晶态, 而且没有明显的缺陷, 样品的硬度和弹性模量远高于铸态, 其横向硬度(HV)为 5500 ± 110 MPa, 纵向硬度为 5560 ± 110 MPa, 且抗压强度为 1.0 GPa, 并且塑性变形最大可达 1.8%, 并得出了以下结论, 即高能量密度下由于冷却速度下降而使得样品中出现结晶相, 低能量密度下由于粉末未完全融化而出现了结晶的现象, 而在合适的能量密度 (25 J/mm^3) 下, 能够获得完全非晶合金; 为了进一步提高非晶合金塑性, 2019 年, Zhang 等人^[57]利用 Ta 颗粒增强增韧的 $\text{Zr}_{57.4}\text{Ni}_{8.2}\text{Cu}_{16.4}\text{Ta}_8\text{Al}_{10}$ 非晶合金这一思路, 制备出了相对密度可达到 98% 的 SLM $\text{Zr}_{57.4}\text{Ni}_{8.2}\text{Cu}_{16.4}\text{Ta}_8\text{Al}_{10}$ 非晶基复合材料, 该复合材料无微裂纹的出现, 非晶基体出现了部分结晶, 且颗粒对非晶基体中裂纹扩展的抑制作用和 Li 等人结论相似。该合金断裂韧性为 $60.8 \pm 4.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 屈服强度为 1.7 GPa, 断裂强度为 1.9 GPa, 略低于铸态非晶合金, 但是其展现出来了 $2.2\% \pm 0.3\%$ 的塑性变形量从而达到了实验目的; 2020 年, Wegner 等人^[58]创造性地研究了 SLM 过程中 N_2 , Ar 和 Ar_{98}H_2 3 种气体作为保护气体时对 $\text{Zr}_{59.3}\text{Cu}_{28.8}\text{Al}_{10.4}\text{Nb}_{1.5}$ 非晶合金的成形过程、样品组织形貌、力学性能的影响, 并且在能量密度和非晶相以及缺陷之间的关系中得出了与 Lu 和 Li 的实验相似的结论。研究表明, 在使用 Ar 作为保护气体时能够获得相对密度为 99.8% 的完全非晶态的合金, 且组织中只有少量气孔和微小的裂纹, 使用 N_2 作为保护气体时样品产生了严重的开裂和结晶, 但硬度可达到 4960 MPa, Ar_{98}H_2 作为保护气体

所得到的结果与 Ar 作为保护气体时相似, 此外, 所有样品都展现出了近 82 GPa 的杨氏模量且并未出现塑性变形就发生断裂, 而且 Ar 和 Ar_{98}H_2 作为保护气体的样品都可以达到近 1.7 GPa 的抗弯曲强度, N_2 作为保护气体的样品的抗弯曲强度却不足 1.2 GPa, 这可能是由内部大量的气孔和裂纹所造成的。2020 年, Gao 等人^[48]利用激光选区熔化技术制备了 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6\text{Co}_1$ 非晶基复合材料, 虽然 CuZr 基非晶合金的玻璃形成能力 (GFA) 较好, 但是在制备过程中仍然析出了 B_2 CuZr 相, 其样品在垂直于基板的方向上测出断裂强度为 0.9 GPa, 水平方向的断裂强度为 0.7 GPa。

除了 Fe 基和 Zr 基非晶合金, 一些学者在早期也对其他类非晶合金进行了一定的研究。2014 年, Li 等人^[46]借助 SLM 制备 $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_6\text{Co}_2\text{Fe}_2$ 非晶基复合材料, 并探索扫描策略与非晶基复合材料内部热应力裂纹之间的关系, 通过改善扫描策略, 制备出了无裂纹的非晶基复合材料 (bulk metallic glasses composites, BMGCs)。同年, 他们又制备 $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$ 非晶合金, 研究了激光功率与热应力、裂纹、结晶之间的关系, 研究得出了高激光功率 (200 W) 会使得组织中产生较高的热应力和气孔从而产生严重的裂纹, 激光功率略微下降时裂纹也有所减轻, 且在 120 W 的激光功率下, 样品的组织中几乎无裂纹, 而低激光功率 (80 W) 下因粉末未融化产生的孔隙会使得裂纹再次出现。并制备出了近乎完全非晶化的 BMG 样品^[47]。

2018 年, 以生物医疗应用为背景, Deng 等人^[44]通过 SLM 技术成功制备出了近全致密的 Ti 基非晶合金: $\text{Ti}_{47}\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1\text{Ag}_2$, 该样品不仅达到了 99.5%~99.7% 的相对密度, 而且呈现完全非晶的组织状态, 但其组织中存在微/纳级气孔, 该样品具有较好的热稳定性, 但是该样品在没有出现塑性变形的情况

况下就出现了断裂, 其断裂强度为 1.7 ± 0.1 GPa, 相比之下, 铸态样品展现出了 1.8% 的塑性变形量, 经过初步分析, SLM 样品的过早断裂可能是由于在增材制造过程中产生的缺陷造成的。

随着 SLM 非晶合金的研究的深入, 近年来, 该类非晶合金的断裂行为也被详细讨论。一般来讲, 剪切带会沿着最大剪应力平面传播^[71,72], 但是剪切带的扩展会受到样品组织中的缺陷的影响而发生偏移, 使断裂面的角度出现变化。Ouyang 等人^[56]对 SLM $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的终端形态进行分析, 研究表明该非晶合金样品在压缩过程中的断裂角呈 90° , 与铸态的 42° 有所不同, 这可能是由于 SLM 成形过程中样品的层状结构和脆性晶相导致了裂纹扩展路径的偏转, 从而改变了断裂角度; Deng 等人^[53]在研究 SLM $Zr_{52.4}Cu_{18}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 非晶合金压缩断裂过程中发现该合金的断裂面相当光滑, 而且其剪切带以直线的方式呈 45° 传播, 如图 5a 所示, 似乎不受 SLM 的逐层加工的影响, 这揭示了 SLM 的非晶合金样品在组织上是均匀的。但是剪切带的传播在遇到孔隙时仍然出现了偏移, 如图 5b 所示, 这与 Ouyang 等人的研究在一定程度上得到了相互印证。

Deng 等人^[53]还发现该成分非晶合金样品的耐磨性与抗腐蚀性能和铸态非晶合金相似, 其表面愈合能力略高, 点蚀敏感性低等特点, 说明 SLM 非晶合金的腐蚀磨损等性能一定程度上优于铸态样品。

此外, 由于 SLM 在非晶合金复杂构件成形方面的优势和非晶合金应用于废水处理和生物医学领域的优越性, 一批具有复杂多孔结构的非晶构件被利用 SLM 制备出来, 并得到了详细研究。Yang 等人^[3]利用 $Zr_{52.4}Cu_{18}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ 研究了不同结构的样品所具有的性质, 其中晶格结构由于具有最大的比表面积, 因而也具有最高降解速率, 在循环降解中表现出了良好的稳定性, 这种纳米分级结构对废水中主要的污染物甲基橙还表现出了高降解速率, 这项研究验证了 SLM 制备的 Zr 基非晶合金多孔材料在废水处理应用的可行性。同时, Zhang 等人^[62]制备的具有多孔结构的 $Zr_{60.14}Cu_{22.31}Fe_{4.85}Al_{9.7}Ag_3$ 非晶基复合材料, 虽然孔隙率高达 70% 且易发生氧化磨损, 但是具有良好的生物相容性和耐腐蚀性, 验证了多孔样品具有更好的生物相容性, 证明其在生物医学领域的可应用性。

当前, 基于 SLM 技术的非晶合金成形主要集中在 Fe 基非晶合金和 Zr 基非晶合金上。通过上面列举可以看出, Fe 基非晶合金虽然非常容易出现裂纹这种缺陷, 但是其玻璃成形能力很高, 因此可以广泛应用于块体非晶合金的增材制造中, 而且 Fe 基非晶合金样

品一般都可以达到很高的强度以及硬度 (如 $Fe_{55}Cr_{25}Mo_{16}B_2C_2$ 的屈服强度可以高达 4.5 GPa, 硬度也可达到 126 00 MPa^[52]), 并且相对密度最高达到了 99.7%^[23]。而且由于增材制造所带来的优势, Fe 基非晶合金可以获得复杂的几何形状, 因而使其在电力工程和废水处理等领域展现出广泛的应用潜力^[23,24]。

虽然在激光选区熔化的 Zr 基非晶合金的成形过程中, 热影响区产生结晶和裂纹等现象会出现^[56,71], 但是近期的研究也表明, 通过调控工艺参数、扫描策略、合金成分等方式可以制备出全致密无裂纹的 Zr 基非晶合金^[53]。这是由于相比于 Fe 基非晶, Zr 基非晶合金具有高 GFA 和热稳定性, 因而其后续层的激光选区熔化过程中所出现的热影响区并不会显著诱发结晶, 并且更容易制成无裂纹样品^[3,57]。近年来, 通过添加其他颗粒或粉末制备非晶基复合材料以提高塑性也被证明是可行的, 如 Zhang 等人^[57]添加 Ta 颗粒使 Zr 基非晶合金复合材料展现出 $2.2\% \pm 0.3\%$ 的塑性变形量, 以及 Li 等人^[50]通过加入 Cu 晶体粉末作为第二相使 Fe 基非晶基复合材料的塑性变形量达到了 $15.3\% \pm 0.9\%$ 。通过近年来的研究, 相信由于其优异的耐腐蚀能力、催化性能和生物相容性, 具有复杂形状的 Zr 基非晶合金在生物医学等领域也可在未来获得更广泛的关注和应用^[3,62]。

4.2 直接能量沉积成形的非晶合金

LMD 类技术 (又被称为 LENS、LSF 等) 的出现远早于 SLM 技术, 因而在 10 年前就已经开始有人研究利用 LMD 类技术制备非晶合金及其复合材料。作为与 LMD 成形技术相同原理的一种技术, 激光近净成形技术 (laser engineered net shaping, LENS) 制备非晶合金同样是可行的, 2009 年 Zheng 等人^[69]利用 LENS 制备了 $Fe_{58}Cr_{15}Mn_2B_{16}C_4Mo_2Si_1W_1Zr_1$ 非晶基复合材料, 发现了在样品制备过程中, 随着沉积厚度的增加, 结晶的可能性就越大, 而且 $Fe_{58}Cr_{15}Mn_2B_{16}C_4Mo_2Si_1W_1Zr_1$ 非晶合金样品的组织中存在明显的裂纹, 样品展现出了很高的抗拉强度 (3.1 GPa), 且显微硬度可以达到 9000 MPa。除了进行非晶合金的制备, 非晶合金涂层也是早期 LMD 技术使用的重要方向。2013 年, Li 等人^[63]在 LMD 的帮助下制备出 $Ni_{40.8}Fe_{27.2}B_{18}Si_{10}Nb_4$ 非晶合金涂层, 并通过重熔的方式来提高样品中的晶相比例, 以获得非晶基复合材料, 得出了激光熔覆涂层的耐腐蚀性要优于激光重熔涂层的结论, 表明了非晶相的形成可以改善涂层的耐腐蚀性能, 使得激光重熔涂层的耐腐蚀性能相对优于 316L 不锈钢。

Zr 基非晶合金因其非常优异的强韧性使得其也成为了 LMD 技术成形的主要对象。2017 年, Kim 等

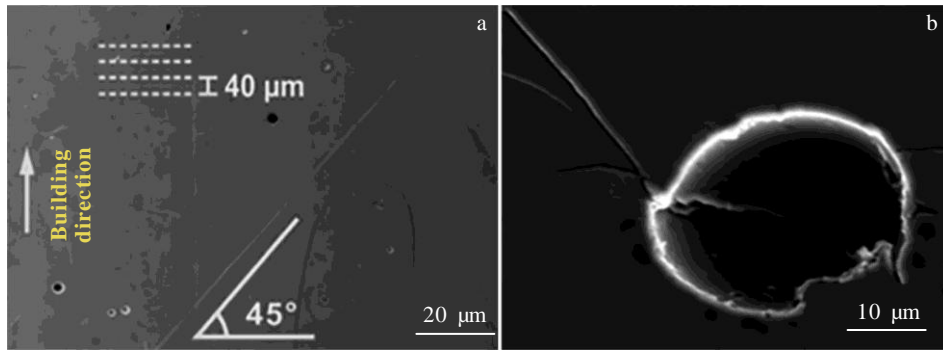


图5 在试样中观察到的剪切带和剪切带遇到孔隙而偏移

Fig.5 Shear bands observed in the sample (a) and shear bands offset when encountering pores (b)^[53]

人^[15]使用 $\text{Cu}_{66.5}\text{Zr}_{33.5}$ 粉末用 LMD 的方法成功制备出完全非晶化的非晶合金, 从实验上验证了利用 LMD 制备全非晶合金的可能性; 随后, Bordeenithikasem 等人^[68]利用 LSF 技术制备出来 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 块体非晶合金, 该样品达到了完全非晶态, 但组织中存在孔隙, 抗弯曲强度达到 1.9 GPa, 并且塑形优于铸态样品, 但是其硬度只有 4300~4400 MPa, 低于铸态样品。

2012 年, Yang 等人^[67]利用 LMD 技术的另外一种形式激光固体成形 (laser solid forming, LSF) 技术制备出了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 块体非晶合金样品, 非晶相的比例占到了 92.4%, 并且研究发现了当激光脉冲数从 1 增加到 12 时候, 重熔区附近出现了明显的热影响区, 热影响区出现了明显的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 晶相, 晶体的数量和大小随着脉冲数的增加而增加, 此外高能量密度的激光输入也会导致冷却速率下降从而造成晶化; 近年, Lu 等人^[64,65]系统研究了 LMD 的工艺参数对 Zr 基非晶合金 ($\text{Zr}_{50}\text{Ti}_5\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{Al}_8$) 显微组织的影响, 研究发现随着激光功率从 200 W 增加到 300 W, 由于热影响区的扩大, 制备 LMD 非晶合金组织中的晶相比例出现了明显的增加, 而激光功率低于 200 W 时, 粉末不能完全熔化。而且扫描速度从 600 mm/min 上升到 800 mm/min 时候, 晶相比例有所下降, 然而扫描速度大于 800 mm/min 时候, 晶相比例又有所提升。其制品的组织中虽然出现了 CuZr_2 相以及次级 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 相, 但是其非晶相的占比仍然达到了 95%, 因而表现出了非常好的强度, 其屈服强度高达 2.8 GPa; 随后, Lu 等人^[66]利用 LMD 这项技术, 制备了 $\text{Zr}_{39.6}\text{Ti}_{33.9}\text{Nb}_{7.6}\text{Cu}_{6.4}\text{Be}_{12.5}$ 非晶基复合材料, 并通过研究发现, 通过改变激光功率、能量密度和扫描速度等参数来改变样品中的晶体体积分数, 以获得强度变化的梯度非晶基复合材料, 研究得出了类

似的结论, 发现激光功率不变的情况下, 晶相比例随着扫描速度提高而降低, 而扫描速度不变的情况下, 晶相比例随着激光功率提高而提高。在其制备的样品中, 晶体相含量随着层厚的增加由 20% 上升到 65%。且梯度非晶基复合材料比 65% 枝晶含量的非梯度材料的屈服强度要高出近 0.2 GPa, 可达到 1.3 ± 0.1 GPa, 断裂伸长率也可达到 13%。而且在晶体含量低于 45% 时候, 断裂面角度接近 45° , 高于 45% 时候, 断裂面角度约为 90° , 而且随着逐层枝晶含量的下降, 显微硬度从 4.0 GPa 上升到 4.5 GPa。2018 年, Lin 等人^[43]利用 LSF 技术制备出了尺寸较大的 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 块体非晶合金样品, 由于热影响区的存在, 其组织中只有 63% 的非晶相, 而且出现了 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 、 NiZr_2 、 ZrCu 、 CuZr_2 等晶相且存在微裂纹, 相较于之前提到的用 SLM 生产的该成分非晶合金, 由于其非晶相仅有 63% 的质量分数, 脆性晶相的大量存在使得其抗压强度仅有 1.5 GPa, 抗拉强度达到了 0.6 GPa。

综上所述, 由于 LMD 这类技术是近微米级层层堆垛成形, 其热影响区要远大于 SLM 技术, 因而产生的热量会使得其制备的非晶合金很多都形成了含晶化相的非晶基复合材料。LMD 生产的样品具有性能灵活性, 其可以通过控制激光功率等工艺参数来控制样品中晶相的比例, 从而获得力学性能变化的梯度非晶基复合材料^[66]。此外不同于 SLM 技术, LMD 技术也可以广泛应用于涂层的制备之中^[63]。

4.3 其他增材制造技术成形的非晶合金

冷喷涂技术也被用于非晶合金制备的研究之中, 2016 年 Henao 等人^[41]利用冷喷涂法制备出的铝基非晶合金 $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_1\text{La}_{0.5}$ 涂层, 由于冲击所造成的能量使其并未完全非晶化, 存在约 18% 的 $\alpha\text{-Al}$ 纳米晶, 硬度较低, 维氏硬度值为 2200 MPa 左右, 但由

于其晶相的减少以及在腐蚀测试中出现的钝化现象,样品的耐磨性和耐腐蚀性明显高于铝基合金;2018年,Gibson等人^[9]利用熔丝制造技术(FFF)成功制备了成分为 $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ 的Zr基非晶合金,且达到了完全致密无气孔的组织状态,在水平方向上断裂强度高达1.2 GPa,竖直方向上断裂强度可以达到0.8 GPa,低于其原材料的1.9 GPa,这可能是由于在增材过程中,2层之间的温差使得2层之间无法产生冶金结合,使得垂直方向上的断裂强度下降很多。2017年Shen等人^[22]以及2019年Li等人^[37]均利用激光箔材打印(LFP)技术研究了成分为 $Zr_{52.5}Ti_5Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}$ 的块体非晶合金的制备,获得了相对密度为99%的完全非晶态BMG,组织中无孔隙和微裂纹,所加工出的样品展现出了1.2%的塑性变形能力,并测试出其维氏硬度值为 5510 ± 180 MPa,屈服强度高达1.5 GPa,抗拉强度 1.8 ± 0.1 GPa,且由于剪切带的快速扩展,在拉伸实验中也展现了54°的剪切平面,抗弯强度 2.2 ± 0.1 GPa,其样品的耐磨性甚至超过了铸态的样品,耐腐蚀性也超过了不锈钢和钛。2018年,Li等人^[20]利用此技术在Ti-6Al-4V基板上制备出 $Zr_{65.7}Ti_{3.3}Al_{3.7}Ni_{11.7}Cu_{15.6}$ 非晶合金,其达到了完全非晶的状态,且组织中无裂纹和气孔,显微硬度值可达到 5280 ± 170 MPa,抗拉强度可达到近1.8 GPa。2018年,Mahbooba等人^[70]利用FeCrMoCB粉末,通过SLS的方式制备了相对密度为97%的BMG样品,并未完全呈现非晶状态,且有微裂纹,样品展现出了9020 MPa的维氏硬度值。

综上所述,在以上技术中,冷喷涂成形和熔丝增材成形技术由于利用的是非晶合金的热塑性加工,因而在成形工件之中几乎没有出现热应力造成的裂纹现象。此外,FFF和LFP等技术所用原材料是金属箔材或者丝材,因而不会产生SLM和LMD等粉末熔化技术中产生的粉末未熔和气孔等现象,很容易获得无裂纹孔隙以及完全非晶态的样品^[20,22,37]。但是由于成型温度较低,不可避免地产生了层与层或者是粉末之间的结合不良等问题,使得其制件的力学性能一般要低于SLM或者LMD制件的力学性能^[9,42]。

5 先进非晶合金的增材制造成形现存问题

使用先进的增材制造技术制备非晶合金在当前已经获得了非常广泛的关注,因为这为突破块体非晶合金的尺寸限制提供了一条可行的解决方案。但是当前利用增材制造制备非晶合金仍然存在着诸多问题。

5.1 SLM成形的非晶合金的现存问题

由于Fe基非晶合金一般都具有很宽的过冷液相区,较为容易达到完全非晶的状态^[73],因而SLM在Fe基非晶合金的制备中应用较为广泛。然而,由第4节所列举的可以看出,SLM铁基非晶合金在制备过程中非常容易出现裂纹。而且这些裂纹和气孔会产生较大的退磁场,从而延迟了外加磁场的磁响应,使得Fe基非晶合金的铁磁性能也受到影响^[23]。

在SLM技术中,工艺参数控制是制备出的非晶合金零件拥有性能优劣的一个重要决定因素^[2]。Li等人^[55]发现扫描策略对SLM非晶合金的强度变化具有明显影响,抗压强度随着扫描速度的增加而增加,随着扫描次数的增加而降低。但是多次扫描能使熔体流动均匀化,从而使元素分布更加均匀。如果扫描速度快,激光功率低,都会使非晶合金粉末无法充分融化,从而造成最终样品中出现很多孔隙^[74],如图6a所示。此外,粉末颗粒尺寸太大也是造成孔隙缺陷出现的主要原因^[75]。相比于冷喷涂技术的非熔化塑性变形的成形机理,由于粉末床熔化技术是金属熔化后凝固,这一过程中会让金属产生一定的体积收缩的现象,而且由于其冷却速度很快,可能会使周围环境进入熔池的保护气体无法及时溢出就完成冷却,因此也会产生气孔的现象,如图6b所示,前1种产生气孔的原因可以通过调整工艺参数消除,而后1种是外部因素造成,很难通过调整工艺参数来避免这种气孔的产生^[75]。

此外,通过水冷铜模吸铸出的铸态非晶合金样品中,从各个方向上测量的强度是基本相同的,然而很多通过粉末床熔融技术制备出的非晶合金样品在水平方向和竖直方向上测量出的强度出现了差异,这很可能是由于扫描策略所造成的^[9,48,60,61]。而且在激光熔化粉末的过程中,由于激光的特点,如果激光功率高,会使粉末被瞬间加热到很高的温度,并快速冷却下来,这一过程中会在沉积层的内部产生热应力,而且在气孔的周围也会产生较高的应力集中,这些应力是在样品内部产生微裂纹的主要原因^[74],例如图6c所示。此外如Jung等人^[23]的研究结果表明,这些裂纹的出现原因不仅由高冷却速率所带来的高残余应力产生,也有可能是热影响区所造成或是由于正在熔化的金属层与先前加工完成的温度较低金属层之间的热失配所造成。可以通过采用多种方法如加热基板、高激光功率、降低扫描速度和引入屈服应力较低、高韧性的第二相,来消耗所产生的热量和热应力来减少组织中出现的孔隙和裂纹,虽然抑制裂纹的形成很容易,却很难完全消除裂纹^[49,50,76]。然而加热基板也不可避免地会降低BMGs在冷却过程中的冷却速度,

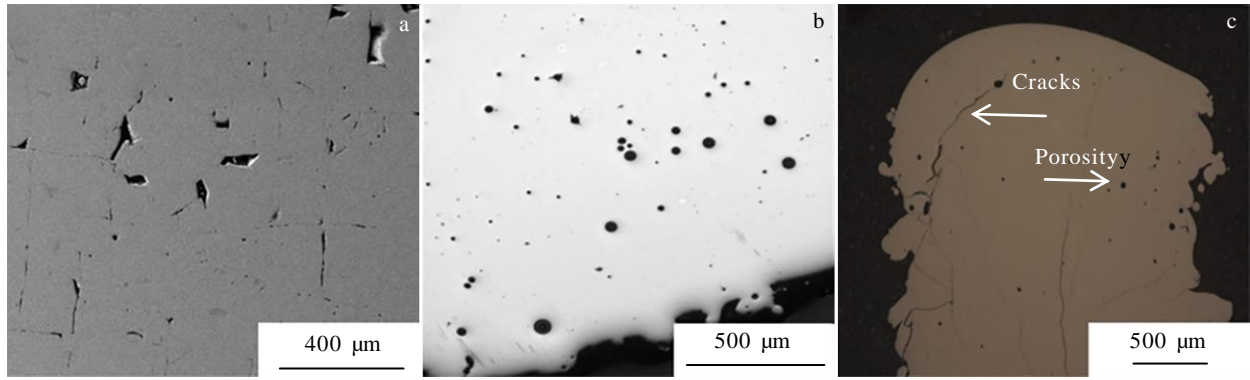


图6 利用 SLM 技术制备的非晶合金中的孔隙和裂纹

Fig.6 Porosity in $\text{Fe}_{54.35}\text{Cr}_{18.47}\text{Mn}_{2.05}\text{Mo}_{13.93}\text{W}_{5.77}\text{B}_{3.22}\text{C}_{0.90}\text{Si}_{1.32}$ BMGs sample (a)^[51] and $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ BMGs sample (b)^[54], and cracks and porosity in $\text{Fe}_{68.3}\text{C}_{6.9}\text{Si}_{2.5}\text{B}_{6.7}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_2$ BMGs samples prepared by SLM (c)^[23]

为了解决这一问题, 可以使用 GFA 较好的成分进行非晶合金的制备^[23]。

由于之前提到的在 SLM 样品中气孔、孔隙和裂纹的出现, 会降低部件本身的力学性能, 造成低强度和低塑性, 使得本身就具有脆性的金属玻璃的脆性缺陷更加明显^[50,75,77]。在名义成分同为 $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ 的非晶合金样品中, 当孔隙率为 1.5% 时候, 其屈服强度不到 1.7 GPa, 其塑性变形量也小于 0.5%^[54]; 当孔隙率进一步下降时, 其屈服强度可达到 1.7 GPa 以上, 且可获得 0.5% 的塑性变形^[53]。最后, 由于加工过程中需要对能量密度、粉末粒度和形态等进行控制, 并且需要低氧且有惰性气体保护环境成形, 这使得利用激光选区熔化制备非晶合金的成本较高。

5.2 直接能量沉积成形的非晶合金的现存问题

在 LMD 激光成形过程中, 热影响区 (heat affected zone, HAZ) 的影响尤为明显。这是由于该技术是近微米级层层堆垛成形, 重熔区域较大, 因而其热影响区要远大于 SLM 技术。这类层-层快速熔/凝成形的模式会导致两层间出现明显的热影响区, 热影响区中的高温梯度场会使得制备所得非晶合金中产生晶化的现象, 并随层层堆叠周期性出现晶化相, 最终形成非晶基复合材料^[78]。其次, 激光的加热造成低熔点元素的蒸发从而改变非晶合金成分进而导致结晶现象的出现^[22]。此外, 非晶合金样品自身的导热性也会影响到非晶合金零件的玻璃化进程。通常制备出的样品第 1 层可以达到完全非晶, 但是随着沉积厚度的增加, 晶化相的数量也会随之增加, 这是由于沉积厚度影响了熔池的冷却速

率, 无法达到高的冷却速度而产生晶化^[39,69]。而且在 LMD 的过程中, 已经沉积下来的金属在热的带动下重新熔化和凝固, 这使得在第一次熔化中未能完全熔化的粉末被充分熔化, 因而其所生产的样品在顶层由于仅有一次熔化而常常出现未熔化的粉末, 也造成了样件表面出现孔隙^[69]。

此外, 在直接能量沉积技术制备的非晶基复合材料中较为容易观察到, 非晶合金样品中的非晶相所占的体积分数也同样会影响非晶合金的强度, 如 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶基复合材料, 使用 LSF 技术制备的样品的非晶相质量分数为 63%, 此时样品所展现出的断裂强度最高可达到将近 1.5 GPa^[43], 而通过 SLM 制备的该成分样品的非晶相占总体积的 83%, 其断裂强度也提高到了 1.5 GPa 以上^[56]。Lu 等人^[66]使用 LMD 制备的 $\text{Zr}_{39.6}\text{Ti}_{33.9}\text{Nb}_{7.6}\text{Cu}_{6.4}\text{Be}_{12.5}$ 非晶基复合材料, 枝晶含量为 65% 时候, 其屈服强度为 1.1 ± 0.1 GPa, 但断裂延伸率可达到 12%, 枝晶含量下降到 20% 时候, 其屈服强度可达到 1.4 ± 0.1 GPa, 但断裂伸长率急剧下降。

5.3 其余增材制造成形非晶合金的现存问题

在冷喷涂 (CS) 技术中, 需要注意粉末尺寸大小以及喷射粉末颗粒时气体的温度, 温度太低会让粉末颗粒的塑性无法达到要求, 因无法形成有效冶金从而在其组织内部造成较多孔隙。而且其喷射的速度也要注意控制, 因为在碰撞的过程中粉末颗粒会获得很高的能量, 这些能量会使沉积在基板上的非晶合金粉末晶化, 从而无法获得完全非晶化的 BMG 样品^[42]。

在熔丝制造 (FFF) 成型中, 由于其利用的是热

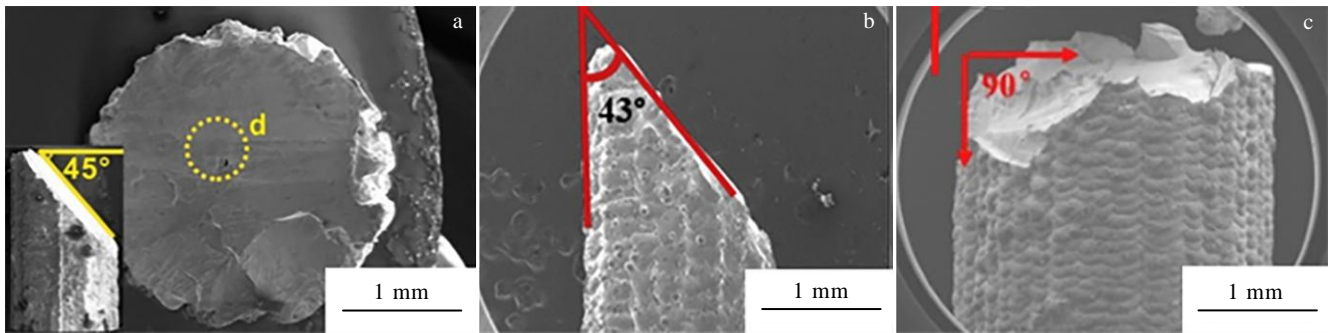


图 7 利用增材制造技术制备的非晶样品的断裂面

Fig.7 45° fracture plane of the $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ BMGs sample (a)^[53], 43° smooth fracture plane of the $Zr_{57.4}Ni_{8.2}Cu_{16.4}-Ta_8Al_{10}$ BMGs sample (b)^[57], and irregular fracture plane of the crack-free $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ BMGs sample (c)^[56] prepared by SLM

塑性机理，不高的温度以及两层之间的温差使得两层之间无法产生有效的冶金结合，使得 FFF 成型的非晶合金在强度上比铸态非晶合金低很多，而且垂直于基板和平行于基板方向上的断裂强度也会所有差异。甚至在某些极端情况下，垂直方向上的断裂强度可能为 0 GPa^[9]。

相比较于以 SLM 为代表的粉床熔化成形技术和以 LMD 为代表的定向能量沉积技术，尽管其他的增材制造技术也可以成形非晶合金，但是由于原材料制备（如 LFP 技术所需要的原材料为非晶合金箔片^[22]），配套成形设备改进等瓶颈问题严重限制了其在非晶合金成形的推广应用。因而目前为止，这些技术在非晶合金制备上应用不多。

由以上总结分析可知，多数非晶合金及其复合材料的力学性能会随着其内部缺陷和晶相比例的增多而降低（CuZr 基非晶基复合材料的组织中所产生的 B_2 CuZr 相会提高其断裂强度^[48]）。由于样品内部缺陷，致使很多增材制造成形的非晶合金力学性能略差于铸态非晶合金，这也是众多增材制造成形的非晶合金所共有的缺陷。

此外，非晶合金中几乎不存在晶格位错，但是其变形主要集中在剪切带中，剪切带的高度局部化变形会使非晶合金产生脆性断裂^[79]。在这些非晶合金样品受外加载荷时候，由于不同样品中缺陷和结晶相的分布，以及增材制造技术逐层加工的分层影响，都会使剪切带的扩展方向受到影响，使断裂平面的角度出现变化^[56,57]，此外，剪切带扩展过程如果不稳定，就会造成裂纹的出现，从而使得非晶样品出现不规则的断裂^[80]。部分断裂面如图 7 所示。

此外，受限成分的影响，有些非晶合金由于其

玻璃转变温度和液相线之间的距离较大，其玻璃形成能力不高，这种情况使得利用这种粉末制备非晶合金的难度大大增加^[2]。目前的体系中，Zr 基、Fe 基等非晶合金由于其玻璃成形能力较强而在非晶合金增材制造领域的研究中应用广泛，并且这几种类型的非晶合金成分展现出良好的力学性能，但也使得目前受到应用的非晶合金研究集中在 Zr 基和 Fe 基等非晶合金之中，可投入应用的非晶合金种类较少。

6 结 语

1) 随着最近几年增材制造技术的高速发展，越来越多先进的增材制造技术应运而生且成形精度和成形稳定性也越来越好，这为制备高密度无缺陷的非晶合金成形奠定了实验基础，也为高品质非晶合金大型复杂构件的制造奠定了工程基础。

2) 裂纹和空隙等缺陷的消除依旧是高性能非晶合金成形的瓶颈，虽然已经有人尝试了如此前提到过的加热基板、优化工艺参数以及加入第二相等方式来制备非晶基复合材料，以减少应力和裂纹等缺陷，但在未来详细阐明成形时的关键工艺与缺陷形成的动力学和热力学关系依旧是重要任务和严峻挑战，这也是对非晶基复合材料控形控性研究的实验基础。

3) 高强度高弹性极限作为非晶合金的重要特性，一直以来是非晶合金详细研究的重点。然而，增材制造成形的模式，使得该方法所成形的非晶合金与传统方式成形的非晶合金具有一定的微纳尺度的结构差异（有些差异甚至无法通过显微观察发现），这使得增材成形的非晶合金具有特有的断裂现象和断裂模式。因而深入研究该显微组织和力学性

能的内在联系, 从而建立适用增材成形的非晶合金的成形工艺-显微组织结构-力学性能在未来将是另一个研究的重点。

4) 充分利用增材制造技术在制备功能性结构件的优势, 最大程度地发挥非晶合金在力学、电磁、催化以及耐蚀等理化特性, 是未来将基于增材制造技术的非晶合金构件推向应用端的重要一环, 因而非晶构件的功能化拓扑结构设计也是未来重要的研究方向。

参考文献 References

- [1] Ma Yunfei(马云飞), Gong Pan(龚攀), Li Fangwei(李方伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(4): 1445
- [2] Pauly S, L öber L, Petters R *et al. Materials Today*[J], 2013, 16(1-2): 37
- [3] Yang C, Zhang C, Xing W *et al. Intermetallics*[J], 2018, 94: 22
- [4] Ding Huaping(丁华平), Gong Pan(龚攀), Yao Kefu(姚可夫) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(3): 3133
- [5] Ren Yongming(任永明), Lin Xin(林鑫), Huang Weidong(黄卫东). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(10): 3160
- [6] Szymczyk-Ziółkowska P, Łabowska M B, Detyna J *et al. Biocybernetics and Biomedical Engineering*[J], 2020, 40(2): 624
- [7] Wang P, Eckert J, Prashanth K G *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(8): 2001
- [8] Atwood C, Griffith M, Harwell L *et al. International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*[C]. Orlando: Laser Institute of America, 1998: 1
- [9] Gibson M A, Mykulowycz N M, Shim J *et al. Materials Today*[J], 2018, 21(7): 697
- [10] Kuroda S, Kawakita J, Watanabe M *et al. Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2008, 9(3): 33 002
- [11] Srivastava A K, Kumar N, Dixit A R. *Materials Science and Engineering B*[J], 2021, 263: 114 832
- [12] Zhang Shaochi(张少驰), Sun Zhonggang(孙中刚), Liang Zulei(梁祖磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(10): 3234
- [13] Zhao X L, Li S J, Zhang M *et al. Materials & Design*[J], 2016, 95: 21
- [14] Qin Lanyun(钦兰云), Xu Lili(徐丽丽), Yang Guang(杨光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(9): 2645
- [15] Kim S Y, Park G H, Kim H A *et al. Materials Letters*[J], 2017, 202: 1
- [16] Allen R J A, Trask R S. *Additive Manufacturing*[J], 2015, 8: 78
- [17] Lahiri D, Gill P K, Scudino S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 232: 33
- [18] Olakanmi E O, Cochrane R F, Dalgarno K W. *Progress in Materials Science*[J], 2015, 74: 401
- [19] Shen Q K, Kong X D, Chen X Z. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 74: 136
- [20] Li Y Q, Shen Y Y, Leu M C *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 144: 810
- [21] Wang Weihua(汪卫华). *Physics(物理)*[J], 2011, 40(11): 701
- [22] Shen Y Y, Li Y Q, Chen C *et al. Materials & Design*[J], 2017, 117: 213
- [23] Jung H Y, Choi S J, Prashanth K G *et al. Materials & Design*[J], 2015, 86: 703
- [24] Liang S X, Wang X Q, Zhang W C *et al. Applied Materials Today*[J], 2020, 19: 100 543
- [25] Lin Xin(林鑫), Huang Weidong(黄卫东). *Materials China(中国材料进展)*[J], 2015, 34(9): 684
- [26] Gu X N, Zheng Y F, Zhong S P *et al. Biomaterials*[J], 2010, 31(6): 1093
- [27] Li Yanzhuo(李彦灼), Wang Weihua(汪卫华). *Chinese Journal of Nature(自然杂志)*[J], 2013, 35(3): 157
- [28] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279
- [29] Kumar G, Tang H X, Schroers J. *Nature*[J], 2009, 457 (7231): 868
- [30] Schroers J, Pham Q, Peker A *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 57(4): 341
- [31] Jamili-Shirvan Z, Haddad-Sabzevar M, Vahdati-Khaki J *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 544: 120 188
- [32] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(3): 487
- [33] Dai D H, Gu D D. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2016, 100: 14
- [34] Peker A, Johnson W L. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(17): 2342
- [35] Zheng B, Zhou Y, Smugeresky J E *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39(9): 2237
- [36] Lu Y Z, Huang Y J, Wu J *et al. Intermetallics*[J], 2018, 103: 67
- [37] Li Y Q, Shen Y Y, Leu M C *et al. Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2019, 743: 404
- [38] Wiest A, Harmon J S, Demetriou M D *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 60(3): 160
- [39] Balla V K, Bandyopadhyay A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(7): 2661
- [40] Wu W Z, Jiang J L, Li G W *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2019, 506: 1
- [41] Henao J, Concustell A, Cano I G *et al. Materials & Design*[J], 2016, 94: 253
- [42] Concustell A, Henao J, Dosta S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 651: 764
- [43] Lin X, Zhang Y Y, Yang G L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(2): 328
- [44] Deng L, Wang S H, Wang P *et al. Materials Letters*[J], 2018, 212: 346
- [45] Li F P, Zhang D C, Luo Z C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 588: 196
- [46] Li X P, Kang C W, Huang H *et al. Materials & Design*[J], 2014, 63: 407
- [47] Li X P, Kang C W, Huang H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 606: 370
- [48] Gao X D, Liu Z L, Li J H *et al. Materials Letters*[J], 2020, 259: 126 724
- [49] Źrodowski Ł, Wysocki B, Wróblewski R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 771: 769
- [50] Li N, Zhang J J, Xing W *et al. Materials & Design*[J], 2018, 143: 285
- [51] Nong X D, Zhou X L, Ren Y X. *Optics & Laser Technology*[J], 2019, 109: 20
- [52] Wang L, Wang H, Liu Y K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 808: 151 731
- [53] Deng L, Gebert A, Zhang L *et al. Materials & Design*[J], 2020, 189: 108 532
- [54] Pauly S, Schricker C, Scudino S *et al. Materials & Design*[J], 2017, 135: 133
- [55] Li X P, Roberts M P, O'Keeffe S *et al. Materials & Design*[J], 2016, 112: 217
- [56] Ouyang D, Li N, Xing W *et al. Intermetallics*[J], 2017, 90: 128
- [57] Zhang P C, Ouyang D, Liu L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 803: 476
- [58] Wegner J, Frey M, Kleszczynski S *et al. Procedia CIRP* [J], 2020, 94: 205
- [59] Best J P, Ostergaard H E, Li B S *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101 416
- [60] Bordeenithikasem P, Stolpe M, Elsen A *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 21: 312
- [61] Lu X Y, Nursulton M, Du Y L *et al. Materials*[J], 2019, 12(5): 775
- [62] Zhang C, Li X M, Liu S Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 790: 963
- [63] Li R F, Li Z G, Zhu Y Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: 327
- [64] Lu Y Z, Zhang H, Li H G *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2017, 461: 12
- [65] Lu Y Z, Huang Y J, Wu J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 506
- [66] Lu Y Z, Su S, Zhang S B *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 206: 116 632
- [67] Yang G L, Lin X, Liu F C *et al. Intermetallics*[J], 2012, 22: 110
- [68] Bordeenithikasem P, Shen Y Y, Tsai H L *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 19: 95
- [69] Zheng B, Zhou Y, Smugeresky J E *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40(5): 1235
- [70] Mahbooba Z, Thorsson L, Unosson M *et al. Applied Materials Today*[J], 2018, 11: 264
- [71] Ogata S, Shimizu F, Li J *et al. Intermetallics*[J], 2006, 14(8-9): 1033
- [72] Schuh C A, Lund A C. *Nature Materials*[J], 2003, 2(7): 449
- [73] Liu F J, Pang S J, Li R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 483(1-2): 613
- [74] Williams E, Lavery N. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 247: 73
- [75] Li Cuiqin(李翠芹), Huang Zhenghua(黄正华), Xu Chunjie(徐春杰) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2018, 32: 163
- [76] Xing W, Ouyang D, Li N *et al. Materials*[J], 2018, 11(8): 1480
- [77] Hufnagel T C, Schuh C A, Falk M L. *Acta Materialia*[J], 2016, 109: 375
- [78] Deng L, Kosiba K, Limbach R *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 60: 139
- [79] Wang Y S, Linghu R K, Zhang W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 844: 155 761
- [80] Sun Baoan(孙保安), Wang Weihua(汪卫华). *Physics(物理)*[J], 2010, 39(9): 628

Review of Bulk Metallic Glasses Fabricated by Additive Manufacturing

Lei Yang¹, Wang Pei¹, Deng Liang², Chen Zhangwei¹, Ma Jiang¹, Liu Zhiyuan¹, Song Kaikai³

(1. College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(2. CRRC Industrial Academy Co., Ltd, Beijing 100161, China)

(3. School of Mechanical, Electrical & Information Engineering, Shandong University, Weihai 264209, China)

Abstract: In recent years, in order to meet the market requirements for bulk metallic glasses (BMGs) with large size and complex geometry, the advanced additive manufacturing (AM) technologies with smart characters (e.g., high flexible forming, excellent performance, less machining and high dimensional accuracy) are successfully applied to different kinds of BMGs. According to reported investigations on BMGs fabricated by AM in the past decades, the present work briefly introduced the progress on bulk metallic glasses and the advanced additive manufacturing of metals, and then systematically elaborated the forming mechanisms and properties of BMGs fabricated by AM. Subsequently, the bottleneck of the additive manufacturing of BMGs was discussed comprehensively. Finally, it was suggested that mastering the relationship of the AM processing, microstructure and properties to achieve the AMed BMGs with high quality and high performance will be one of the most important development directions of BMGs fabricated by AM in the future.

Key words: additive manufacturing technology; bulk metallic glasses; mechanical performance

Corresponding author: Wang Pei, Ph. D., Assistant Professor, College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, E-mail: peiwan@szu.edu.cn