

中国激光
Chinese Journal of Lasers
ISSN 0258-7025, CN 31-1339/TN

《中国激光》网络首发论文

题目: 非晶合金激光制造技术研究进展
作者: 姚燕生, 唐建平, 张亚超, 胡衍雷, 吴东
收稿日期: 2020-04-30
网络首发日期: 2020-08-17
引用格式: 姚燕生, 唐建平, 张亚超, 胡衍雷, 吴东. 非晶合金激光制造技术研究进展 [J/OL]. 中国激光.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1339.TN.20200814.1111.014.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

非晶合金激光制造技术研究进展

姚燕生^{1,3*}, 唐建平^{1,2}, 张亚超^{2**}, 胡衍雷², 吴东²

¹安徽建筑大学机械与电气工程学院, 安徽 合肥 230601;

²中国科学技术大学工程科学学院, 安徽 合肥 230027;

³安徽省工程机械智能制造重点研究室, 安徽 合肥 230601

摘要 非晶合金材料具有独特优异的性能, 一直受到科技界高度关注。随着高端装备制造领域的发展与关键器件需求的增加, 应用激光制造技术来进行块体非晶合金构件成形、材料表面非晶强化与微细加工的研究倍受关注。本文通过综合国内外文献资料, 来对非晶合金激光制造技术领域的有关研究状况进行了全面总结。分别介绍了非晶合金激光增材制造、非晶合金激光焊接、激光表面非晶化、激光熔覆非晶涂层和非晶合金激光烧蚀加工等制造方法与技术。阐述了相关技术原理、研究现状、应用领域及其发展趋势, 之后对非晶合金激光制造技术进行了总结与展望。

关键词 非晶合金; 激光制造技术; 增材制造; 焊接; 表面非晶化; 熔覆; 烧蚀加工

中图分类号 TN249 **文献标志码** A

Development of laser fabrication technology for amorphous alloys

Yao Yansheng^{1,3*}, Tang Jianping^{1,2}, Zhang Yachao^{2**}, Hu Yanlei², Wu Dong²

¹ School of Mechanical and Electrical Engineering, Anhui Jianzhu University,
Hefei, Anhui 230601, China;

² School of Engineering Science, University of Science and Technology of China,
Hefei, Anhui 230027, China;

³ key Laboratory of Intelligent Manufacturing of Construction Machinery,
Hefei, Anhui 230601, China

Abstract Amorphous alloy materials have been paid much attention to the scientific and technological community because of their unique and excellent properties. With the development of high-end equipment manufacturing and the increasing demand for key devices, the application of laser manufacturing technology to the forming of bulk amorphous alloy components, the strengthening of the amorphous material surface, and the micro-machining have attracted much attention. In this paper, the research status in the field of amorphous alloy laser fabrication technology is summarized comprehensively by combining the domestic and abroad literature. The laser additive manufacturing of amorphous alloys, laser welding of amorphous alloys, laser amorphization of surface, laser cladding of amorphous coating, and laser ablation processing of amorphous alloys and other manufacturing methods and technology are introduced respectively. The related technical principle, research status, application field, and development trend are described, and then the fabrication technology of amorphous alloy laser is summarized and prospected.

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB104303)、中央高校基本科研业务费专项资金资助(WK6030000108)、安徽省自然科学基金面上项目(1908085ME130)、安徽省高校自然科学基金重点项(K2019A0791)

*E-mail: y.ys@163.com; **E-mail: zyachao@mail.ustc.edu.cn

Key words amorphous alloy; the laser manufacture; additive manufacturing; welding; surface amorphous; cladding; the ablation processing

OCIS codes 160.2750; 220.4610; 350.3390

1 引言

液态金属经快速冷却形成的非晶合金是一种新型的多功能先进材料,由于其长程无序的原子结构,导致其力学、物理和化学性能均优于传统的晶态金属,具有高强度、耐磨损、耐腐蚀等优点,因其亚稳态结构与氧化物玻璃非常相似,也被称为金属玻璃^[1]。1960年,Klement等^[2]采用激冷法首次制造出微米尺度的 Au-Si 非晶薄带,其优异性能引起了不同领域专家学者的关注与研究。随后,各种体系的非晶合金以粉末、丝、薄带的形式逐渐被开发出来,但因尺寸小而极大限制了非晶合金的发展和应用。1974年,陈鹤寿等^[3]成形了直径为毫米级别的 Pd-Cu-Si 块体非晶合金,这标志着块体非晶合金时代正式到来。在长期的试验探索中,人们发现块体非晶合金的形成主要取决于两个因素^[4]: ①非晶形成能力; ②外部冷却速率 $>10^5\text{K/s}$ 。Inoue 等^[5]通过对前人的工作总结,提出通过对合金成分的合理设计可以获得高非晶形成能力(井上三原则): 合金由三个及以上元素组成; 三种主要组成元素的原子尺寸比存在 12%以上的显著差异; 主要组成元素之间具有吸引作用,即负混合焓。这一理论的提出,促进了块体非晶合金的快速发展,许多不同体系的非晶合金可以在几厘米范围内生产出来,如图 1 所示^[6]。

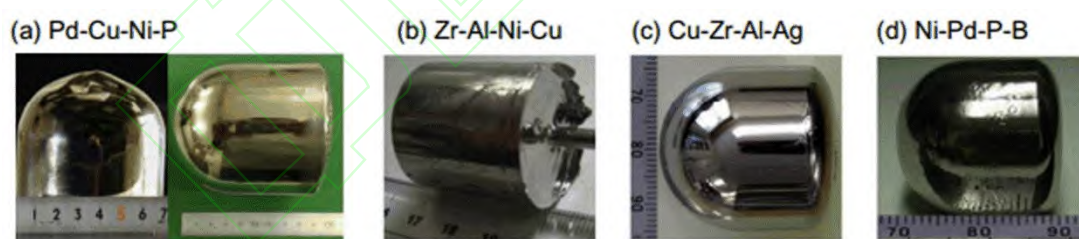


图1不同体系的厘米级块体非晶合金锭。(a) Pd-Cu-Ni-P; (b) Zr-Al-Ni-Cu;
(c) Cu-Zr-Al-Ag; (d) Ni-Pd-P-B^[6]

Fig. 1 Centimeter-sized bulk amorphous alloy ingots of different systems.

(a) Pd-Cu-Ni-P; (b) Zr-Al-Ni-Cu; (c) Cu-Zr-Al-Ag; (d) Ni-Pd-P-B^[6]

数十年来,人们一直致力于研究块体非晶合金的成形与加工技术。在非晶合金成形方面,铜模铸造法以及热塑性成形技术已被广泛用于成形非晶零件。铜模铸造法成形效率高,但非晶构件的复杂性和尺寸受到限制,而热塑性成形技术成形精度高,可形成具有表面微纳结构的非晶构件,但尺寸依然受限制且对粉末成分要求严格^[7]。在加工方面,有金刚石车削和微细电火花加工等方法,但加工过程中均易导致非晶材料晶化^[8]。随着重要特种装备和复杂非

晶构件的发展,传统制造方法已难以满足要求,因此探索非晶合金高效成形及其加工的新技术变得越来越迫切和必要。激光制造技术的多功能性和块体非晶合金的理想性能受到国内外广泛关注,使用脉冲激光来成形或加工非晶合金,将在材料内部产生加热和冷却循环,由于非晶合金的特性与其非晶结构直接相关,因此需要将这些加热和冷却周期控制在一个极小范围内,不会将结晶沉淀物引入材料的微观组织中,从而提高材料的性能。激光制造技术与非晶合金相结合是促进非晶合金应用快速发展的重大改进。

近年来非晶合金材料研究持续升温,其中非晶合金激光制造技术更是倍受关注。卢晓阳等^[9]综述了非晶合金在激光增材制造领域内的研究进展,指出增材制造中激光的热影响区、组织均匀性与残余应力会对成形件的性能产生影响。姜志鹏等^[10]综述了激光熔覆工艺制备非晶涂层的研究进展,指出了该工艺的关键问题。Zhang 等^[8]综述了近年来国内外有关非晶合金微加工方法的研究进展,介绍了金刚石车削、激光加工和微电火花加工非晶材料技术,指出了今后的研究方向。陈会子等^[11]综述了用于制备块体非晶合金的各种焊接技术,并对研究前景进行了展望。当前激光制造技术已经深入到非晶合金材料制备与应用领域之中:通过激光增材制造、激光焊接技术成形大尺寸非晶合金,解决非晶合金成形尺寸受限制的难题;通过激光表面非晶化、激光熔覆技术在金属表面成形非晶层,提高普通金属材料的表面性能;通过激光烧蚀加工改变非晶构件的形状,使非晶合金器件满足各种应用场合。本文将详细的综述以上技术的国内外研究现状与应用情况,并针对其优缺点,对今后的发展前景作出展望。

2 激光增材制造非晶合金

2.1 技术简介

激光增材制造是利用激光束逐层扫描粉末,使其熔化后凝固直至形成致密构件的一种加工工艺。根据送粉方式不同,可分为基于预先铺粉的选区激光熔化技术(SLM)和基于同轴送粉的激光立体成型技术(LENS)。由于激光立体成型技术限制了激光光斑移动速度,无法抑制晶体的形核与长大,导致成形非晶合金有很大的局限性^[12-13]。使用选区激光熔化技术所获得的构件可以非常精密,而且冷却速率(10^4-10^8 K/s)高于大多数非晶体系中形成非晶结构所需的临界冷却速率(10^3 K/s),沉积层更为容易获得非晶态组织。因此,SLM 技术被广泛应用于块体非晶合金的制备,尤其集中在铁基、锆基、钛基和铝基体系非晶合金。与传统的通过铜模铸造法、热塑性成形块体非晶合金相比,激光增材制造方法在理论上可实现制备无尺寸

限制、无几何形状限制的块体非晶合金，还具有材料利用率高，生产周期短等优点。在激光增材制造过程中，需考虑到激光工艺参数、扫描策略等因素等对非晶合金成形质量的影响。

2.2 研究现状

2013年，Pauly等^[14]首次报道了通过SLM技术熔化 $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ 非晶合金粉末制备出三维支架结构，如图2所示。但其获得的结构不是完全非晶的，而且试样有微裂纹缺陷出现。通过改进工艺参数可以较好地避免缺陷的发生，提高成形试样的质量。Jung等^[15]研究了SLM工艺参数对 $\text{Fe}_{68.3}\text{C}_{6.9}\text{Si}_{2.5}\text{B}_{6.7}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.1}$ 非晶合金的成形质量和软磁性能的影响。结果表明：SLM试样的质量受扫描速度和激光功率的影响较大，在高扫描速度时，向粉床传递的能量不足，导致粉体部分熔融，组织多孔性强；通过降低扫描速度和增大激光功率，最终获得致密度达到99.7%的试样；无论残余孔隙率如何，所有的SLM试样都是完全非晶的，但软磁性能有轻微的降解，很可能是由于样品中存在微孔和裂纹。由于该研究制备的SLM试样仍然含有微孔和裂纹，因此需要进一步微调工艺参数来提高材料的致密性和软磁性。

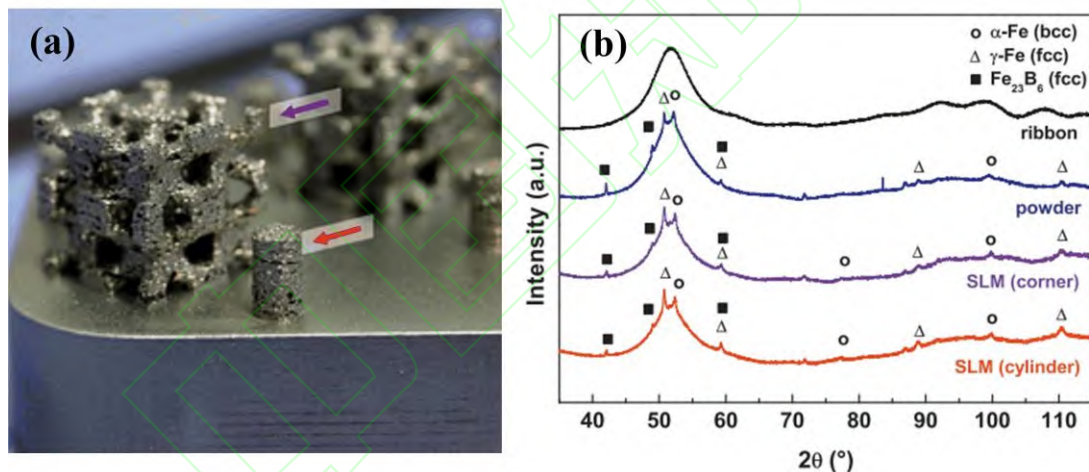


图2 SLM成形非晶构件及其非晶态结构的表征。

(a) SLM成形的非晶构件；(b) 快淬薄带，粉末以及SLM成形构件的XRD图^[14]

Fig.2 Amorphous alloy components fabricated by SLM process and the characterization of amorphous

structure. (a) Amorphous alloy components fabricated by SLM process;

(b) XRD patterns of as-spun ribbon, powders, and SLMed components^[14]

李小鹏等^[16]使用SLM技术制造了多孔 $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$ 块体非晶合金，通过改变激光功率进行单道扫描，结果发现激光光束的能量分布和熔池内传热过程影响了扫描道的形态；在低激光功率下，没有足够的能量熔化所有的粉末颗粒，扫描道中存在大面积孔隙，导致扫描道强度降低的同时也会伴随着裂纹产生；在高激光功率下引起的热波动使熔池内的合金成分不能均匀分布，导致热影响区和熔池周围有结晶现象发生，此外，扫描道受高热应力影响而

在凝固状态下产生裂纹；最终通过选择合适的激光功率成形了纯非晶、无裂纹的扫描道。李小鹏等^[17]还通过 SLM 技术获得了高硬度、高抗压强度、大尺寸、复杂、全致密的无裂纹锆基块体非晶合金。结果表明：激光能量密度越高，材料的结晶度越高，激光能量密度越低，材料的结晶度越低；通过研究熔池的化学成分分布，发现产生这种现象的根本原因是熔体在高能量密度下不均匀流动，触发元素偏析所造成的化学成分的不均匀分布；另外，通过使用低激光能量密度结合二次扫描策略来改善化学成分均匀性，从而使元素的分布更加均匀，获得高非晶含量的试样。与李小鹏等人工作类似，Pauly 等^[18]发现使用高激光能量密度结合相邻层间交替的扫描策略，虽然能获得高致密度的锆基非晶合金试样，但能量密度 E 过高会促进过多晶体的形成。当能量密度 E 小于等于 15 J/mm^3 的临界能量密度时，可获得纯非晶态的试样，采用 $E = 13 \text{ J/mm}^3$ 对应的工艺参数时，纯非晶态试样的相对致密度高达 98.5%。欧阳迪等^[19]采用选区激光熔化 $\text{Zr}_{35}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 非晶合金粉末成功制备了高强度无裂纹锆基块体非晶合金，合适激光工艺参数以及扫描策略下，获得了由 83% 非晶相组成的非晶试样。熔池中形成了纯非晶结构，而部分结晶发生在热影响区；经有限元分析认为选区激光熔化过程中产生的低热应力有助于形成无裂纹块体非晶合金。此外，锆基块体非晶合金体系的高断裂韧性还可以起到抑制微裂纹形成的作用。

在用 SLM 技术制备块体非晶合金的过程中，热影响区将进行循环加热。在循环加热过程中，热影响区温度可能高于结晶点，导致热影响区内原子重排，这种行为可能促使结晶发生。Guo^[20]等采用分子动力学模拟方法研究了 Ni-Al 非晶合金在不同温度变化率循环加热过程中的微观结构演变。结果表明：在相对较低的温度变化率下，在加热或冷却过程中开始结晶取决于玻璃化转变温度和最高加热温度之间的弛豫时间，弛豫时间还影响结晶行为完成后的晶体结构的转变模式。当温度变化率升至 $5 \times 10^{13} \text{ K/s}$ 时，发生成核率下降，在加热过程中，加热速率很高，低温的核在高温下可以进入胚内，导致晶胚的融合。而成核率的下降抑制热影响区结晶行为提供了新的可能。随后 Guo 等^[21]提出只要加热与冷却的温度变化率足够大，便能够有效抑制热影响区的结晶行为。

2.3 技术应用及其发展趋势

激光增材制造技术为突破大尺寸、多孔且形状可控的非晶合金制备提供了新途径，也为非晶合金在工程上的应用开辟了新的发展前景。通过增材制造获得高性能非晶合金零部件可用于军工、航天航空、生物医疗等诸多领域，尤其是非晶合金所具有的高强度、低杨氏模量、高耐磨性和耐腐蚀性等优异特性^[22-23]，赋予了非晶合金在人体内的良好生物相容性，在医疗领域具有广阔的发展前景，通过增材制造的手段制造出结构复杂的无镍型锆基非晶合金心血

管支架，具有比传统不锈钢/钛合金更优秀的机械性能，因此不需要制造厚的支撑结构，而更薄的设计可能会降低术后血管再狭窄的几率。Deng 等^[24]采用 SLM 技术成功制备了高致密度、纯非晶态钛基块体非晶合金，其抗压强度几乎与铸态试样相等，但因塑性很差而制约了其应用发展。Zhang 等^[25]使用 SLM 技术制备出高非晶含量、高致密度的锆基块体非晶合金，其具有优异的耐磨性和耐生物腐蚀性，以及良好的生物相容性和细胞增殖支持性，与商业化的钛合金具有可比性，如图 3 所示。通过进一步设计制作多孔结构，其弹性模量为 13 GPa，非常接近人体骨骼的弹性模量，且具有更好的生物相容性。

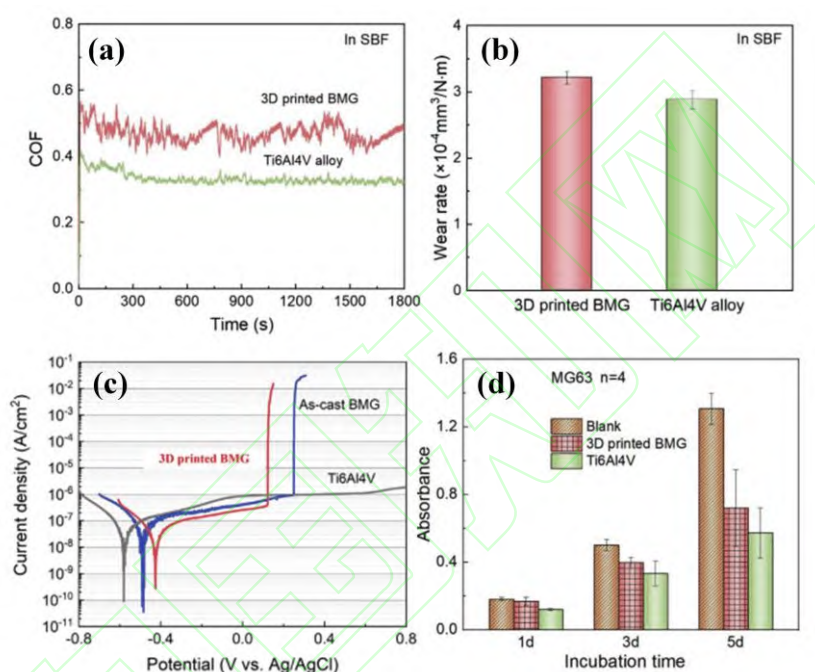


图 3 Ti₆Al₄V 合金和增材制造的锆基块体非晶合金的磨损行为与生物相容性比较。(a) 摩擦系数；(b) 磨损率；(c) 动电位极化曲线；(d) 体外细胞培养情况^[25]

Fig.3 The comparison of wear behavior and biocompatibility between Ti6Al4V alloy and 3D printed Zr-based bulk amorphous alloy. (a)The friction coefficient; (b) The wear rate; (c) Potentiodynamic polarization curves; (d) In vitro cell culture^[25]

激光增材制造非晶合金技术作为一种新技术，其中的关键科学问题研究较少，如热影响区晶化机理、组织结构演变、缺陷产生机理、残余应力分布等还不清晰。由于热影响区内受热循环影响而极易导致非晶结构晶化，以及成形过程中因残余应力堆积而产生裂纹、工艺参数的不合理设置导致孔洞等缺陷产生，因此成形质量不佳。虽然从实践探索中发现可以通过调控激光工艺参数以及改变扫描策略等工艺来避免这些问题^[9, 26-27]，但实际上即使是同一体系的非晶合金，其激光参数也没有固定的选择范围，这给快速制造高性能非晶构件带来了极大的阻碍。今后，对各体系非晶合金的增材制造技术，还需要结合有限元模拟与理论分析，更深层次的挖掘其中关键机理，从而制定出其合适的工艺参数以达到避免晶化、产生缺陷的

目的。此外，增材制造虽然能制造更大尺寸的非晶构件，但尺寸增大的同时会伴随着更多残余应力堆积，构件裂纹增多，目前如何有效避免残余应力问题发生仍待深入探究。现阶段一些不能够通过增材制造工艺形成更大尺寸的非晶构件，可以通过较小尺寸的的非晶构件焊接在一起，或利用激光焊接技术与激光增材制造技术相结合，获得更大尺寸的非晶构件。

3 激光焊接非晶合金

3.1 技术简介

通过激光增材制造可成形大尺寸非晶合金，除此之外，激光焊接也是一种获得大尺寸非晶合金的有效方法。激光焊接是利用高能量激光束使两块材料表面熔化冷却后呈冶金结合连接在一起，这种方法在金属连接中得到了广泛的应用。为了实现非晶合金的大尺寸和复杂几何形状加工，激光焊接技术也逐渐被引入到块体非晶合金材料成形中，与爆炸焊、搅拌摩擦焊相比，激光焊接具有熔深可调，焊接速度快、热影响区小，连接精密等优点^[11, 28-29]，由于金属液体在过冷液相区容易形成晶体，即使是一些非晶形成能力强的合金体系，最小的结晶时间也只有几十毫秒，因此激光焊接在非晶合金领域的应用仍然是一个巨大的挑战，因为它不仅仅只是将非晶部件连接在一起，还需要保证焊接接头是否焊透、机械性能优异以及避免焊接过程结晶的发生来获得理想质量的焊接接头。而影响焊接质量的因素主要有加热、冷却速率与晶化温度滞留时间，这些影响因素又与激光工艺参数息息相关，最终通过调控激光工艺参数可获得非晶态、性能优异的焊接接头。

3.2 研究现状

2006年，李波等^[30]首次使用激光焊接方法，成功地焊接了两块 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 块体非晶合金，通过改变扫描速度研究其对焊接接头内的焊接熔化区（焊缝区）和热影响区结晶行为的影响，XRD 测试结果如图 4 所示，结果表明：通过较高的焊接速度导致的高冷却速率足以抑制结晶，而在扫描速度较慢的加工过程中有结晶现象发生，最优参数下，熔化区及热影响区未见明显裂纹缺陷且保持非晶态特征；此外，在热影响区中，结晶取决于温度升高至材料晶化温度时滞留的时间长短，而熔化区中的结晶取决于从熔体温度到玻璃转变温度的冷却速率，通过限制接头温度在晶化温度以上滞留的时间长短与控制冷却速率超过非晶合金的临界冷却速率就可以避免接头晶化。与李波等研究类似，Wang 等^[31]采用激光焊接工艺成功地将 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ 块体非晶合金板焊接在一起，在适宜的焊接速度下，焊接过程中无缺陷、

无结晶出现，接头的抗拉强度与基体差别很小；当冷却速率大于 780 k/s 时，可保留焊接熔化区的非晶结构；此外，焊接速度对接头内熔化区和热影响区的微观组织有显著影响，更快的扫描速度使接头温度急剧下降至晶化温度以下，能有效抑制结晶，而较慢的扫描速度导致材料在长时间内受到较大温度梯度的影响，使结晶变得明显。在此研究基础上，Wang 等^[32]还发现 $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ 块体非晶合金在热影响区内的加热速度远大于该材料的临界加热速度，热影响区是否产生晶化与加热过程无关，而是取决于冷却过程，冷却阶段包括第一阶段的高温快速冷却与第二阶段的低温缓慢冷却，高温快冷阶段作用时间短，增大温度梯度，有效制止结晶。由于非晶合金的热稳定性差，在低温缓慢冷却阶段，非晶合金温度在晶化温度上滞留的时间较长，便容易产生晶化。然而这些研究中只研究了扫描速度，并没有处理其他潜在参数影响，如激光功率、脉冲持续时间或能量的变化。马焰议等^[33]研究了激光功率和焊接速度对焊接两块锆基非晶合金的接头处微观组织和质量的影响，结果发现：由于熔化区（焊缝区）加热与冷却速率最快，熔体在凝固前就已过冷到玻璃转变温度附近，限制了形核与长大，从而保持非晶态，而热影响区受热循环影响，其在晶化温度滞留时间长，降低了冷却速率，容易产生晶化现象。在保证激光能量使接头完全焊透的基础上，适当减小激光功率和提高焊接速度，能够有效控制发生在接头热影响区的晶化行为；此外，焊接熔化区基本保持了非晶态结构，也有少量纳米晶形成，提升了熔化区材料的力学性能。Kim 等^[34]使用 Nd:YAG 激光系统焊接了铜基块体非晶合金，进一步了解了焊接过程中非晶结构受激光工艺参数变化的影响。研究结果表明：脉冲能量越高和脉冲持续时间越长，非晶合金越容易结晶。这是由于铜在高脉冲能量下的前主导汽化作用，导致焊缝的冷却速率降低，化学成分严重偏析。

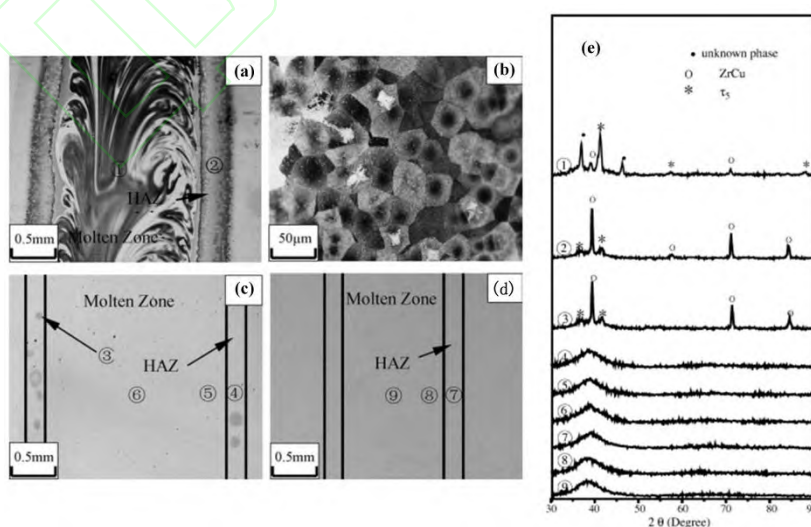


图4 焊接锆基非晶合金在不同扫描速度下的宏观二维图与结构特征。

(a, b) 2 min^{-1} ; (c) 4 min^{-1} ; (d) 8 min^{-1} ; (e)是(a-d)各数字对应区域的XRD图^[30]

Fig. 4 The macroscopic planar views and structural characteristics of the welded Zr-based amorphous alloy at

different scanning speeds. (a, b) 2 m min^{-1} ; (c) 4 m min^{-1} ; (d) 8 m min^{-1} ; (e) is the XRD patterns of the corresponding region of (a-d)^[30]

激光工艺参数对焊接接头的结晶行为以及质量产生显著影响,通过在焊接前对非晶合金进行热处理或者焊接过程中降低焊接初始温度能有效降低甚至是避免热影响区内的结晶行为。Chen 等^[35]研究不同的热处理方式和焊接参数对激光焊接 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的影响,研究发现:所选激光功率对焊接质量影响较小,接头均被焊透,但激光扫描速度较高时更容易保持非晶态;在相同的焊接条件下,当退火温度稍高于玻璃转变温度时,可以显著提高焊缝质量和焊缝结合强度,这是由于退火处理会引起原子的结构弛豫和重排,导致纳米结晶,提高了焊接接头的焊接质量和力学性能。Wang 等^[36]利用激光焊接技术连接了两块 $(\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{9}\text{Al}_8)\text{Si}_{0.5}$ 块体非晶合金,研究不同初始焊接温度和焊接参数对块体非晶合金结晶行为的影响,结果显示:附加液体冷却装置给与焊接合适的加工温度环境,热影响区的结晶行为似乎可以避免,初始焊接温度大于 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,热影响区内主要有结晶相 Zr_2Cu 出现,当初始焊接温度小于或等于 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,热影响区没有发生晶化;此外,较低的焊接能量输入和较低的初始焊接温度导致焊缝中结晶沉淀物的含量较低,使得焊缝具有良好的非晶形成能力。

3.3 技术应用及其发展趋势

激光焊接技术广泛应用在扩大非晶合金尺寸的领域,且保证焊接处的非晶特性不受损害。王刚等^[37]成功焊接了长宽高分别为 50 mm 、 30 mm 、 3 mm 的钛基块体非晶合金板,焊接接头中无缺陷、无结晶,完好接头的抗拉强度为 1650 MPa ,为母材的 93% ,且熔化区和热影响区硬度普遍高于母材的硬度。Terajima 等^[38]成功焊接了两块直径为 3 mm 高为 75 mm 的圆柱构件,焊接接头无晶化,压缩强度达到 690 MPa ,几乎与母材一致。然而目前有关激光焊接非晶合金技术的实际应用方面鲜有报道,但其优异的特性在焊接电子设备、航空航天等领域将会起到重要的作用,如:锆基非晶合金对电子辐射有良好的屏蔽性,通过焊接锆基非晶机壳既能提升电子设备的机械性能,还可以增强其接收信号的能力;将具有优异器械性能的非晶合金用于航天器,通过焊接手段实现各种框架结构的拼接,强化其机械性能的同时降低自身重量,减少航天燃料的消耗。

激光焊接非晶合金的不足之处主要是焊接接头内热影响区在第二冷却阶段的冷却速率慢,在晶化温度上滞留的时间长,从而产生晶化,影响接头的性能,这需要调控激光工艺参数以及其他工艺优化来避免热影响区晶化,提高接头性能。然而利用试验测试和误差来调控激光工艺参数在工程应用中会导致成本高昂,可结合焊接过程中温度场仿真,通过温度场分

布以及热循环曲线，并与非晶合金的 TTT 曲线（温度随时间转变曲线）对比，若加热与冷却过程的热循环曲线均不与 TTT 曲线相交（即在晶化温度上停留的时间足够短），便能预测激光焊接过程中并没有发生结晶，以此推断出合适的加工参数，但是考虑到气化、等离子效应以及材料的化学成分变化，精确的模拟温度场还是一个巨大的挑战，如何开发出一个完整的激光焊接的温度场在今后的研究中尤为重要。此外，脉冲激光在高温下缩短了相互作用时间，降低了结晶风险，在激光焊接非晶合金领域具有更好的发展前景。

4 激光表面非晶化

4.1 技术简介

目前工业上普遍应用金属材料，通过在金属材料表面成形一层非晶层，使金属表层具备非晶合金的优异性能，这种方法更具有实用价值，与激光增材制造、激光焊接非晶合金相比，工艺更为简单，制造周期更短。激光表面非晶化技术（也称激光上釉处理）是利用高能量激光在极短时间内停留在材料表面，使材料表层发生超高速加热、熔化和蒸发，随后表层迅速凝固，当冷却速率达到 10^6 k/s 时，使材料表面从晶态转换成非晶态的技术。激光表面非晶化技术具有操作简单、制造成本低、周期短等特点。非晶层形成的关键在于合金体系的非晶形成能力和外界冷却速率，此外，还需考虑到激光工艺参数以及加工环境的影响。

4.2 研究现状

早在 1969 年，Jones^[39] 最先使用脉冲激光在 Al-Fe 合金表面进行非晶化，表层有非晶相出现，随后引起了国内外学者对激光非晶化的广泛关注。Cui 等^[40] 采用不同激光功率密度的 Nd:YAG 脉冲激光对奥氏体不锈钢进行了处理，结果发现：保持激光扫描速度 2 mm/s 不变，当功率密度为 1.02×10^9 W/m² 时，形成了晶粒尺寸为 4-10 nm 的纳米晶薄膜，在局部区域发现了非晶结构，表面非晶相的形成是由于较高的冷却速率；当激光功率密度增加到 1.45×10^9 W/m² 时，形成晶粒尺寸为 50-100 nm 的纳米晶，纳米晶的形成是由于非晶相的再结晶和较高的冷却速率。Mojaver 等^[41] 研究了脉冲 Nd:YAG 激光以不同扫描速度表面非晶化处理铸态 Fe₄₉Cr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb₃ 合金可能性，发现提高激光扫描速度可以提高熔体的冷却速度和成分均匀性，可获得非晶结构，但获得的非晶含量很低；通过合理的增加激光功率以提供足够的热输入和熔化比是必要的，但扫描速度和功率的增加会使激光处理区域产生裂纹，必须严格控制激光变量，这有助于铸态合金表面形成良好的非晶相。

葛亚琼^[42]采用 CO₂激光器对 AZ31B 镁合金进行表层多通道非晶化,冷却介质分别为氩气、液氮。结果表明:两种冷却环境均能显著提高表层的表面性能,特别是以液氮作为冷却环境时,表层成形较好,且没有明显的热影响区,表层由纳米晶和非晶结构组成,与原始镁合金相比,显微硬度与耐腐蚀性能显著上升。Yang 等^[43]发现在激光表面非晶化过程中,当第二束激光与第一束激光非晶化层部分重叠时,由于热的影响,重叠区会发生再结晶。然而,当加热和冷却的速率足够大时,重叠区域可以在不发生再结晶的情况下承受热量的影响,通过计算 FeCrPC 和 CoNiSiB 合金的临界激光非晶化扫描速度,并进行了多道叠加实验,获得约 20×20 mm²的多通道非晶层,XRD 结果证实激光非晶化的整个区域是非晶的。

4.3 技术应用及其发展趋势

利用激光在试样表面产生非晶态是非晶合金器件制造方法的一大进步,通过这种方法可以使廉价、性能差的金属获得良好的表面性能,主要应用于材料表面防护领域,以提高材料的耐磨、耐腐蚀性,延长金属材料的使用寿命,例如:通过在发动机的涡轮盘表面进行激光非晶化处理,相对减少涡轮盘的重量,节省了制造成本且提升了涡轮盘本身的使用性能;通过在纺纱机钢令跑道表面用激光非晶化处理后,显著提高钢令跑道表面的硬度以及耐磨性,延长钢令使用寿命,降低纺纱断头率,经济效益显著;通过在汽车凸轮轴表面经激光非晶化处理后,强度和耐磨蚀性均明显提高^[44];此外,在电子、电磁材料表面经激光非晶化处理后还可用于测量仪表器件。

由于激光非晶化技术的本质是利用激光快速扫描基底,故获得的非晶层厚度一般只有几十个微米左右,且非晶层性能对基底的材料成分和性能的依赖性很大。由于熔体易非均匀形核,导致激光表面非晶层的非晶含量比较低,虽然通过调控工艺参数和多通道搭接可获得大面积的质量较好的非晶层,但其固有缺陷阻碍表面非晶化的技术进一步的应用,而激光熔覆非晶涂层技术正好弥补了激光表面非晶化技术所不具备的厚度可调、非晶层材料多选择的缺陷,逐渐成为重点研究方向。

5 激光熔覆非晶涂层

5.1 技术简介

激光熔覆是利用高能量激光作为热源将堆积在金属基体表面的粉末熔化再快速凝固,成形出与基体呈良好冶金结合的涂层,进而导致表层组织和性能发生变化。使用激光熔覆非晶涂层,利用非晶合金的优异性能来改善金属构件的表面耐磨耐腐蚀等性能,成为一种新的制

造方法。根据送粉方式可分为预置粉末（最为常用）和同步送粉（较少使用，产生退火效应易使非晶层晶化），熔覆粉末可选择高 GFA 合金体系粉末或者非晶合金粉末。虽然使用传统的热喷涂技术可获得非晶含量较高，耐腐蚀性能优秀的涂层，但涂层内部会有孔隙和氧化物的存在^[45]。与之相比，激光熔覆非晶涂层工艺具有冷却速率快(10^5-10^6 K/S)，易形成非晶结构、涂层易与基体结合、加工时间短、操作灵活、裂纹孔洞少、热影响区小、精度高等优点^[10]。要用激光熔覆技术制备出性能优异的非晶涂层，需要考虑多种因素，如熔覆粉末的非晶形成能力，合金化元素的调整，激光工艺参数的调控，以及涂层的非晶结构在整个厚度范围内是否都能够保留。

5.2 研究现状

1987 年，Yoshioka 等^[46]首次利用激光熔覆技术在低碳钢表面制备出耐腐蚀性极强的镍基非晶合金，通过调控待熔覆层合金粉末的元素成分，测试其非晶形成能力，发现合金粉末成分为 Cr14-17%，P19-20%，B2-5%，其余为 Ni，非晶形成能力最佳。Zhang 等^[47]通过添加不同的 Si 含量激光熔覆制备 3 种 Fe-Ni-Si-B-Nb 非晶涂层，发现硅的含量影响非晶相的含量，硅含量过高或过低都会导致涂层表面出现额外的相，当 Si 原子比为 18% 时，获得的非晶涂层非晶含量最大为 51%。黄开金等^[48]在待熔覆 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金粉末中添加了 TiC 粉末，发现 TiC 粉末熔化时吸收了部分熔池中用于熔化基体的热量，降低了基体对涂层稀释作用，增强了非晶形成能力。

由于熔池流动及基体稀释作用的影响，导致非晶涂层成分与原始设计成分发生偏离，故块体非晶合金的成分设计理论并不完全适合非晶涂层，通过合金元素成分设计和添加增强相可提高熔覆层的非晶形成能力。此外，激光参数对非晶涂层的制备和性能影响甚大，李刚等^[49]采用不同的激光功率对 45 钢基体表面预置 $Ni_{42}Zr_{30}Ta_{28}$ 合金粉末进行制备镍基非晶涂层，研究熔覆工艺对非晶涂层的微观组织结构及其性能的影响，研究发现：主要受基体晶粒的外延生长影响，涂层组织以非晶相、金属化合物相形式共存；当功率较小时，待熔覆粉末未能全部融化，熔池内的合金成分不能够及时均匀化，涂层中非晶含量较少；当激光功率过大时，高能量使熔池过热，导致基体的过多溶解，使得基体对涂层的稀释率增大，涂层成分与原始设计成分偏离，降低了非晶形成能力；随着激光功率的增加，涂层的硬度与相对耐磨性均表现出先增大后减小的现象。鲁青龙等^[50]分析了扫描速度对在 304 不锈钢表面熔覆 Fe-Cr-Si-P 非晶涂层中非晶含量的影响，发现扫描速度较小时，冷却速率也比较小，非晶形成能力弱；随着扫描速度的增加，外延生长层的厚度随之减少，这是由于熔池的温度梯度变大，导致冷却速

率骤然增大,有利于非晶相的形成;但扫描速度过大时,熔池冷却速度过大且存在时间减少,不利于合金成分均匀化,促进了不均匀形核,非晶含量发生下降。熔体与晶体之间的自由能差为晶体成核提供了驱动力,当熔点到玻璃转变温度之间的冷却速率很高时,熔体会迅速过冷到非晶态,可见不同热输入下的冷却速率是影响涂层非晶相的一个重要影响因素, Li^[51]等采用有限元方法模拟了温度场分布和热循环曲线,用来了解镍基非晶涂层中非晶相的形成机理。研究表明:热输入的减少会导致较低的高温停留时间和较高的熔池冷却速率。因此,在激光熔覆过程中,低热输入的高冷却速率可以被认为是形成非晶相的必要条件。除此之外,光斑直径也是影响非晶涂层质量与性能的又一因素,但目前研究甚少。Gao 等^[52]研究了不同光斑形状对在镁合金表面激光熔覆 Cu 基非晶复合涂层的影响,结果表明:矩形光斑内能量密度分布比较均匀,激光功率密度较低,不利于形成非晶相;圆形光斑内能量密度集中分布,激光功率密度较高,有利于非晶相的形成。

Ghang 等^[53]利用激光熔覆技术成功在 304 不锈钢表面制备出 1.6 mm 厚的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 多层非晶合金涂层,研究发现:随着非晶合金涂层厚度的增加,合金的非晶化率增大,在底层,较大的温度梯度是形成非晶相的一个不利条件,主要是由于基体的稀释,引入了一些金属元素,导致了较低的非晶化率;随着层数的增加,温度梯度和稀释效应减小,层数越高,非晶化率越高,这是由于激光熔覆过程中热循环的不同,沉积层中存在着非晶相和晶相共存的现象;针对腐蚀性能测试,第七层的非晶化率较高,具有更好的耐腐蚀性能,如图 5 所示。

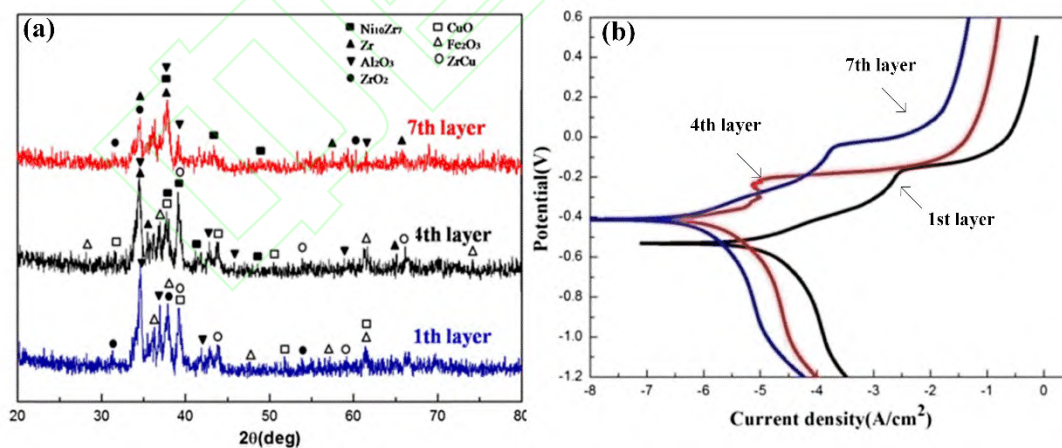


图5 第7层、第4层和第1层的结构特征与耐腐蚀性测试。(a)XRD图;(b)动电位极化曲线^[53]

Fig.5 Structural characteristics and corrosion resistance tests of the seventh layer, fourth layer, and first layer. (a)XRD patterns; (b) Potentiodynamic polarization curves^[53]

5.3 技术应用及其发展趋势

通过激光熔覆技术在普通金属材料上熔覆非晶涂层,能够显著提高普通材料的表面硬度以及耐磨、耐腐蚀性,已经广泛应用于石油钻采工具表面防护(如耐磨带、扶正器等)、船舶防腐、高压球阀修复以及电力行业中的CFB水冷壁管的防护等。高亚丽等^[54]在镁合金表面熔覆 $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ 非晶涂层,涂层的腐蚀速率为原镁合金基底的1/26。Wang等^[55]通过在304不锈钢基体上熔覆了铁基非晶合金涂层,涂层的显微硬度是基体的4倍,且具有更低的摩擦系数和更好的耐腐蚀性。Hou等^[56]在3Cr13不锈钢表面熔覆了一层铁基非晶复合涂层,非晶相体积分数为52.8%,其熔覆层的最高硬度为基体硬度的6倍,且熔覆层的磨损体积损失仅为基体的四分之一左右。

30年来,激光熔覆非晶涂层技术经过不断的研究与探索,取得了一定的进展,并且在一些工业领域中已经出现小规模的应用。但是该技术在理论方面还是相当的薄弱,受熔体流动和外延生长层的影响,激光熔覆技术并不能获得纯非晶涂层,而是以非晶相与晶体相形式存在,且非晶相与晶体相的共存形式以及形成机理依然不清晰,在今后的研究中,还需要:①在合理的设计合金成分试验的基础上建立健全合金成分设计理论,多元体系的非晶合金涂层是促进激光熔覆非晶涂层在工业上快速发展的重中之重;②合理的控制激光工艺参数以及对涂层表面进行重熔处理;③结合仿真模拟,继续深入研究发生在激光熔覆非晶涂层中的快速凝固过程,如非晶相和亚稳相的形成规律以及相变和界面的行为^[57];④促进非晶涂层性能多样化,与激光烧蚀加工技术相结合,在非晶涂层表面进行微纳结构制造,增强表面疏水、防结冰等性能。

6 激光烧蚀加工非晶合金

6.1 技术简介

激光烧蚀加工是将高能量的激光聚焦到材料上,通过加热、熔化、汽化等作用,进行切割、打孔、刻槽等手段获得理想的结构形状,也可以在材料表面诱导出需要的纹理或图案,使得块体非晶合金以各种器件形式满足各种工作场合,发挥更广泛的应用。通过有效的烧蚀加工非晶合金,可以达到不损伤其微观组织、不改变其固有性能,在微机电系统、生物医学设备等的应用领域具有十分重要的意义。传统金刚石切割加工广泛用于软质金属表面的微/纳米结构的制造,但它不适合加工非晶合金,非晶合金的高硬度特性会加快刀具的磨损,加工表面也会产生氧化和结晶,从而破坏了非晶结构^[58]。利用过冷温度区(介于玻璃转变和结晶温度之间)的粘滞状态的特点,热塑性成型被报道在非晶合金上表面形成微/纳米结构,或

是用于微/纳米结构模具的制造，但可能还需要后处理来诱导表面纹理或图案，增加了经济成本，而且模具寿命有限，阻碍了其广泛的应用。此外，在热塑性成形过程中，结晶也可能发生，因为很难控制均匀的成形温度，特别是对于具有狭窄过冷温度区域的非晶合金^[59-60]，即使是微电火花加工非晶合金也会有结晶发生。虽然增材技术可以制造形状复杂的三维零件，但在制造有表面微结构的块体非晶合金时候会增加成本。用高能激光在非晶合金表面进行切割、打孔，或微米或纳米尺度上的烧蚀加工相对更为简单、精密、快速，在保留非晶合金的非晶结构的同时，产生一个干净的图形，这与激光器类型、激光工艺参数设置息息相关。

6.2 研究现状

2006年, Jia等^[61]使用飞秒激光对FeCuNbSiB非晶合金的表面进行了烧蚀加工,发现弱烧蚀区和强烧蚀区周围,材料表面均有波纹产生,损伤区域的非晶特性未发生改变,但烧蚀区有少量结晶形态出现。结果表明:飞秒激光烧蚀非晶合金过程中除了涉及到固体与蒸汽之间的转变,还有材料的结构转换。随后, Sano等^[62]首次研究了飞秒激光在 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体非晶合金表面的烧蚀深度与激光脉冲能量的关系。他们使用飞秒激光(波长800 nm,脉宽为100 fs,脉冲能量2-900 μJ)在空气中的金属抛光表面进行聚焦和辐照,结果表明:高于10 μJ 的能量值,结晶样品的材料去除率比原块体非晶合金的材料去除率低,这种差异是由于结晶样品中晶界的存在,导致热电子能量损失,故非晶合金的烧蚀深度更高。2012年, Lin等^[63]采用不同波长的两种脉冲纳秒激光对镁基块体非晶合金 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 表面进行了刻槽,研究不同波长和工艺对微加工表面的形貌与组织的影响,研究发现:使用355 nm紫外激光比使用1064 nm红外激光获得更高的微加工速率,这是由于Mg基非晶合金对前者有更好的吸收率;当使用低功率和高扫描速度时,可以实现镁基非晶合金的有效微加工。Williams等^[64]研究了纳秒激光与锆基块体非晶合金($Zr_{41.2}Be_{22.5}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}$)在脉宽15到140 ns的参数范围内以及在不同的激光脉冲能量值下的相互作用。结果发现:在较长的脉冲宽度下,材料的低导热系数和低熔化温度的结合导致更多的熔体喷射到烧蚀坑周围,烧蚀坑的深度随脉冲持续时间的增加而增加;在一定的脉冲能量值下,随着脉冲宽度的缩短,产生的环形山直径逐渐增大,脉冲宽度为25 ns或更短,峰值功率达到4000 W左右,就可以形成相对干净、较浅的烧蚀坑,如图6所示。

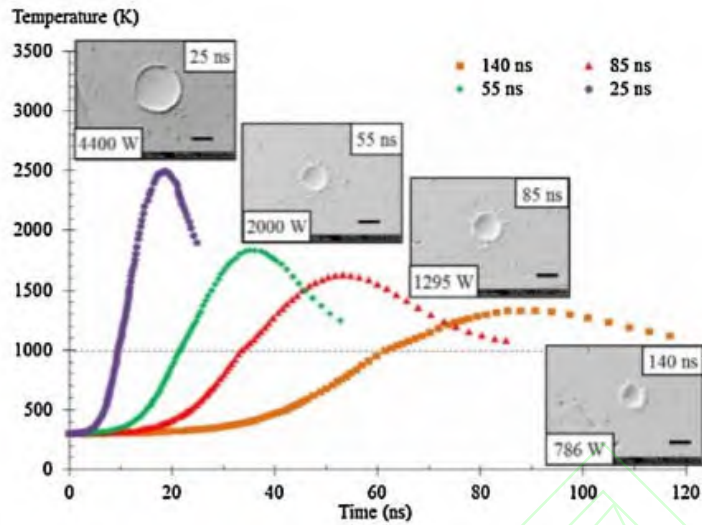


图6 锆基块体非晶合金基于不同脉冲持续时间的理论温度演化
以及对应脉冲的 SEM 图像^[64]

Fig.6 Theoretical temperature evolution in a Zr-based bulk amorphous alloys at
different pulse durations with corresponding SEM images^[64]

曹友朋等^[65]采用理论与模型相结合的方法模拟了不同飞秒脉冲激光能量密度对 CuZr 非晶合金烧蚀过程，结果表明：飞秒脉冲激光烧蚀加工非晶合金是通过机械破碎式蚀除、热机械蚀除、相爆炸这三种机制去除材料；此外，通过选取合适范围内的激光能量密度，可以不改变非晶材料的非晶特性，从而实现飞秒激光无晶化加工非晶合金。Wang 等^[66]通过飞秒激光在空气中对锆基非晶合金 ($Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$) 表面进行了钻孔和刻槽等微加工操作，研究了激光烧蚀及其相关损伤。研究发现：确定了单脉冲下材料的烧蚀阈值为 210 mJ/cm^2 ，选择合适的工艺参数，能够在烧蚀区周围加工出无结晶的微尺度孔道和沟槽；对于具有高加工表面质量和精度的非晶合金的微加工来说，可能存在氧化的影响是不可忽视的，为了避免氧化，飞秒激光微加工可以在脉冲能量较低的情况下进行，但这样会大大降低烧蚀效率，另一种避免氧化效应的方法是在惰性气体环境保护下或直接在真空条件下进行飞秒激光烧蚀。然而这些研究中并没有涉及到将激光烧蚀加工技术应用于微纳结构制造的问题。

Huang 等^[67]报道了利用纳秒激光在镁基非晶合金表面制造了多级微/纳米结构，该结构由两层组成，底层是微米级的激光脉冲轨迹，覆盖层是具有纳米级微结构的类棉花状的薄膜，所形成的表面微观结构显著增加了有效表面积，增加了非晶合金在生物医学工程中的应用潜力。此外，该研究还探讨了激光功率、扫描速度等激光辐照参数对表面微结构的影响，结果表明：当激光功率增大或扫描速度降低时，薄膜由棉花状纳米结构转变为颗粒状纳米结构，但通过 XRD 分析，激光辐照后的表面非晶态特征并未改变。Fornell 等^[68]用 YAG 激光在 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ 非晶合金表面以三种不同激光强度刻蚀出纹理状结构，研究组织、力学性能和

表面润湿性的变化，使用 NaCl 液滴在不同激光电流处理的非晶合金表面测量的接触角如图 7 所示。结果发现：与未加工非晶表面相比，当激光强度为 28.5A 时，合金表面保持非晶结构，力学性能提高，这是由于自由体积的湮没（由于结构弛豫）使原子间的键合更强，同时，弛豫也可能伴随着团簇的形成，这是高 Cu-Zr 结合能的结果，这也有助于降低自由表面能，接触角从 69° 变为 75°；激光强度为 29A 时，因为有部分结晶相（CuZr B2）出现，导致硬度下降，接触角为 69°；激光强度为 30A 时，表面全部晶化，此时接触角最小，为 58°。姚燕生等^[69]研究了飞秒激光加工锆基非晶合金后表面润湿性变化的原因，研究发现：经飞秒激光表面烧蚀加工后，非晶表面 ZrO₂ 钝化膜因吸收了高温带来的能量，激发的电子和空穴转移至 ZrO₂ 表面形成氧空位，从而吸附空气中的水，随后被表面极性分子解离生成羟基。由于钛与羟基之间生成的化学键具有稳定亲水性，受表面化学成分改变与表面粗糙形貌的综合影响，使得加工后的锆基块体非晶合金表面亲水性较未加工之前有了明显提高。但在密封一段时间后，样品表面微观结构及氧化物吸附了空气中的疏水污染物，非极性基团不断积累，使得接触角逐渐增大。

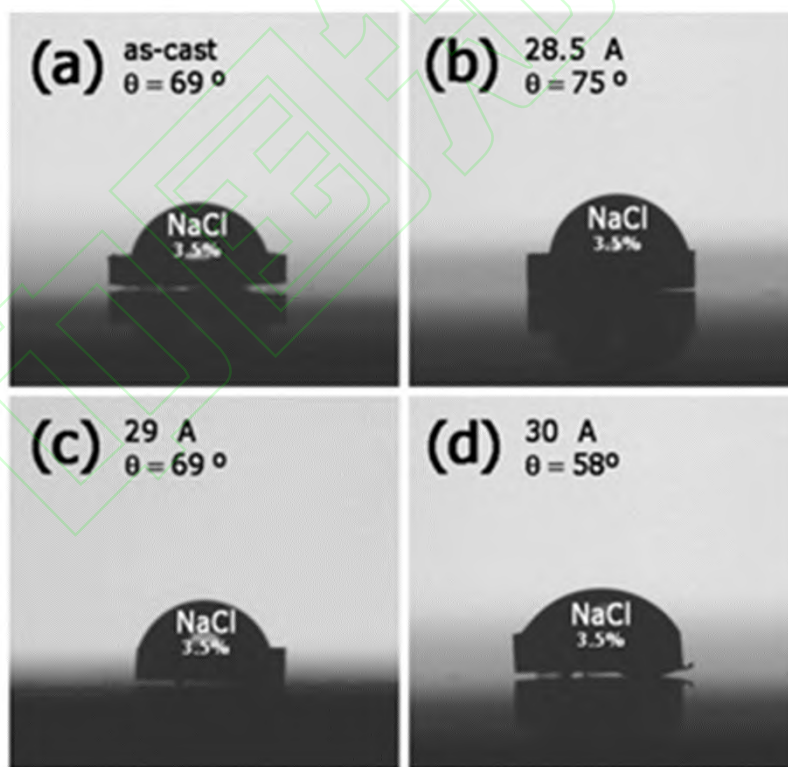


图 7 不同激光强度处理后的表面润湿性比较。(a) 未加工；(b) 28.5A；(c) 29A；(d) 30A^[68]

Fig.7 The comparison of surface wettability with different laser intensity treatments.

(a) unprocessed; (b) 28.5A; (c) 29A; (d) 30A^[68]

6.3 技术应用及其发展趋势

非晶合金激光烧蚀加工,在光学领域、精密仪器生产领域、仿生技术领域、医学领域具有更大的发展潜力。例如:通过飞秒激光在非晶合金表面制造光栅结构,展现出多方位绚丽多彩的颜色变化,可作非晶合金防伪标签;通过激光加工非晶合金,可实现精密复杂形状的加工,同时能够避免普通切割设备刀头的损坏,降低成本;通过激光在非晶合金表面烧蚀加工一些周期性微纳米结构或图案,达到增强非晶合金的疏水性能的效果以及提高医疗植入物的表面抗菌性与生物相容性^[70-71]。

连续脉冲以及长脉冲(10皮秒以上)激光加工过程中出现的热效应与热应力现象会使块体非晶合金结晶,但可以使用超短脉冲激光加工非晶合金,其热效应近乎可以忽略,通过研究加工非晶材料的烧蚀阈值,改变激光能量密度来研究材料的温度演化图,保证冷却速率高于使材料非晶原子结构维持无序化状态所需的冷却速率,从而实现非晶材料的无晶化加工。由于各体系非晶合金的性能也各不相同,随着块体非晶合金体系的进一步扩大,因此有必要在结合计算机仿真的基础上,大力推进高能激光对各种块体非晶合金烧蚀机制的研究,完善理论,从而实现高效无晶化加工以及微纳结构制造,并将它们服役于更多的领域之中。

7 总结与展望

本文主要介绍了5种非晶合金激光制造技术,综述了其国内外研究现状,分析了其在有关领域中的应用情况与发展潜力。

针对激光成形大尺寸非晶合金方面,激光增材制造和激光焊接技术展现出良好的发展前景。采用SLM技术可实现无尺寸限制的制备块体非晶合金,成形复杂的精密纯非晶器件结构,通过改变工艺参数来提高熔池内加热与冷却的速率,但参数选择没有普遍规律,且更深层次的晶化等机理性研究较少,有待进一步深入研究;激光焊接技术在不改变非晶特性的前提下将小尺寸的非晶合金拼接到一起,形成大尺寸非晶合金,工艺简单,生产效率高,具有很高的应用价值,但热影响区在低温缓慢冷却阶段容易结晶,还需要结合仿真与理论分析,通过预测是否结晶从而获得无晶化焊接的工艺参数。激光非晶化、激光熔覆非晶涂层技术是针对不同程度耐腐蚀、耐磨损等极端条件要求下的表面强化方法,操作简单,应用场合非常广泛。通过激光表面非晶化技术获得的非晶层很薄,且非晶层性能对基底的材料成分和性能的依赖性很大,而激光熔覆非晶涂层正好弥补了激光表面非晶化的固有缺陷,但受基体外延层的生长和熔体的不均匀流动的影响,很难获得纯非晶涂层,而且涂层中非晶相与晶体相的共存形式和形成机理还很不清晰,晶体相与非晶相对涂层性能的协同作用仍然需要去深究。通过激

光烧蚀加工非晶合金，尤其是飞秒激光加工具有热影响区极小、烧蚀阈值精确等优势，可实现非晶合金高精密、无晶化加工，但激光工艺参数对不同体系块体非晶合金的高效加工和表面微纳结构制造的作用规律还有待深入研究。总而言之，目前对于非晶合金激光制造技术的重要科学理论问题大多数还不清晰，众多学者主要是从工艺探索方面改善非晶合金成形、加工的质量，从而将非晶合金的优异性能应用在相关技术领域。

随着高端装备制造和精密器件的发展需求和具有特殊性能的非晶态合金体系的发展，各体系非晶合金材料激光制造技术研究与应用将被推向新的高度，所以针对各体系非晶合金的成形与加工，不仅仅是通过不断的工艺测试获得最优构件，更是需要深入到各体系非晶合金制造过程中的关键性机理研究，结合仿真与理论分析，获得最优加工参数。通过激光增材制造与激光焊接可实现大尺寸非晶合金的成形，满足高性能、大尺寸非晶器件应用场合。但在目前大多数工业应用中，使用整块大尺寸非晶合金将导致制造成本增高，通过激光表面非晶化和熔覆技术在普通金属材料表面获得非晶层，使非晶合金的优异性能嫁接在普通金属材料表面，这样不仅能够降低制造成本，还能提高金属材料的表面性能。而激光烧蚀加工技术可以改变块体非晶合金的形状，使得非晶合金以多种器件形式应用于各种领域与场合，尤其在精密仪器与机械方面有广阔的应用前景。非晶合金材料激光制造技术在航空航天、精密仪器生产、生物医学等重要领域具有巨大的发展潜力，但目前涉及这些领域的技术应用仍处于起步阶段，急待进行进一步深入研究。

参考文献

- [1] Wang W H. The nature and properties of amorphous matter[J]. *Advances in Physics*, 2013, 33(5): 177-351.
汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. *物理学进展*, 2013, 33(5): 177-351.
- [2] Klements W, Willens R H, Duwez P. Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys[J]. *Nature*, 1960, 187: 869-870.
- [3] Chen H S. The Glass Transition Temperature in Glassy Alloys: Effects of Atomic Sizes and the Heats of Mixing[J]. *Acta Materialia*, 1974, 22(1): 897-900.
- [4] Takeuchi A, Inoue A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 304-306: 446-451.
- [5] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(1): 279-306.
- [6] Inoue A, Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(6): 2243-2267.
- [7] Ding H P, Gong P, Yao K F, *et al.* Research progress on forming technology of amorphous alloy parts[J]. *Material Review*, 2020, 34(03): 139-147.

- 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, 34(03): 139-147.
- [8] Zhang L, Huang H. Micro machining of bulk metallic glasses: a review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 100(1-4): 637-661.
- [9] Lu X Y, Du Y L, Liao W H. Research progress of 3D printing block amorphous alloy[J]. Hot Working Process, 2018, 47(04): 26-29.
卢晓阳, 杜宇雷, 廖文和. 3D 打印块体非晶合金研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(04): 26-29.
- [10] Jiang Z P, Chen X M, Zhao J, *et al.* Research progress and prospect of preparing amorphous coatings by laser cladding technology[J]. Material Review, 2019, 33(S1): 191-194.
姜志鹏, 陈小明, 赵坚等. 激光熔覆技术制备非晶涂层的研究进展与展望[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 191-194.
- [11] Chen H Z, Deng Y B, Huang J K, *et al.* Research status of amorphous alloy welding technology[J]. Hot Working Process, 2019, 48(21): 5-9.
陈会子, 邓杨波, 黄健康, 等. 非晶合金焊接技术研究现状[J]. 热加工工艺, 2019, 48(21): 5-9.
- [12] Lu Y, Huang Y, Wu J, *et al.* Graded structure of laser direct manufacturing bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2018, 103: 67-71.
- [13] Lu Y, Huang Y, Wu J. Laser additive manufacturing of structural-graded bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 506-510.
- [14] Pauly S, Löber L, Petters R, *et al.* Processing metallic glasses by selective laser melting[J]. Materials Today, 2013, 16(1-2): 37-41.
- [15] Jung H Y, Choi S J, Prashanth K G, *et al.* Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study[J]. Materials & Design, 2015, 86:703-708.
- [16] Li X P, Kang C W, Huang H, *et al.* Selective laser melting of an $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_{4.5}\text{Co}_2\text{La}_{1.5}$ metallic glass: Processing, microstructure evolution and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 606: 370-379.
- [17] Li X P, Roberts M P, O'Keeffe S, *et al.* Selective laser melting of Zr-based bulk metallic glasses: Processing, microstructure and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2016, 112: 217-226.
- [18] Pauly S, Schricker C, Scudino S, *et al.* Processing a glass-forming Zr-based alloy by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2017, 135: 133-141.
- [19] Ouyang D, Li N, Xing W, *et al.* 3D printing of crack-free high strength Zr-based bulk metallic glass composite by selective laser melting[J]. Intermetallics, 2017, 90: 128-134.
- [20] Guo S, Wang M, Zhao Z, *et al.* Molecular dynamics simulation on the micro-structural evolution in heat-affected zone during the preparation of bulk metallic glasses with selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 697: 443-449.
- [21] Guo S, Wang M, Lin X, *et al.* Research on the crystallization behavior occurred in the process of preparing bulk metallic glass with selective laser melting[J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 066582.
- [22] Yao J H, Liu K Y, Ye Z T, *et al.* Amorphization Behavior of Laser Remelted $\text{Ti}_{47}\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1\text{Ag}_2$ Alloys[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(08): 0802006.

- 姚建华, 刘克元, 叶正挺, 等. $\text{Ti}_{47}\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1\text{Ag}_2$ 合金激光重熔非晶化行为[J]. 中国激光, 2018, 45(08): 0802006.
- [23] Li Y C, Zhang C, Xing W, *et al.* Design of Fe-based bulk metallic glasses with improved wear resistance[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(49): 43144-43155.
- [24] Deng L, Wang S, Wang P, *et al.* Selective laser melting of a Ti-based bulk metallic glass[J]. Materials Letters, 2018, 212: 346-349.
- [25] Zhang C, Li X, Liu S Q, *et al.* 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses and components for potential biomedical applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 963-973.
- [26] Sun H, Flores K M. Microstructural analysis of a laser-processed Zr-based bulk metallic glass[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41(7): 1752-1757.
- [27] Jung H Y, Choi S J, Prashanth K G, *et al.* Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study [J]. Materials and Design. 2015, 86: 703-708.
- [28] Liu K X, Liu W D, Wang J T, *et al.* Atomic-scale bonding of bulk metallic to crystalline aluminum [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(8): 081918.
- [29] Shoji T, Kawamura Y, Ohno Y. Friction welding of bulk metallic glasses to different ones[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375: 394-398.
- [30] Li B, Li Z Y, Xiong J G, *et al.* Laser welding of $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{48}\text{Al}_7$ bulk glassy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 413(1-2): 118-121.
- [31] Wang G, Huang Y J, Shagiev M, *et al.* Laser welding of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_3\text{Cu}_{12}\text{Be}_{20}$ bulk metallic glass[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 541: 33-37.
- [32] Wang G, Huang Y J, Shen J, *et al.* Laser welding behavior and temperature field simulation of TiZrNiCuBe block amorphous alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(11): 2713-2718.
王刚, 黄永江, 沈军, 等. TiZrNiCuBe 块体非晶合金激光焊接行为及温度场数值模拟研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(11): 2713-2718.
- [33] Ma Y Y, Wang H Y, Zhang Y P, *et al.* $\text{Zr}_{67.8}\text{Cu}_{24.7}\text{Al}_{3.43}\text{Ni}_{4.07}$ amorphous alloy laser welding crystallization control and microstructure analysis[J]. Journal of Welding, 2019, 40(12): 138-142+167.
马焰议, 王海燕, 张宇鹏, 等. $\text{Zr}_{67.8}\text{Cu}_{24.7}\text{Al}_{3.43}\text{Ni}_{4.07}$ 非晶合金激光焊接晶化控制及组织性能分析[J]. 焊接学报, 2019, 40(12): 138-142+167.
- [34] Kim J, Lee D, Shin S, *et al.* Phase evolution in $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ bulk metallic glass Nd: YAG laser weld[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 434(1-2): 194-201.
- [35] Chen B, Shi T L, Li M, *et al.* Laser welding of annealed $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2014, 46: 111-117.
- [36] Wang H S, Chiou M S, Chen H G, *et al.* The effects of initial welding temperature and welding parameters on the crystallization behaviors of laser spot welded Zr-based bulk metallic glass[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1-2): 547-552.
- [37] WANG G. Special welding behavior of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_3\text{Cu}_{12}\text{Be}_{20}$ block amorphous alloy[D]. Harbin Institute of Technology, 2012.
王刚. $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_3\text{Cu}_{12}\text{Be}_{20}$ 块体非晶合金的特种焊接行为[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
- [38] Terajima T, Kimura H, Inoue A. Butt Welding of Mg-Cu-Gd Bulk Metallic Glass using a High-Brightness Fiber Laser[J]. Transaction of JWRI, 2010, 39(1): 61-64.

- [39] Jones H. Observations on a structural transition in aluminium alloys hardened by rapid solidification[J]. *Material Science & Engineering*, 1969, 5(1): 1-18.
- [40] Cui C, Hu J, Liu Y, *et al.* Formation of nano-crystalline and amorphous phases on the surface of stainless steel by Nd:YAG pulsed laser irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(21): 6779-6782.
- [41] Mojaver R, Mojtahedi F, Shahverdi H R, *et al.* Study on feasibility of producing an amorphous surface layer of $Fe_{49}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_3$ by pulsed Nd:YAG laser surface melting[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 176-183.
- [42] Ge Y Q. Study on surface modification of magnesium alloys by laser under rapid cooling[D]. Taiyuan University of Technology, 2014.
葛亚琼. 快速冷却下镁合金激光表面改性行为研究[D]. 太原理工大学, 2014.
- [43] Yang Y, Song Y, Wu W, *et al.* Multi-pass overlapping laser glazing of FeCrPC and CoNiSiB alloys[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 323(1-2): 199-202.
- [44] Yao S S, Li G Y, Hu W B, *et al.* Surface science and technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.
姚寿山, 李戈扬, 胡文彬, 等. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [45] Wang J Q. Thermal spraying amorphous metallic coatings: corrosion and mechanical properties study[C]. // Thermal spraying professional committee of China surface engineering association. Proceedings of the 20th international thermal spraying seminar and the 21st national thermal spraying annual conference. Thermal spraying professional committee of China surface engineering association: thermal spraying professional committee of China surface engineering association, 2017: 16-28.
王建强. 热喷涂非晶金属涂层: 腐蚀与力学性能研究[C]. 中国表面工程协会热喷涂专业委员会. 第二十届国际热喷涂研讨会暨第二十一届全国热喷涂年会论文集. 中国表面工程协会热喷涂专业委员会: 中国表面工程协会热喷涂专业委员会, 2017: 16-28.
- [46] Yoshioka H, Asami K, Kawashima A, *et al.* Laser-processed corrosion-resistant amorphous Ni-Cr-P-B surface alloys on a mild steel[J]. *Corrosion Science*, 1987, 27(9): 981-995.
- [47] Zhang P L, Yan H, Yao C, *et al.* Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1229-1236.
- [48] Huang K J, Lin X, Chen C, *et al.* Microstructure and wear of laser cladding Zr-Cu-Ni-Al/TiC composite powder on AZ91D magnesium alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(4): 4054906.
黄开金, 林鑫, 陈池, 等. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Zr-Cu-Ni-Al/TiC 复合粉末的组织与磨损[J]. *中国激光*, 2007, 34(4): 4054906.
- [49] Li G, Hou J Y, Liu L, *et al.* Study on microstructure and properties of laser cladding Ni - based amorphous composite coating[J]. *Surface Technology*, 2010, 39(04): 15-17+24.
李刚, 侯俊英, 刘丽, 等. 激光熔覆 Ni 基非晶复合涂层组织结构及性能研究[J]. *表面技术*, 2010, 39(04): 15-17+24.
- [50] Lu Q L, Wang Y F, Li L, *et al.* Effect of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding iron-based amorphous composite coating[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(02): 0203007.
鲁青龙, 王彦芳, 栗荔, 等. 扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2013, 40(02): 0203007.

- [51] Li R, Chen Z, Gu J, *et al.* Effects of heat inputs on the structure of Ni-based amorphous composite coatings applied with laser cladding[J]. *Materiali in Tehnologije*, 2019, 53(4): 521-526.
- [52] Gao Y, Jie M, Zhang H. Influence of laser scanning speed on Cu-Zr-Al composite coatings on Mg alloys[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20(6): 568-573.
- [53] Chang Z, Wang W, Ge Y. Preparing $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ bulk metallic glasses based on point-line-face-body theory[J]. *Applied optics*, 2016, 55(14): 3787-3793.
- [54] Gao Y L, Wang C S, Xiong D S, *et al.* Effects of laser process parameters on the preparation of amorphous coatings for magnesium alloys[J]. *Journal of Heat Treatment of Materials*, 2009, 30(4): 147-150.
高亚丽, 王存山, 熊党生, 等. 激光工艺参数对镁合金非晶涂层制备的影响[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(4): 147-150.
- [55] Wang Y F, Lu Q L, Xiao L J, *et al.* Laser Cladding Fe-Cr-Si-P Amorphous Coatings on 304L Stainless[J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2014, 43(2): 274-277.
- [56] Hou X C, Du D, Wang K M, *et al.* Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-Mo-Co-C-B Amorphous Composite Coatings Synthesized by Laser Cladding[J]. *Metals*, 2018, 8(8): 622-635.
- [57] Chen M H, Zhu H M, Wang X L. Research progress on preparation of amorphous coatings on metal surface by laser cladding[J]. *Materials Engineering*, 2017, 45(01): 120-128.
陈明慧, 朱红梅, 王新林. 激光熔覆制备金属表面非晶涂层研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(01): 120-128.
- [58] Guo P, Lu Y, Ehmann K F, *et al.* Generation of hierarchical micro-structures for anisotropic wetting by elliptical vibration cutting[J]. *CIRP Annals Manufacturing Technology*, 2014, 63(1): 553-556.
- [59] Hu Z, Gorumlu S, Aksak B, *et al.* Patterning of metallic glasses using polymer templates[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 15-18.
- [60] He P, Li L, Wang F, *et al.* Bulk metallic glass mold for high volume fabrication of micro optics[J]. *Microsystem Technologies*, 2016, 22(3): 617-623.
- [61] Jia W, Peng Z, Wang Z, *et al.* The effect of femtosecond laser micromachining on the surface characteristics and subsurface microstructure of amorphous FeCuNbSiB alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(3): 1299-1303.
- [62] Sano T, Takahashi K, Hirose A, *et al.* Femtosecond laser ablation of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass[C]//Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 2007, 539: 1951-1954.
- [63] Lin H K, Lee C J, Hu T T, *et al.* Pulsed laser micromachining of Mg-Cu-Gd bulk metallic glass[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, 50(6): 883-886.
- [64] Williams E, Brousseau E B. Nanosecond laser processing of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ with single pulses[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 232: 34-42.
- [65] Cao Y P. The effect of energy density on femtosecond laser ablation of CuZr amorphous alloy and the mechanism of phase change free ablation[D]. University Of South China, 2017.
曹友朋. 能量密度对飞秒激光烧蚀 CuZr 非晶合金的影响及无相变烧蚀机理分析[D]. 南华大学, 2017.

- [66] Wang X L, Lu P, Dai N, *et al.* Morphology and oxidation of Zr-based amorphous alloy ablated by femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(2): 547-552.
- [67] Huang H, Jun N, Jiang M, *et al.* Nanosecond pulsed laser irradiation induced hierarchical micro/nanostructures on Zr-based metallic glass substrate[J]. *Materials & Design*, 2016, 109: 153-161.
- [68] Fornell J, Pellicer E, Garcia-Lecina E, *et al.* Structural and mechanical modifications induced on $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ metallic glass by surface laser treatments[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 188-93.
- [69] Huang H, Yan J. Surface patterning of Zr-based metallic glass by laser irradiation induced selective thermoplastic extrusion in nitrogen gas[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2017, 27(7): 075007.
- [70] Yao Y S, Ge Z S, Chen Q B, *et al.* Surface characteristics of medical Zr-based bulk metallic glass processed by femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111409.
姚燕生, 葛张森, 陈庆波, 等. 医用锆基非晶合金飞秒激光加工表面特性研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111409.
- [71] Du C, Wang C, Zhang T, *et al.* Reduced bacterial adhesion on zirconium-based bulk metallic glasses by femtosecond laser nanostructuring[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H Journal of Engineering in Medicine*, 2020, 234(4): 387-397.

网络首发:

标题: 非晶合金激光制造技术研究进展

作者: 姚燕生, 唐建平, 张亚超, 胡衍雷, 吴东

收稿日期: 2020-04-30

录用日期: 2020-07-09

DOI: 10.3788/cjl202148.0102002

引用格式:

姚燕生, 唐建平, 张亚超, 胡衍雷, 吴东. 非晶合金激光制造技术研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(01): 0102002.

网络首发文章内容与正式出版的有细微差别, 请以正式出版文件为准!

您感兴趣的其他相关论文:

基于粉末特性的选区激光熔化Ti6Al4V表面粗糙度研究

孙健峰 杨永强 杨洲

华南农业大学工程学院, 广东 广州 510642

中国激光, 2016, 43(7): 0702004

纯钨单层铺粉激光选区熔化/凝固行为

周鑫 刘伟

清华大学材料学院, 北京 100084

中国激光, 2016, 43(5): 0503006

CoCrMo合金激光选区熔化成型工艺及其性能研究

宋长辉 杨永强 王贇达 余家阔 麦淑珍

华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640

中国激光, 2014, 41(6): 0603001

5083铝合金光纤激光焊接工艺研究

孔晓芳 李飞 吴世凯 杨武雄 肖荣诗

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

中国激光, 2013, 40(s1): s103005