

文章编号: 0258-7025(2010)11-2931-06

合金的玻璃形成能力对激光重熔 Zr 基 非晶热影响区晶化的影响

刘伟伟¹ 林 鑫¹ 杨高林¹ 杨海欧¹ 黄卫东¹ 李金富²

(¹ 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)
² 上海交通大学材料学院, 上海 200240

摘要 通过脉冲激光重熔 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金和 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶合金, 分析了具有不同玻璃形成能力的非晶合金热影响区晶化行为的差异。结果表明, 玻璃形成能力稍差的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶合金比玻璃形成能力强的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金热影响区晶化严重。激光重熔 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶合金 4 次后, 热影响区仅有稀疏的球状晶粒析出; 而激光重熔 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶合金 1 次时, 热影响区布满球状晶粒, 激光重熔 4 次后, 晶化晶粒长大明显, 且在球状晶粒的内部呈现树枝状放射生长形态。激光重熔热影响区非晶合金的晶化行为与该合金的玻璃形成能力密切相关。玻璃形成能力越高, 越有利于保持热影响区的非晶状态。

关键词 激光技术; 非晶; 激光重熔; 热影响区; 晶化

中图分类号 O751; TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103711.2931

Influence of Glass Forming Ability of Alloy on Crystallization in Heat-Affected Zone by Laser Remelting Zr Based Bulk Metallic Glasses

Liu Weiwei¹ Lin Xin¹ Yang Gaolin¹ Yang Haiou¹ Huang Weidong¹ Li Jinfu²

(¹ State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwest Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)
² School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

Abstract Crystallization in the heat-affected zone with nominal composition of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ and $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$, which has different glass forming abilities, is investigated during pulsed Nd:YAG laser remelting processing. It is found that the crystallization in the heat-affected zone for $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy with low glass forming ability is more severe than that for $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy. There are only small number of micron-scale spherical grains sparsely formed in heat-affected zone, even $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy is laser remelted repeatedly by four times. However, the heat-affected zone is almost fully covered with the spherical grains when $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy is laser remelted once. When $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy is laser remelted by four times, the size of spherical grains increase obviously, and there exhibits a radial dendritic growth in the spherical grain. Crystallization in the heat-affected zone for bulk metallic glasses during pulsed Nd:YAG laser remelting mainly depends on the glass forming ability of the alloy, and the high glass-forming ability is in favor of keeping the heat-affected zone under amorphous state.

Key words laser technique; metallic glass; laser remelting; heat-affected zone; crystallization

收稿日期: 2010-03-22; 收到修改稿日期: 2010-04-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50971102)、新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0879)、西北工业大学基础研究基金 (NPU-FFR-JC200808)、凝固技术国家重点实验室 (西北工业大学) 自主研究课题 (16-TZ-2007, 39-QZ-2009)、高等学校学科创新引智计划 (08040)、中国博士后科学基金 (20090461312) 和凝固技术国家重点实验室博士后基金 (05-BZ-2010) 资助课题。

作者简介: 刘伟伟 (1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光重熔非晶合金过程中热影响区晶化方面的研究。

E-mail: weiweiz@163.com

导师简介: 林 鑫 (1973—), 男, 教授, 主要从事激光立体成形及修复再制造方面的研究。E-mail: xlin@nwpu.edu.cn (通信联系人)

1 引 言

锆基块体非晶合金是迄今为止不含贵金属、玻璃形成能力最强的合金系^[1],由于具有较高的综合机械性能,是潜在的下一代重要工程材料,因此近年来一直是世界各国学者的研究热点。激光技术已广泛应用于金属材料加工及制造^[2~5],基于激光能量密度集中,同时激光加工过程中熔池中材料的冷却速率具有比水冷铜模冷速快得多的优势^[6],激光加工技术已开始应用于制备非晶,包括激光熔覆制备非晶涂层以提高材料表面耐蚀性及激光焊连接非晶。T. M. Yue等^[7]在镁合金表面采用同步送粉方式激光熔覆制备 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 非晶涂层约 1.1 mm,并实现了较好的冶金结合。B. Li等^[8]通过激光焊方法成功连接块体非晶 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 。但是,要实现块体非晶的激光成形制备,如非晶的激光焊接或非晶的多层熔覆沉积,高能量密度在激光扫描时,紧邻熔池区域的热影响区非晶在快速加热和冷却过程中的晶化问题就成为制约激光加工技术制备完整块体非晶的瓶颈所在。为减轻甚至避免激光加工技术制备非晶过程中反复的热循环对已制备非晶层的晶化影响,明晰激光加工过程中影响热影响区晶化行为的关键因素显得尤为必要。目前,关于合金的热稳定性和玻璃形成能力对非晶晶化的影响说法不一。摩擦焊焊接非晶时,通常认为热稳定性是决定非晶合金是否晶化的关键因素^[9],而对非晶制备过程中发生的晶化则认为与合金的玻璃形成能力有关^[10]。为此,本文选取热稳定性强的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ (Zr65) 非晶合金及玻璃形成能力强的 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ (Zr55) 非晶合金为基材,对比研究合金的热稳定性和玻璃形成能力对激光重熔热影响区晶化的影响。

2 实验材料及方法

实验所用 Zr65, Zr55 非晶合金采用高纯锆(锆的质量分数为 0.9995)、高纯铝(铝的质量分数为 0.9999)、高纯镍(镍的质量分数为 0.9999)和高纯铜(铜的质量分数为 0.99999)为原料配制,用非自耗真空电弧炉熔炼合金,熔炼气氛为高纯氩气(氩的质量分数为 0.99999)。先熔钛以耗尽残留氧气,再熔合金锭,反复熔炼 4 次以保证合金成分均匀。采用水冷铜模吸铸法利用差压制得尺寸为 $70\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的板状合金。采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射)对板状合金截面进行 X 射线衍射

(XRD),结果如图 1 所示。两种合金均呈现典型的非晶衍射峰,没有出现晶态峰。使用 Struers secotom-10 精密切割机,采用金刚石砂轮片将板状非晶合金切成 $13\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 小试样以备激光重熔实验。激光重熔实验采用 300 W 固体 Nd:YAG 脉冲激光器在 LFR-M1 型激光立体成形装备上进行,熔池采用侧吹氩气保护,具体工艺参数如表 1 所示。经激光重熔不同次数(1 次,4 次)的试样截面经切割、抛光、腐蚀后(腐蚀液配比为 50 mL HNO₃, 50 mL H₂O 和 3 mL HF),用 Olympus 金相显微镜和 Tescan VEGA 扫描电镜(SEM)观察横截面显微组织。利用 NETZSCH STA 449C 型差式扫描量热法(DSC)热分析仪分析非晶的特征参数,升降温速度为 20 K/min。

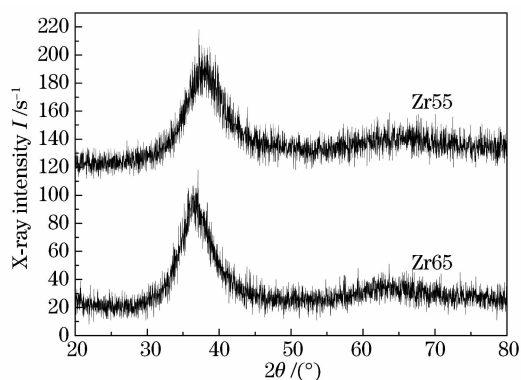


图 1 Zr55 和 Zr65 合金的 XRD 曲线

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) pattern of Zr55 and Zr65 alloys

表 1 实验工艺参数

Table 1 Parameters of laser remelting bulk metallic glass

Parameters	Value
Energy per spot Q / J	65
Scanning velocity V / (mm/s)	1
Frequency f / Hz	2
Pulse duration t / ms	3
Diameter D / mm	1.5

3 实验结果

图 2 为激光重熔 Zr55, Zr65 非晶合金不同次数后横截面光学显微组织。试样横截面均由熔凝区、热影响区和基材 3 部分组成,如图 2(b)所示。激光表面重熔时,由于熔化层薄,温度梯度大,因此熔凝区的冷却速度大,将液态原子状态冻结而保持非晶结构。热影响区非晶由于冷却速度慢发生晶化,有球状晶粒析出。图 2(a), (b) 分别为激光重熔 Zr55 非晶合金 1 次和 4 次的显微组织。激光重熔 1 次

时,热影响区仅有零星分布、小于 $10\ \mu\text{m}$ 尺寸的球状晶粒析出。激光重熔 4 次时,晶粒略有长大,晶粒数目增加不明显,晶粒周围区域仍保持非晶态,如图 2 (b)所示。图 2(c),(d)为激光重熔 Zr65 非晶合金的金相组织。激光重熔 Zr65 非晶 1 次后,热影响区布满晶粒。随着重熔次数的增加,发生晶化的热影响区范围变宽,晶粒长大到互相接触,因碰撞晶界变得模糊不清,如图 2(d)所示。对比 Zr55 非晶合金和 Zr65 非晶合金的热影响区晶化情况,重熔 Zr65 非晶合金 1 次的晶化比重熔 Zr55 非晶合金 4 次的晶化还要严重。图 3 为 Zr55 及 Zr65 非晶合金激光

重熔后的扫描电镜组织。经激光重熔 4 次后,Zr65 非晶合金晶化后晶粒尺寸略大于相应 Zr55 非晶合金的晶化晶粒,且在 Zr65 非晶合金热影响区的球状晶粒内部,呈现树枝晶放射生长。有意思的是,尽管实验中采用吹氩气保护表面,但是,由于 Zr 熔体在高温下的高活性,当保护不足时熔池表面会发生局部氧化,并在熔化区高温梯度所导致的熔体对流作用下,将表面氧化物卷入熔池,并在激光重熔快速凝固下将氧化物在熔池中的对流形貌“冻结”,保留到室温。图 2(b)~(d)给出的是熔池存在局部氧化时的横截面照片。在脉冲激光重熔的熔池高冷速

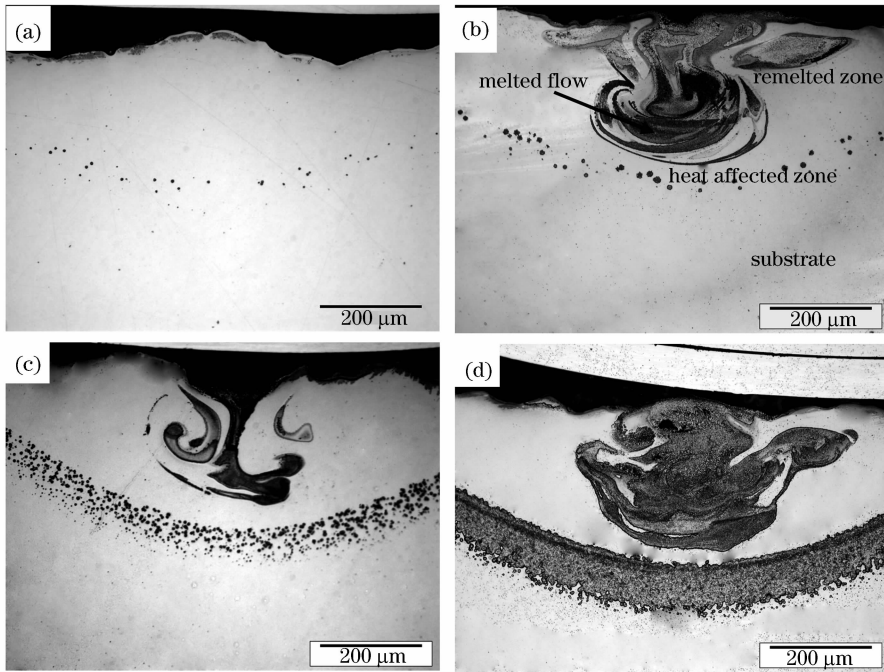


图 2 激光重熔锆基非晶不同次数后的光学金相组织。(a) Zr55 激光重熔 1 次, (b) Zr55 激光重熔 4 次,(c) Zr65 激光重熔 1 次,(d) Zr65 激光重熔 4 次

Fig. 2 Optical morphologies of laser remelting Zr based bulk metallic glasses. (a) Zr55 after laser remelting once, (b) Zr55 after laser remelting four times, (c) Zr65 after laser remelting once, (d) Zr65 after laser remelting four times

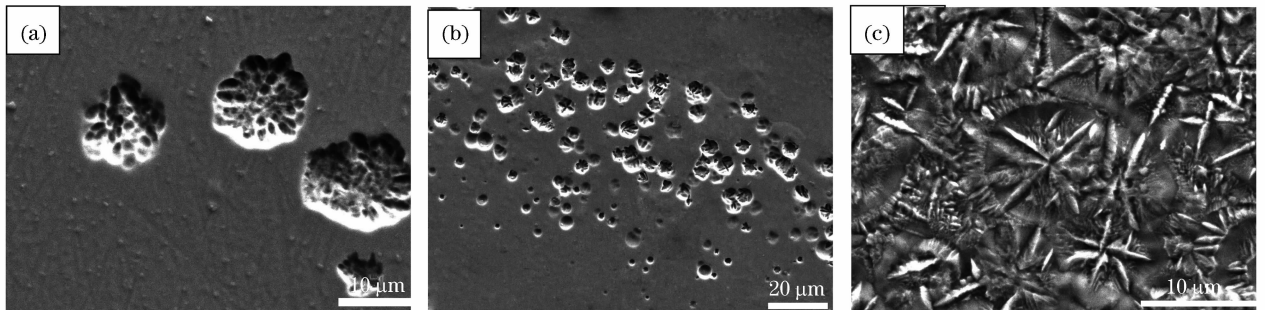


图 3 Zr55 及 Zr65 经激光重熔后热影响区的 SEM 晶化形貌

(a) Zr55 激光重熔 1 次,(b) Zr65 激光重熔 1 次,(c) Zr65 激光重熔 4 次

Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) images of Zr55 and Zr65 in heat-affected zone after laser remelting several times

(a) Zr55 after laser remelting once, (b) Zr65 after laser remelting once, (c) Zr65 after laser remelting four times

下,熔池内的对流无法使熔池内达到均匀混合,这也可能与 Zr 基非晶合金熔体的高粘性有关。此外,由于氧化物距离热影响区有段距离,对热影响区晶化几乎没有影响。

4 结果分析和讨论

4.1 Zr55 与 Zr65 非晶合金比较

图 4 为 Zr55 及 Zr65 非晶合金的 DSC 曲线,两者均有明显的玻璃转变点 T_g ,随后是较宽的晶化前过冷液相区 ΔT ,然后是晶化放热峰。在连续加热过程中,Zr55 和 Zr65 的晶化分两阶段完成。两非晶合金的热力学参数值如表 2 所示。非晶合金的玻璃形成能力的定义是其在冷却凝固过程中抵抗晶化的能力。热稳定性是指合金获得非晶态结构后再重新加热到高于玻璃转变点后发生晶化的趋势,通常由晶化前过冷液相区 $\Delta T(T_x - T_g)$ 的宽度来表征^[11]。表 2 中对于表征玻璃形成能力的热力学参数 T_{rg} ^[12](约化玻璃转变温度: T_g/T_m)和 γ ^[13] $[T_x/(T_1 + T_g)]$ 值,Zr55 非晶合金均大于 Zr65 的,表明 Zr55 非晶合金较 Zr65 玻璃形成能力强。而对比两者过冷液相区宽度可以看到,Zr65 非晶合金热稳定性好,与文献^[14]报道吻合很好。

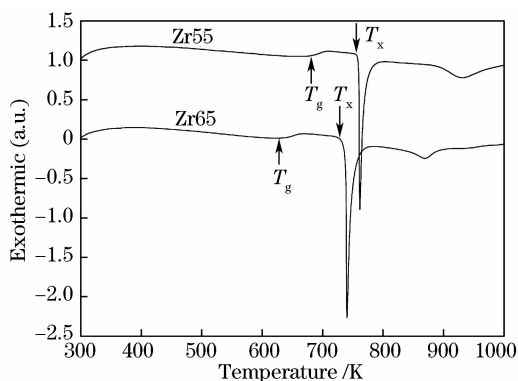


图 4 Zr55 及 Zr65 的 DSC 曲线(加热速率为 20 K/min)

Fig. 4 DSC curves of metallic glasses Zr55 and Zr65 (heating rate is 20 K/min)

表 2 Zr65 和 Zr55 DSC 曲线相关热力学参数

Table 2 Thermal related parameters in DSC curves of Zr55 and Zr65

Alloy	T_g /K	T_x /K	ΔT /K	T_m /K	T_{rg}	γ
Zr65	643.0	729.5	86.5	1102.8	0.58	0.40
Zr55	681.1	755.7	74.6	1104.1	0.62	0.42

从热力学的角度,只要能抑制晶化相析出,过冷液相就可以冻结为非晶。热力学参数 $\Delta G_{L \rightarrow S}$ (过冷液相和晶化相之间的吉布斯自由能差)可很好地衡量玻璃形成能力, $\Delta G_{L \rightarrow S}$ 越小,相应的非晶玻璃形成

能力越强。Zr55 非晶合金的 $\Delta G_{L \rightarrow S}$ 计算采用^[14]

$$\Delta G_{L \rightarrow S} = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} - \frac{\gamma \Delta H_f}{T_m} \left[(T_m - T) - T \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right], \quad (1)$$

式中 ΔH_f 为熔化焓, T 为过冷熔体的温度, γ 为比例系数,通常取 0.8。

通过对 Zr55 非晶合金的熔化吸热峰进行时间积分,可得 Zr55 非晶合金的熔化焓 $\Delta H_f = 6.78$ kJ/mol,如图 5(a)所示。 $T = 0.8T_m$ 时, $\Delta G_{L \rightarrow S} = 1.23$ kJ/mol。Zr65 非晶合金不同的熔化峰存在较多重叠,进行时间积分计算熔化焓值时可靠性较低,所以采用文献^[15]中 Zr65 非晶合金 $\Delta G_{L \rightarrow S} = 2.0$ kJ/mol。Zr55 过冷熔体和晶化相之间的 $\Delta G_{L \rightarrow S}$ 小,证实 Zr55 比 Zr65 具有更强的玻璃形成能力。

从图 5 所示的 Zr55 和 Zr65 非晶合金熔化、凝固过程的 DSC 曲线可知,Zr55 熔化过程只有 1 个熔化吸热峰,而 Zr65 有 3 个明显的吸热峰。对 Zr55 而言,意味着化合物的熔化几乎同时完成,因此 Zr55 接近共晶成分,Zr65 完全偏离共晶成分。由于通常具有很好的玻璃形成能力的合金成分一般位于共晶点或共晶点附近^[16],这进一步说明了 Zr55

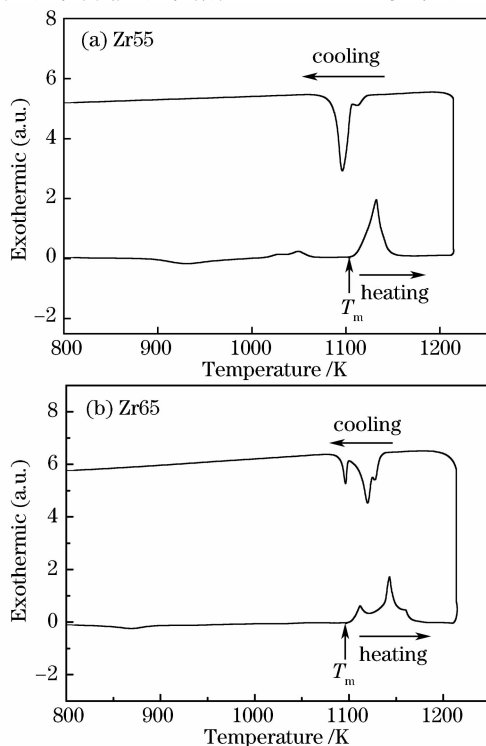


图 5 Zr65 及 Zr55 的熔化和冷却曲线

Fig. 5 Melting and solidification curves of metallic glasses Zr55 and Zr65

非晶合金的玻璃形成能力强。

4.2 激光热影响区晶化与玻璃形成能力的关系

从 4.1 节的 DSC 分析可知, 相比 Zr65 非晶合金, Zr55 非晶合金的玻璃形成能力强而热稳定性较弱, 同时, 在激光重熔实验中可以看到同样的工艺条件下 Zr65 非晶合金热影响区的晶化情况比 Zr55 严重, 因此可以推断, 激光重熔热影响区的非晶晶化问题与该合金的玻璃形成能力密切相关。玻璃形成能力越高, 越有利于保持热影响区的非晶状态。Zr-Ni-Cu-Ni 块体非晶合金在连续升温过程中的晶化行为具有动力学效应。随着升温速度的加快, 特征温度 T_g , T_x , T_p 均向高温区移动^[17]。如果升温速度足够快, 将有可能避开晶化起始 C 曲线直接进入稳定的液态, 如图 6 时间-温度-相变示意图所示。Jan Schroers 等^[18] 实验证实在加热锆基非晶 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ 加热速度大于 200 K/s 时, 可安全进入液相, 无晶化发生。在激光重熔过程中升温速度很高^[8], 所以非晶合金热影响区完全有可能在升温过程中避免晶化, 热影响区的晶化主要是在冷却过程中产生的, 也就是说热影响区的晶化与通常的铜模吸铸非晶时的晶化过程具有一定的相似性。实际上, Xing 等^[10] 在铜模吸铸楔形 $Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti_4$ 非晶合金棒中也发现晶化晶粒呈球状。其晶化形貌与本文所观察的热影响区非晶晶化形貌基本相近。他们同时发现楔形非晶棒中的晶化行为与表征玻璃形成能力的临界冷却速度有关。这进一步证实了激光重熔热影响区的非晶晶化问题应该是主要取决于热影响区冷却过程中该合金的玻璃形成能力。需要指出的是, 非晶晶化主要在玻璃转变温度和熔点之前的温度区间进行, 且存在晶化较快的区间。由于 Zr55 和 Zr65 的熔点差别不大, 但 Zr55 非晶合金的 T_g 和 T_x 较高, 因此, Zr55 非晶合金发生较

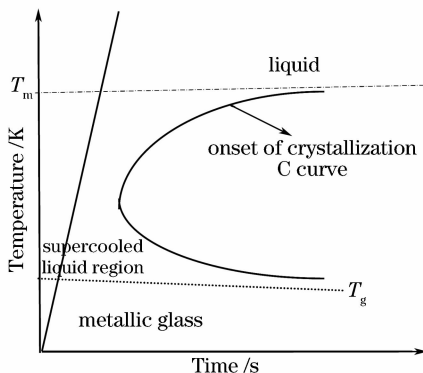


图 6 时间-温度-相变示意图

Fig. 6 Sketch map of time-temperature-transformation

快晶化的温度区间相应的较 Zr65 非晶合金窄。这样, 对激光重熔热影响区而言, Zr55 非晶合金在升降温时将较快通过晶化较快的温度区间, 也可能使 Zr55 非晶合金在激光重熔时热影响区的晶化程度降低。

5 结 论

1) 激光重熔 Zr65 和 Zr55 非晶合金, 热影响区晶化差异大。Zr65 非晶合金 1 次重熔的晶化比 Zr55 4 次重熔的晶化要严重。Zr55 非晶合金经激光重熔 4 次后热影响区仅有稀疏的球状晶粒析出; Zr65 非晶合金经激光重熔 1 次扫描后, 热影响区布满球状晶粒, 随着重熔次数的增加, 晶粒长大, 并互相接触碰撞, 晶界变得模糊, 在球状晶粒内部呈现树枝状放射生长。

2) 较非晶合金热稳定性的影响, 激光重熔非晶热影响区的晶化与该合金的玻璃形成能力密切相关。玻璃形成能力越高, 越有利于保持热影响。

参 考 文 献

- 1 Y. Zhang, D. Q. Zhao, M. X. Pan *et al.*. Glass forming properties of Zr-based bulk metallic alloys [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2003, **315**(1-2):206~210
- 2 Zhong Minlin, Liu Wenjin. Leading areas and hot topics on global laser materials processing research [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1653~1659
钟敏霖, 刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(11):1653~1659
- 3 Wang Huaming, Zhang Shuquan, Wang Xiangming. Progress and challenges of laser direct manufacturing of large titanium structural components [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12):3204~3209
王华明, 张述泉, 王向明. 大型钛合金结构件激光直接制造的进展与挑战 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(12):3204~3209
- 4 Shizhou Xiao, Andreas Ostendorf. Laser processing in solar cell production [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12):3116~3124
- 5 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Research development of nanostructured coatings prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1698~1709
王东生, 田宗军, 沈理达 等. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(11):1698~1709
- 6 Hang Junsheng, Yang Yuanzheng, Tao Pingjun *et al.*. Laser remelting bulk metallic glass $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2007, **27**(6):411~412
黄钧声, 杨元政, 陶平均 等. 块状非晶合金 $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ 的激光熔凝研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2007, **27**(6):411~412
- 7 T. M. Yue, Y. P. Su, H. O. Yang. Laser cladding of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium [J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(1):209~212
- 8 B. Li, Z. Y. Li, J. G. Xiong *et al.*. Laser welding of $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ bulk glassy alloy [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2006, **413**(1-2):118~121
- 9 Tan Zuoxiang, Wang Xiaojing, Zhang Haifeng *et al.*. Friction welding of bulk glass with composition $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, **45**(5):620~624

- 覃作祥,王小京,张海峰等. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块体金属玻璃的摩擦焊接[J]. 金属学报, 2009, **45**(5):620~624
- 10 W. Xing, J. Shen, L. Y. Zhang *et al.*. Investigation of precipitation phases in as-cast wedge ingot of bulk amorphous $Zr_{56.6}Cu_{17.3}Ni_{12.5}Al_{9.6}Ti_4$ alloy [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2009, **481**(1-2):531~538
- 11 Hen Lin, Sun Jun. Effect of oxygen on the thermal stability of Zr-Cu-Ni-Al-Ti bulk amorphous alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, **42**(2):134~138
- 贺林,孙军. 氧对 Zr-Cu-Ni-Al-Ti 块体非晶合金热稳定性的影响[J]. 金属学报, 2006, **42**(2):134~138
- 12 L. Q. Xing, P. Ochin. Investigation of the effects of Al and Ti on the glass forming ability of Zr-Cu-Al and Zr-Ti-Al-Cu-Ni alloys through their solidification characteristics [J]. *Acta Materialia*, 1997, **45**(9):3765~3774
- 13 Michael Miller, Peter Liaw. Bulk Metallic Glasses: An Overview [M]. New York: Springer, 2008. Chapter 4
- 14 J. Shen, J. Zou, L. Ye *et al.*. Glass-forming ability and thermal stability of a new bulk metallic glass in the quaternary Zr-Cu-Ni-Al system [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**(30-32):2519~2523
- 15 G. J. Fan, J. F. Löffler, R. K. Wunderlich *et al.*. Thermodynamics, enthalpy relaxation and fragility of the bulk metallic glass-forming liquid $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ [J]. *Acta Materialia*, 2004, **52**(3):667~674
- 16 B. Yang, Y. Du, Y. Liu. Recent progress in criteria for glass forming ability [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**(1):78~84
- 17 Yang Gaolin, Lin Xin, Liu Weiwei *et al.*. The effect of heating rates on crystallization of bulk metallic glass [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2009, **29**(3):203~206
- 杨高林,林鑫,刘伟伟等. 升温速度对 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 块体非晶合金晶化的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2009, **29**(3):203~206
- 18 Jan Schroers, Andreas Masuhr, William L. Johnson. Pronounced asymmetry in the crystallization behavior during constant heating and cooling of a bulk metallic glass-forming liquid [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(17):11855~11858